

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 157**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 51/02</b>	(2006.01)	<b>C07C 59/195</b>	(2006.01)
<b>C07C 53/122</b>	(2006.01)	<b>C07C 59/265</b>	(2006.01)
<b>C07C 55/10</b>	(2006.01)	<b>C07C 61/20</b>	(2006.01)
<b>C07C 55/14</b>	(2006.01)		
<b>C07C 57/04</b>	(2006.01)		
<b>C07C 57/13</b>	(2006.01)		
<b>C07C 57/145</b>	(2006.01)		
<b>C07C 57/15</b>	(2006.01)		
<b>C07C 59/01</b>	(2006.01)		
<b>C07C 59/08</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2013 PCT/EP2013/052525**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117687**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2013 E 13705419 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2812304**

54 Título: **Acidificación de carboxilato**

30 Prioridad:

**08.02.2012 EP 12154534**  
**08.02.2012 US 201261596279 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.07.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CERDÀ BARÓ, AGUSTÍN;**  
**VAN BREUGEL, JAN;**  
**GROOT, WILLEM JACOB;**  
**DE HAAN, ANDRÉ BANIER y**  
**JANSEN, PETER PAUL**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 675 157 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

## Acidificación de carboxilato

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de un ácido carboxílico mediante la acidificación de una alimentación líquida que comprende carboxilato de magnesio con un ácido.

5 Los ácidos carboxílicos, tales como el ácido láctico y el ácido succínico, pueden fabricarse a través de la fermentación de una fuente de carbono, tal como los hidratos de carbono o el glicerol, mediante microorganismos. En un procedimiento de fermentación de este tipo, una fuente de hidratos de carbono normalmente se fermenta por medio de un microorganismo para formar un ácido carboxílico. El líquido en el que se fermenta la fuente de hidratos de carbono se denomina caldo de fermentación o medio de fermentación.

10 La formación de ácido carboxílico durante la fermentación dará como resultado una disminución del pH del caldo de fermentación. Puesto que una disminución en el pH de este tipo puede dañar el proceso metabólico del microorganismo, es una práctica común añadir un agente neutralizante, es decir, una base, en el medio de fermentación con el fin de neutralizar el pH o de mantener un valor de pH óptimo para el microorganismo. Como resultado, el ácido carboxílico producido en el medio de fermentación normalmente está presente en forma de una sal de carboxilato. Aunque existen microorganismos que en cierta medida son resistentes a ambientes ácidos, de manera que la fermentación puede realizarse a un pH bajo (por ejemplo, a un pH de 3), incluso en estos procesos al menos una parte del ácido carboxílico se obtiene en forma de una sal de carboxilato

15 Para recuperar el ácido carboxílico del caldo de fermentación después de la fermentación, se requiere un procesamiento corriente abajo. En dicho procesamiento, es necesario convertir la sal de carboxilato del caldo de fermentación en ácido carboxílico. Esto puede conseguirse haciendo reaccionar la sal de carboxilato con un ácido, dando como resultado ácido carboxílico y una sal. La acidulación de sales de carboxilato puede realizarse con diversos ácidos, tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico (también denominado, a veces, solución acuosa de cloruro de hidrógeno).

20 El documento WO00/17378 describe un procedimiento para la fabricación de ácido láctico, en el que se fabrica una solución de lactato de magnesio a través de un procedimiento de fermentación. La solución se acidifica con una solución de cloruro de hidrógeno, para formar una solución que comprende ácido láctico y cloruro de magnesio. Esta solución se somete a una etapa de concentración, el ácido láctico se retira de la solución por extracción y la solución de cloruro de magnesio resultante se somete a una etapa de descomposición térmica, generando óxido de magnesio sólido y una corriente gaseosa que comprende HCl y agua. La corriente gaseosa que comprende HCl y agua se absorbe posteriormente en agua, para formar una solución acuosa de HCl de aproximadamente el 20 % en peso, que se recicla a la etapa de acidificación. El óxido de magnesio puede proporcionarse a la etapa de fermentación.

25 Aunque el procedimiento del documento WO00/17378 es atractivo en teoría porque permite el reciclaje de los compuestos de cloruro de magnesio, tiene un número de desventajas para la operación comercial. Una desventaja muy importante es que la concentración de HCl en la solución acuosa siempre será relativamente baja. Cuando se absorbe cloruro de hidrógeno gaseoso en agua, la solución de HCl resultante será un azeótropo (azeótropo de agua/HCl). Como resultado, la concentración de HCl obtenida en dicha solución acuosa de HCl no puede ser mayor que la concentración de HCl del azeótropo de HCl y agua, que es de aproximadamente el 20 % en peso a temperatura ambiente. Como sabe el experto, el azeótropo de HCl y agua depende de la temperatura. El azeótropo de HCl y agua comprende HCl al 21,8 % en peso a 81 °C, HCl al 20,2 % en peso a 109 °C y HCl al 19,7 % en peso a 116 °C. Con esto, a menos que se tomen medidas adicionales tales como destilación azeotrópica o extractiva, la concentración de la solución de HCl se limita a aproximadamente el 20 % en peso. Dichas medidas adicionales requerirían tanto equipo caro como una cantidad significativa de energía y, por tanto, no son deseables.

35 El límite superior de la concentración de HCl del 20 % en peso significa que, en una reacción de acidificación de una solución de carboxilato de magnesio por cada gramo de HCl eficaz, se añaden 4 gramos de agua al sistema. La presencia de cantidades tan grandes de agua es desventajosa por un número de razones. En primer lugar, conduce a una baja concentración de ácido, que dificulta la recuperación del ácido, con lo que disminuye el rendimiento de ácido. Además, la solución de cloruro de magnesio restante también tiene una concentración relativamente baja, lo que significa que cuando esta solución se proporciona a una etapa de descomposición térmica, debe evaporarse una gran cantidad de agua, ya sea en la propia etapa de descomposición térmica o en una etapa de concentración anterior. Adicionalmente, un mayor volumen de agua en la etapa de extracción del documento WO00/17378 conduce a que una mayor cantidad de agente extractor orgánico termine en la fase acuosa, lo que es indeseable a la vista de la siguiente etapa de descomposición térmica y en vista de pérdidas de agente extractor.

40 Por tanto, existe la necesidad de un procedimiento que muestre el reciclaje ventajoso de cloruro de magnesio del procedimiento del documento WO00/17378, sin sufrir las desventajas del mismo. La presente invención proporciona un procedimiento de este tipo.

55 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un ácido carboxílico mediante acidificación de una alimentación líquida que comprende una sal de carboxilato, procedimiento que comprende las etapas de

- proporcionar una alimentación líquida que comprende carboxilato de magnesio; teniendo la alimentación líquida una temperatura de 60-120 °C;
- proporcionar una alimentación de gas que comprende cloruro de hidrógeno gaseoso sometiendo un líquido acuoso que comprende cloruro de magnesio a una etapa de descomposición térmica en la que el líquido acuoso que comprende cloruro de magnesio se somete a una temperatura de al menos 300 °C, descomponiendo de este modo cloruro de magnesio en óxido de magnesio y cloruro de hidrógeno, obteniéndose por tanto un sólido que comprende óxido de magnesio y un gas que comprende cloruro de hidrógeno gaseoso, la alimentación de gas que tiene una relación de peso de cloruro de hidrógeno a agua de entre 1:10 y 1:4; y
- acidificar el carboxilato a ácido carboxílico poniendo la alimentación líquida en contacto con la alimentación de gas, formando de este modo un efluente líquido que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio,

comprendiendo el procedimiento adicionalmente una etapa de separación, en la que el ácido carboxílico y la sal de cloruro presentes en el efluente líquido se separan entre sí, obteniendo de este modo una corriente de producto de ácido carboxílico y una solución o suspensión de cloruro de magnesio, en la que la solución o suspensión de cloruro de magnesio se proporciona en forma de un líquido que comprende cloruro de magnesio a la etapa de descomposición térmica.

En este procedimiento, la combinación de una etapa de descomposición térmica y la provisión de una corriente gaseosa que comprende HCl gaseoso a una alimentación líquida que comprende carboxilato de magnesio hace que sea un procedimiento eficiente en cuanto al uso de aparatos y recursos, y que permite la adición de ácido limitando al mismo tiempo la dilución del líquido que comprende carboxilato de magnesio. Ventajas adicionales de la presente invención y realizaciones específicas de la misma quedarán claras a partir de la memoria descriptiva adicional.

Se observa que el documento CN101748161 describe un procedimiento que comprende las etapas de realizar una fermentación anaeróbica para producir ácido succínico y añadir un neutralizante alcalino, que puede ser Mg(OH)<sub>2</sub>. Se forma succinato de magnesio y reacciona con HCl y "agua amoniacal" para formar ácido succínico, Mg(OH)<sub>2</sub> y cloruro de amonio.

Los documentos WO2013/02510 y WO2013/093028, que se califican ambos como técnica anterior no publicada previamente, describen el uso de HCl gaseoso en la acidificación de soluciones de carboxilato, en la que el HCl puede derivar de una etapa de descomposición térmica. Estas referencias no describen el procedimiento específico de la presente invención.

Sorprendentemente se ha descubierto que mediante la realización de la acidificación usando HCl gaseoso derivado de la etapa de descomposición térmica, una cantidad incrementada de HCl es adsorbida por la alimentación líquida que comprende carboxilato de magnesio con respecto a lo que ocurriría con una cantidad equivalente de agua. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la cantidad de HCl que puede ser absorbida por la alimentación líquida aumenta por la reacción de HCl con la sal de carboxilato. Por tanto, el procedimiento de la invención rompe eficazmente el azeótropo de agua/HCl sin equipo caro o sin gastar energía significativa. Al poner la alimentación líquida en contacto con la alimentación de gas, el cloruro de hidrógeno gaseoso será absorbido por la alimentación de líquido, aunque la adición de grandes cantidades de agua puede prevenirse, dando como resultado una disminución en la dilución de la solución acidificada. En particular, la cantidad de agua añadida durante la acidificación se reduce en comparación con el uso de una alimentación acuosa de HCl. Puesto que se obtiene un efluente líquido menos diluido, será necesario evaporar una cantidad menor de agua para obtener una concentración de ácido carboxílico adecuadamente alta, dando como resultado costes reducidos para la evaporación. Además, pueden realizarse etapas de purificación posteriores de manera mucho más eficiente y en equipos mucho más pequeños cuando hay menos agua presente. Además, la solución de cloruro de magnesio que se genera también tiene una concentración mayor, haciendo el procesamiento de la misma más eficiente.

De hecho, que el procedimiento de acuerdo con la invención funcione realmente es en sí mismo sorprendente, porque las corrientes gaseosas derivadas de la descomposición térmica de cloruro de magnesio generalmente contienen en sí mismas agua gaseosa, que se origina, por ejemplo, a partir de la solución proporcionada a la etapa de descomposición térmica. Por tanto, se esperaría que cuando la corriente gaseosa que comprende HCl gaseoso y agua se proporciona a la alimentación líquida que comprende carboxilato de magnesio, tanto el ácido como el agua presente en la corriente gaseosa se absorberían en la alimentación líquida, conduciendo a una dilución sustancial. Sin embargo, debido a la adsorción selectiva de HCl descrita anteriormente, la cantidad de agua absorbida en el sistema es inferior a la esperada. Por tanto, en comparación con el procedimiento descrito en el documento WO00/17378 donde la corriente gaseosa se absorbe en agua, que posteriormente se proporciona a la etapa de acidificación, el procedimiento de acuerdo con la invención muestra una reducción inesperada en la cantidad de agua proporcionada a la reacción de acidificación. Adicionalmente, como es evidente para el experto, el procedimiento de acuerdo con la invención hace uso de menos aparatos, lo que reduce los costes asociados.

Se observa que el documento CN101748161 desvela un procedimiento que comprende las etapas de realizar una fermentación anaeróbica para producir ácido succínico y añadir un neutralizante alcalino seleccionado entre NH<sub>4</sub>OH, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> y MgCO<sub>3</sub>. Cuando se usa Mg(OH)<sub>2</sub> o MgCO<sub>3</sub>, la acidificación puede tener lugar con HCl gaseoso y la adición de agua amoniacal, dando como resultado la formación de ácido succínico, Mg(OH)<sub>2</sub> y cloruro de amonio, el último de los cuales se usa como fertilizante.

El procedimiento de acuerdo con la invención comienza con la provisión de una alimentación líquida que comprende carboxilato de magnesio. El término "carboxilato" como se usa en el presente documento se refiere a la base conjugada de un ácido carboxílico, que generalmente puede representarse mediante la fórmula  $\text{RCOO}^-$ . La expresión "ácido carboxílico correspondiente con el carboxilato" se refiere al ácido carboxílico que puede obtenerse acidificando el carboxilato. Por tanto, también puede denominarse carboxilato acidificado. El ácido carboxílico correspondiente con el carboxilato puede representarse generalmente por la fórmula  $\text{RCOOH}$ .

La alimentación líquida puede ser una solución acuosa o una suspensión acuosa (por ejemplo, una lechada). La presencia de materia sólida en la alimentación acuosa es posible en cierta medida, dependiendo del equipo utilizado y de la capacidad de bombeo del líquido alimentado (es decir, la materia sólida no debe impedir que la alimentación líquida se bombee a la unidad de absorción), como sabe el experto. Son ejemplos de materia sólida que puede estar presente en una suspensión de este tipo ácido carboxílico en forma sólida y/o carboxilato de magnesio en forma sólida. Por razones de procesabilidad, se prefiere que la alimentación líquida sea una solución acuosa.

La concentración de carboxilato de magnesio en la alimentación líquida no es crucial y normalmente es de 50-750 g/l. En caso de que la alimentación líquida se origine a partir de un procedimiento de fermentación, no se prefiere una concentración inferior a 50 g/l. Valores superiores a 750 g/l pueden ser indeseables, porque la alimentación líquida puede en el presente documento volverse demasiado viscosa y/o contener demasiada materia sólida para ser suficientemente bombeable. La alimentación líquida puede, además del carboxilato de magnesio, comprender también ciertas cantidades de ácido carboxílico, por ejemplo, porque se origina a partir de una etapa de fermentación realizada a pH bajo.

La alimentación líquida comprende carboxilato de magnesio. El carboxilato es preferentemente un mono, di o tricarboxilato que comprende al menos de 2 a 8 átomos de carbono (carboxilatos C2-C8) pero la presente invención también es adecuada para los carboxilatos más largos con más de 8 átomos de carbono. Los carboxilatos C2-C8 pueden seleccionarse entre el grupo que consiste en lactato, succinato, propionato, 3-hidroxipropionato, hidroxibutirato, citrato, fumarato, itaconato, adipato, acrilato, levulinato, maleato, tereftalato y 2,5furandicarboxilato. Preferentemente, el ácido carboxílico se selecciona entre el grupo que consiste en lactato, succinato, 2,5-furandicarboxilato, propionato y 3-hidroxipropionato. En particular, se han obtenido buenos resultados mediante el uso de lactato y succinato. Los carboxilatos de magnesio superiores que también pueden acidularse muy bien con el procedimiento de acuerdo con la presente invención pueden ser, por ejemplo, las sales de magnesio de un ácido graso (acilato graso) y/o las sales de magnesio de un mono y/o dilactilato (un éster de lactilato de un ácido graso). Dichas sales de ácidos grasos de magnesio y sales de lactilato pueden seleccionarse entre la sal de magnesio de un ácido graso o éster de lactilato de ácido caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico y oleico y/o mezclas de los mismos.

Dependiendo de la solubilidad del cloruro de magnesio y del ácido carboxílico formado después de la acidulación, el cloruro de magnesio puede precipitar en el dispositivo o unidad de absorción antes que el ácido carboxílico. El cloruro de magnesio puede disolverse preferentemente de nuevo antes de que se alimente al reactor de termohidrólisis. Por razones de procesabilidad, se prefiere que la alimentación líquida sea una solución acuosa.

Si el carboxilato se elige de manera que su ácido carboxílico correspondiente tenga una solubilidad inferior a la solubilidad del cloruro de magnesio, en particular, una solubilidad inferior a 60 g/100 g de agua a 20 °C (más en particular inferior a 30 g/100 g de agua, aún más en particular inferior a 15 g/100 g de agua) el ácido carboxílico puede precipitar antes que el cloruro de magnesio. Después, la solución de cloruro de magnesio puede separarse del ácido carboxílico precipitado y, si se desea, alimentarse directamente al reactor de termohidrólisis. El término "solubilidad" como se usa en el presente documento anteriormente se refiere a la cantidad de peso máximo de un compuesto que puede disolverse en una cierta cantidad de agua a 20 °C.

La alimentación de gas que comprende cloruro de hidrógeno gaseoso deriva de una etapa de descomposición térmica en la que un líquido acuoso que comprende cloruro de magnesio se somete a una temperatura de al menos 300 °C, descomponiendo de este modo cloruro de magnesio en óxido de magnesio y cloruro de hidrógeno, obteniendo por tanto un sólido que contiene magnesio óxido y un gas que comprende cloruro de hidrógeno gaseoso. La alimentación de gas proporcionada a la reacción de acidificación generalmente comprende al menos el 1 % en peso, preferentemente al menos el 2 % en peso, más preferentemente al menos el 5 % en peso de cloruro de hidrógeno, basándose en el peso total del gas. Una concentración de menos del 1 % en peso generalmente no es deseable, porque dicha concentración requiere el uso de tuberías de gas muy grandes para alimentar la alimentación de gas a la alimentación líquida con el fin de mantener una acidificación eficiente. Aunque generalmente son deseables altas concentraciones de cloruro de hidrógeno en la alimentación de gas, la alimentación de gas comprenderá en la práctica el 20 % en peso o menos de cloruro de hidrógeno. Una concentración adecuada de HCl en la alimentación de gas es del 7-12 % en peso. La concentración de HCl de un gas obtenido en la termohidrólisis de cloruro de magnesio normalmente cae dentro de este intervalo, aunque son posibles etapas de concentración o dilución si por alguna razón se deseara trabajar con concentraciones de HCl más altas o más bajas.

Dependiendo de la composición adicional del gas, la alimentación de gas comprende generalmente al menos el 25 % en peso de gas inerte, en particular de gas inerte seleccionado entre el grupo que consiste en  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y mezclas de los mismos (tal como el aire). Esto puede, por ejemplo, ser resultado de la termohidrólisis que se realiza en presencia de gases inertes, por ejemplo, en presencia de aire. La expresión "gas inerte" como se usa en el presente documento se refiere a un gas que no reacciona, no se condensa ni se absorbe con la alimentación líquida

5 durante la acidificación y deja la alimentación líquida en forma de un gas después de haberse puesto en contacto con la alimentación líquida. La concentración de gas inerte puede ser mayor, por ejemplo, de al menos el 50 % en peso. En una realización, la alimentación de gas puede comprender gas nitrógeno al 40-80 % en peso. La alimentación de gas puede comprender gas inerte hasta el 95 % en peso. En una realización, se usa una alimentación de gas obtenida en termohidrólisis de  $MgCl_2$  que comprende  $N_2$  al 40-50 % en peso,  $O_2$  al 0-5 % en peso y  $CO_2$  al 5-15 % en peso. La corriente gaseosa que contiene HCl proporcionada a la reacción de acidificación comprende agua gaseosa. Como la corriente gaseosa que contiene HCl deriva de la descomposición térmica de una solución de cloruro de magnesio, la corriente de producto de descomposición generalmente contendrá agua gaseosa además de HCl gaseoso. Aunque es posible retirar el agua de la corriente gaseosa, es una característica particular de la invención proporcionar la corriente gaseosa de la etapa de descomposición térmica a la etapa de acidificación sin retirada intermedia de agua.

10 La corriente gaseosa proporcionada a la reacción de acidificación comprende agua gaseosa y HCl gaseoso, en la que la relación de peso de cloruro de hidrógeno a agua en la alimentación de gas es de entre 1:10 y 1:4, por ejemplo, de entre 1:6 y 1:4, más en particular de entre 1:5 y 1:4.

15 La corriente gaseosa proporcionada al reactor de acidificación puede comprender, por ejemplo, al menos el 5 % en peso de agua, más en particular al menos el 10 % en peso de agua, aún más en particular al menos el 20 % en peso de agua. Como cantidad máxima de agua, puede mencionarse un valor del 90 % en peso. En una realización, la cantidad de agua está en el intervalo del 25-50 % en peso. La cantidad de agua en la corriente gaseosa en un caso particular dependerá, entre otros, de la cantidad de agua en la solución de cloruro de magnesio y la cantidad de gas inerte presente durante la descomposición térmica.

20 En el caso de preparar la alimentación de gas por descomposición térmica de una solución de cloruro de magnesio, la solución de cloruro de magnesio comprende preferentemente el 15-40 % en peso, más preferentemente el 25-30 % en peso de cloruro de magnesio. Concentraciones demasiado bajas de  $MgCl_2$  no son deseables debido a los altos costes de energía implicados en la evaporación de agua durante la termohidrólisis. En una realización, una alimentación de gas obtenida por termohidrólisis de una solución de cloruro de magnesio al 20-40 % en peso tendrá generalmente una relación de peso de cloruro de hidrógeno a agua (relación HCl/ $H_2O$ ) que es de al menos 1:10 y como máximo de 1:4. En caso de que se utiliza una concentración de cloruro de magnesio del 25-30 % en peso, en general tendrá una relación HCl/ $H_2O$  de entre 1:6 y 1:4, en particular de entre 1:5 y 1:4. En este caso, la alimentación de gas comprende normalmente HCl al 5-15 % en peso y agua al 30-45 % en peso.

30 En general, la alimentación acuosa tendrá una temperatura en el intervalo de 20-150 °C.

Sin embargo, se ha descubierto que, de acuerdo con la invención, la temperatura de la alimentación líquida aumenta. Se ha descubierto que el uso de una temperatura aumentada conduce a una selectividad aumentada para la adsorción de HCl de la corriente gaseosa en comparación con la adsorción de agua de la corriente gaseosa. Más específicamente, a mayor temperatura de la alimentación líquida, el HCl gaseoso todavía se adsorbe en gran medida de la corriente gaseosa, mientras que la adsorción o condensación del agua que también está presente en la corriente gaseosa se reduce, incluso cuando el procedimiento se opera a presión atmosférica. Esto significa que cuando en el procedimiento de acuerdo con la invención aumenta la temperatura de la alimentación líquida, la dilución de la alimentación líquida se evita incluso más. Por tanto, la alimentación líquida que se pone en contacto con la corriente de reacción de acidificación gaseosa tiene una temperatura de 60 °C-120 °C, más en particular de al menos 75 °C. Más preferentemente, la alimentación líquida tiene una temperatura de 80-120 °C.

40 La temperatura de la alimentación de gas no es particularmente crítica. Es preferentemente de 20 °C o superior, más preferentemente superior a 75 °C. Cuando la temperatura de la alimentación de gas es relativamente baja, por ejemplo, inferior a 20 °C, o a veces a 75 °C o inferior, el agua que está presente en la alimentación de gas puede condensarse en la alimentación líquida, dependiendo también de la temperatura de la alimentación líquida. Además, la alimentación de gas tiene preferentemente una temperatura de 150 °C o menos. Las temperaturas más altas requerirán un equipo caro para realizar la absorción, por ejemplo, hecho de material de construcción altamente resistente al ácido/corrosión y resistente a la temperatura. La alimentación de gas puede tener, por ejemplo, una temperatura de 80-120 °C.

50 Como se analizará con más detalle a continuación, la etapa de descomposición térmica tiene lugar a una temperatura de al menos 300 °C. En una realización, la corriente gaseosa resultante de la etapa de descomposición térmica se proporciona a una etapa de intercambio de calor, en la que la temperatura de la corriente gaseosa se reduce a un valor en el intervalo de 80-150 °C, en particular de 80-120 °C. Puede proporcionarse una corriente gaseosa con esta temperatura directamente a la etapa de acidificación.

55 La temperatura a la que se realiza la acidificación está determinada principalmente por la temperatura de la alimentación de carboxilato. La temperatura de la alimentación de gas tiene un efecto relativamente pequeño sobre la temperatura de acidificación en comparación con la temperatura de la alimentación de carboxilato.

En una realización, la temperatura de la alimentación de carboxilato es 1-50 °C superior a la temperatura de la alimentación de gas, más preferentemente 3-25 °C, por ejemplo 5-15 °C. Una diferencia de temperatura de este tipo puede potenciar la prevención de la condensación de agua gaseosa en la región donde la alimentación de gas entra en la columna de absorción.

60 La temperatura a la que tiene lugar la etapa de acidificación en la que la alimentación líquida se pone en contacto con la alimentación de gas es preferentemente de al menos 60 °C, más en particular de al menos 75 °C. Más preferentemente, la temperatura en la etapa de acidificación tiene lugar en el intervalo de 80-120 °C.

Como se ha explicado anteriormente, mediante la selección de una temperatura apropiada para el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular para la solución de carboxilato de magnesio líquida, es posible aumentar la selectividad para la adsorción de HCl de la corriente gaseosa en comparación con la adsorción de agua de la corriente gaseosa.

5 Dependiendo de la cantidad de agua en la corriente gaseosa y de la selección de la temperatura, puede preferirse seleccionar la temperatura de manera que al menos el 50 % en peso del agua gaseosa presente en la alimentación de gas no se condense en la alimentación líquida, más preferentemente al menos el 75 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 85 % en peso, mientras la adsorción de HCl de la corriente gaseosa se mantiene. La parte del agua gaseosa que no se condensa dejará la alimentación líquida como agua gaseosa. La cantidad de HCl adsorbido de la corriente gaseosa es generalmente de al menos el 90 % del HCl presente en la corriente gaseosa, más en particular de al menos el 95 %, aún más en particular de al menos el 99 %.

10 La cantidad de HCl proporcionada también se determina por la cantidad de carboxilato que se ha de neutralizar. En una realización, la acidulación se realiza usando un exceso de HCl. El exceso es preferentemente pequeño, de manera que el producto resultante no es altamente ácido, lo que puede no ser deseable en vista de un procesamiento adicional de una solución de este tipo.

15

La selectividad del procedimiento de adsorción para HCl de la corriente gaseosa en comparación con la selectividad para el agua de la corriente gaseosa también puede verse influenciada por la presión en la unidad de absorción en la que se realiza la acidificación. Mediante la disminución de la presión de la unidad de absorción y/o mediante el aumento de la temperatura de la alimentación líquida como se ha analizado anteriormente, la cantidad de agua adsorbida puede reducirse, mientras que la cantidad de ácido adsorbido no se reduce. La presión atmosférica (o la próxima a la atmosférica) es en general adecuada, mientras que una ligera reducción de la presión también puede ser atractiva. La adsorción puede realizarse, por ejemplo, a un valor de 0,5-2 bar (50-200 kPa), en particular de 0,8-1 bar (80-100 kPa), por ejemplo, de 0,9-1 bar (90-100 kPa). Se ha descubierto que realizar una reacción de acidificación a una temperatura de 80-120 °C a presión (casi) atmosférica es muy adecuada para permitir una alta selectividad para la adsorción de HCl de la corriente gaseosa en comparación con la adsorción de agua de dicha agua corriente gaseosa.

20

25

En una realización, la temperatura y la presión del procedimiento de acuerdo con la invención se seleccionan de manera que no solo aumente la selectividad para la adsorción de HCl de la corriente gaseosa en comparación con la adsorción de agua de la corriente gaseosa, sino que también se evapore agua adicional del sistema, dando como resultado un aumento adicional de la concentración.

30

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que una ventaja adicional de la absorción del cloruro de hidrógeno gaseoso en la alimentación líquida es que la energía se liberará en la alimentación líquida y/o la alimentación de gas debido a la absorción de HCl por el agua. La disociación de HCl en H<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> es una reacción exotérmica. La energía liberada como resultado de la disociación calentará la alimentación líquida y con ello disminuirá la cantidad de agua adsorbida en el líquido, como se ha descrito anteriormente.

35

Los siguientes parámetros desempeñan un papel en la determinación de la selectividad para la adsorción de HCl en comparación con la adsorción de agua de la alimentación de gas y con ello la cantidad de agua adsorbida durante la etapa de acidificación: una mayor temperatura, una menor presión y mayores concentraciones de HCl conducen a una disminución en la cantidad de agua adsorbida, y/o cuando sea aplicable un aumento en la cantidad de agua evaporada. Temperaturas menores, presiones mayores y menores concentraciones de HCl conducen a un aumento en la cantidad de agua adsorbida, y/o cuando sea aplicable una disminución en la cantidad de agua evaporada.

40

Basándose en esta información, el experto entenderá cómo administrar el equilibrio de agua durante la acidificación y puede ajustar la cantidad de agua que entra o sale del sistema a sus necesidades. Aunque en general, es deseable obtener un efluente líquido que esté altamente concentrado, en ciertas realizaciones puede existir un límite debido a la precipitación indeseable de cloruro de magnesio.

45

La acidificación puede realizarse en cualquier unidad adecuada para la absorción de HCl en un líquido acuoso. Debido a las condiciones ácidas de la etapa de acidificación, la unidad se fabrica preferentemente a partir de material resistente al ácido tal como plástico o grados de acero dúplex adecuados. La forma de la unidad no es esencial. La alimentación de gas, por ejemplo, se alimenta a la unidad en o cerca de su parte inferior, mientras que la alimentación líquida se alimenta a la columna en o cerca de su parte superior. Son ejemplos de unidades de absorción adecuadas columnas (por ejemplo, columnas compactas, columnas de burbujas), depuradores (por ejemplo, depuradores de tipo Venturi), absorbedores de bandejas y tanques de agitación. El experto en la materia sabrá qué unidad de absorción adecuada elegir.

50

El producto de la etapa de acidificación es un líquido acuoso, también indicado en el presente documento como efluente líquido, que comprende cloruro de magnesio disuelto y ácido carboxílico. El líquido acuoso puede ser una solución, suspensión, suspensión o emulsión. El ácido carboxílico puede estar al menos parcialmente en forma sólida, debido a la precipitación, pero también puede estar en forma líquida.

55

En una realización, el líquido acuoso en general tiene una concentración de cloruro de magnesio en el intervalo del 5 a 50 % en peso, en particular en el intervalo del 10-40 % en peso, más en particular en el intervalo del 20-35 % en

peso.

En una realización, el líquido acuoso comprende ácido carboxílico en una cantidad en el intervalo del 5 al 60 % en peso, preferentemente en el intervalo del 10 al 50 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 20-40 % en peso. El ácido carboxílico puede estar presente en el medio acuoso en forma disuelta o en forma no disuelta, por ejemplo, en forma de partículas formadas mediante precipitación o cristalización. La forma en que está presente el ácido carboxílico dependerá de la naturaleza del ácido.

El producto efluente líquido acuoso puede procesarse de diversas maneras, que se analizarán con más detalle a continuación.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la alimentación de gas que comprende cloruro de hidrógeno gaseoso deriva de una etapa de descomposición térmica en la que un líquido acuoso que comprende cloruro de magnesio se somete a una temperatura de al menos 300 °C, descomponiendo de este modo cloruro de magnesio en óxido de magnesio y cloruro de hidrógeno, obteniendo por tanto un sólido que comprende óxido de magnesio y un gas que comprende cloruro de hidrógeno gaseoso.

La descomposición térmica de cloruros es habitualmente conocida en la industria siderúrgica, en la que el cloruro de hierro (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) se descompone térmicamente en óxido de hierro (II) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ). En este campo, también se conoce la descomposición térmica de  $\text{MgCl}_2$  en HCl y MgO, conocida por ejemplo a partir del documento GB 793.700. Se conocen en la técnica aparatos adecuados para realizar la descomposición térmica. Por ejemplo, puede usarse un tostador por pulverización o un tostador de lecho fluido. Dichos aparatos pueden obtenerse, por ejemplo, en SMS Siemag.

La descomposición térmica se realiza a una temperatura de al menos 300 °C, que es la temperatura mínima a la que se descompone el  $\text{MgCl}_2$ . Preferentemente, la descomposición térmica se realiza a una temperatura de al menos 350 °C, por ejemplo 350-450 °C. Debido a los costes de energía, la temperatura está preferentemente por debajo de 1000 °C, más preferentemente por debajo de 800 °C. Por ejemplo, la temperatura a la que se realiza la descomposición térmica puede ser de 350-600 °C. Preferentemente, la solución de cloruro de magnesio sometida a la etapa de descomposición térmica tiene una concentración de  $\text{MgCl}_2$  del 15-40 % en peso, más preferentemente del 25-35 % en peso. Cantidades demasiado altas de cloruro de magnesio presentes en la solución pueden dar como resultado la precipitación de cloruro de magnesio tras entrar en la unidad de termohidrólisis.

La etapa de descomposición térmica se realiza mediante procedimientos conocidos en la técnica, que no requieren elucidación adicional en el presente documento. La etapa de descomposición térmica genera una corriente gaseosa que comprende HCl y óxido de magnesio. En una realización, la corriente gaseosa que es resultado de la etapa de descomposición térmica, que tiene una temperatura en el intervalo especificado anteriormente, se proporciona a una etapa de intercambio de calor, en la que la temperatura de la corriente gaseosa se reduce a un valor en el intervalo de 80-150 °C, en particular de 80-120 °C. Puede proporcionarse una corriente gaseosa con esta temperatura directamente a la etapa de acidificación.

El óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) se obtiene normalmente en forma de un polvo. En una realización, el óxido de magnesio se hidrata con agua, por ejemplo, enfriando el  $\text{MgO}$  con agua, formando de este modo una suspensión de hidróxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). El hidróxido de magnesio se recicla preferentemente para su uso en el procedimiento de fermentación. Por ejemplo, el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  puede usarse como un agente de neutralización en un procedimiento de fermentación. Como alternativa, el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se convierte en primer lugar en carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ), que después se usa como agente de neutralización en un procedimiento de fermentación.

El HCl obtenido en la etapa de descomposición térmica se recicla mediante su uso en la etapa de acidificación como se ha descrito en detalle anteriormente.

Las etapas del procedimiento mencionadas anteriormente son parte de un procedimiento más grande, en el que el efluente líquido de la unidad de absorción se procesa adicionalmente y el cloruro de magnesio se procesa con el fin de hacerlo adecuado para su reutilización o reciclaje.

En consecuencia, el procedimiento de la invención comprende adicionalmente una etapa de separación, en la que el ácido carboxílico y el cloruro de magnesio presentes en el efluente líquido se separan entre sí, por ejemplo, mediante el aislamiento del ácido carboxílico del efluente líquido, de manera que permanece una solución de cloruro de magnesio. La etapa de separación normalmente da como resultado una corriente de producto de ácido carboxílico y un líquido acuoso que comprende cloruro de magnesio. Dicho líquido acuoso que comprende cloruro de magnesio puede ser una suspensión, pero preferentemente es una solución, ya que una solución es más adecuada para la descomposición térmica en el reactor de termohidrólisis). Se puede usar cualquier procedimiento adecuado para separar el ácido carboxílico del cloruro de magnesio. Por ejemplo, el ácido carboxílico y el cloruro de magnesio pueden separarse mediante precipitación, técnica que se describe con más detalle a continuación. En otra realización, el ácido carboxílico y el cloruro de magnesio pueden separarse mediante extracción del ácido carboxílico de la solución de cloruro de magnesio. Este procedimiento también se describirá con más detalle a continuación. En una realización adicional, el ácido carboxílico y el cloruro de magnesio se separan mediante otras técnicas distintas de la precipitación y/o extracción.

Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que puede dar como resultado un rendimiento aumentado de ácido carboxílico. Mediante el uso de la etapa de acidificación de la invención, el efluente líquido tendrá una concentración de ácido carboxílico aumentada. Dicha concentración aumentada en general dará como resultado una separación y/o aislamiento más eficaz del ácido carboxílico, conduciendo de este modo a un aumento en el rendimiento.

La combinación de la etapa de acidificación y la etapa de termohidrólisis es particularmente deseable con respecto al equilibrio de agua en el procedimiento de la invención. Cuando se realiza como un procedimiento continuo, no se necesita añadir agua en ninguna de las etapas descritas anteriormente, manteniendo de este modo la solución de carboxilato tan concentrada como sea posible. Como se ha descrito anteriormente, esto no solo ahorra energía debido a la poca o ninguna evaporación de agua durante el procedimiento, sino que también puede aumentar el rendimiento del ácido carboxílico.

Por ejemplo, en caso de que se hubiera añadido agua adicional a la alimentación líquida en la etapa de acidificación (por ejemplo, mediante el uso de una solución de HCl), esta agua adicional tendría que evaporarse ya sea durante la etapa de descomposición térmica o durante una etapa de concentración anterior, lo que requeriría más energía.

Además, evitando la dilución del efluente líquido, la etapa de separación será más eficiente de manera que no habrá ácido carboxílico, o solo cantidades muy pequeñas, en la solución de cloruro de magnesio. Esto es importante, porque cualquier cantidad de ácido carboxílico que permanezca en la solución de cloruro de magnesio se incinerará y, por tanto, dará como resultado una disminución del rendimiento total de ácido carboxílico. Adicionalmente, cuando se usa un procedimiento de separación que comprende extracción, la presencia de una gran cantidad de agua dará como resultado una mayor cantidad de agente de extracción que se disuelve en la fase acuosa y, con ello, que se proporciona a la etapa de descomposición térmica, donde se incinerará, conduciendo a la pérdida de agente extractor.

El procedimiento de la invención es preferentemente un procedimiento continuo. Sin embargo, puede realizarse como un procedimiento discontinuo.

El procedimiento puede comprender una etapa de fermentación, en la que se forma una alimentación líquida que comprende una sal de carboxilato. Dicha etapa comprende normalmente las subetapas de fermentar una fuente de carbono por medio de un microorganismo para formar un medio de fermentación que comprende un ácido carboxílico y neutralizar (parcialmente) el medio de fermentación con el fin de establecer un pH deseado mediante la adición de un agente neutralizante, preferentemente una base de magnesio, para formar la sal de carboxilato. Posteriormente, la biomasa puede separarse del medio de fermentación, por ejemplo, mediante (ultra)filtración, centrifugación o decantación de la biomasa o mediante precipitación del carboxilato de magnesio del medio de fermentación. Como se ha descrito anteriormente, el óxido de magnesio obtenido en la etapa de descomposición térmica puede reciclarse en la etapa de fermentación como un agente neutralizante o precursor del mismo.

En una realización de la invención, especialmente cuando la fermentación produce una solución con una baja concentración de carboxilato, puede preferirse realizar una etapa de concentración entre la etapa de fermentación y la etapa de acidificación. Una etapa de concentración en general se asocia a un aumento de la temperatura de la alimentación líquida que comprende carboxilato de magnesio y, por tanto, es particularmente atractiva cuando se desea realizar la etapa de acidificación a temperatura aumentada, por ejemplo, a una temperatura de al menos 60 °C, como se ha analizado anteriormente.

El procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la integración con otras etapas del procedimiento. Los ejemplos de procedimientos que comprenden las etapas del procedimiento de acuerdo con la invención se presentan en las Figuras.

La Fig. 1 ilustra una realización de la presente invención. Se realiza un procedimiento de fermentación en un reactor de fermentación (1) que genera un ácido carboxílico. Se añade una base de magnesio durante la fermentación (no se muestra), dando como resultado la formación de un carboxilato de magnesio. Una corriente de producto (2) que comprende carboxilato de magnesio se extrae del reactor de fermentación y se proporciona a un reactor de acidificación. Si se desea, pueden realizarse etapas intermedias de purificación tales como la retirada de biomasa de maneras conocidas en la técnica. Se proporciona una alimentación líquida que comprende carboxilato de magnesio al reactor de acidificación (3), donde se pone en contacto con una corriente gaseosa (4) derivada de la etapa de descomposición térmica (9). En el reactor de acidificación (3), el carboxilato de magnesio se convierte en ácido carboxílico y cloruro de magnesio mediante reacción con HCl gaseoso. Una corriente que comprende gas inerte y en general también H<sub>2</sub>O gaseoso, se retira a través del conducto (12). La corriente (5) que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio se somete a una etapa de separación (6). En la figura, se indica que esto tiene lugar en un reactor separado, pero, dependiente del procedimiento de separación, esto también puede tener lugar en el reactor de acidificación. La etapa de separación (6) genera una corriente (7) que comprende ácido carboxílico y una corriente (8) que es un líquido acuoso que comprende cloruro de magnesio. La corriente (8) se proporciona a una unidad de descomposición térmica (9), donde el cloruro de magnesio se convierte en HCl y MgO con la adición de gas inerte a través del conducto (10). La corriente gaseosa que contiene HCl (4) se proporciona al reactor de acidificación (3). El MgO, que se retira a través del conducto (11), si se desea, puede hacerse reaccionar con agua para formar una solución que comprende hidróxido de magnesio, que se recicla al reactor de fermentación (1).

La Figura 2 muestra una variación del procedimiento de la Figura 1, en la que se inserta una etapa de concentración (13) entre la etapa de fermentación (1) y la etapa de acidificación (3). Una corriente de producto (21) que comprende carboxilato de magnesio se retira del reactor de fermentación (1) y se proporciona al concentrador (13). El exceso de agua se retira a través del conducto (14) y se proporciona una corriente de producto concentrado (22) a la etapa de acidificación (3). Como se ha analizado anteriormente, una realización atractiva del procedimiento de acuerdo con la invención es aquella en la que se realiza una etapa de concentración que da como resultado un líquido concentrado

con una temperatura de al menos 60 °C, en particular al menos 75 °C, más en particular en el intervalo de 80-120 °C, ya que esto conducirá a una alta selectividad para la adsorción de HCl en la alimentación líquida en comparación con la adsorción de agua de la alimentación de gas.

5 La Figura 3 ilustra un procedimiento comparativo, en el que, en comparación con el procedimiento de acuerdo con la invención de la Figura 1, la alimentación de gas extraída de la etapa de descomposición térmica (9) a través del conducto (4) no se proporciona a la etapa de acidificación (3) sino a un reactor de adsorción separado (41), donde se pone en contacto con agua a través del conducto (42), dando como resultado una solución acuosa de HCl, que se proporciona al reactor de acidificación (3). El gas inerte se retira a través del conducto (43). Esta figura ilustra que, además de las otras desventajas de este procedimiento comparativo, este procedimiento también requiere el uso de un aparato adicional no necesario para el procedimiento de acuerdo con la invención.

Como se ha indicado anteriormente, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende la etapa de someter el efluente líquido que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio a una etapa de separación, para producir un líquido acuoso, en particular una solución acuosa, que comprende cloruro de magnesio y ácido carboxílico.

15 En una realización, la etapa de separación es una etapa de extracción, que comprende extraer el ácido carboxílico de la mezcla acuosa en un líquido orgánico, obteniendo de este modo una solución de ácido carboxílico orgánico y un líquido de desecho acuoso que comprende cloruro de magnesio. En una realización preferida, el ácido carboxílico se extrae posteriormente de la solución de ácido carboxílico orgánico en un líquido acuoso, obteniendo de este modo una solución acuosa de ácido carboxílico y un segundo líquido orgánico. Por tanto, en una realización preferida, la etapa de separación abarca la extracción directa del ácido del efluente acuoso en un líquido orgánico, seguida de la retroextracción del ácido del líquido orgánico en agua, formando de este modo una solución acuosa del ácido carboxílico. Sin embargo, también es posible no realizar la etapa de retroextracción, sino aislar el ácido del líquido orgánico por otros medios, por ejemplo, evaporación o destilación.

20 En una realización, el líquido orgánico utilizado en la etapa de extracción comprende un disolvente orgánico seleccionado entre el grupo que consiste en cetonas y éteres. Preferentemente, el líquido orgánico comprende al menos un 90 % en peso del disolvente orgánico, preferentemente al menos un 95 % en peso, más preferentemente al menos un 99 % en peso. En una realización, el líquido orgánico es el disolvente orgánico. Opcionalmente, pueden estar presentes pequeñas cantidades de agua en el primer líquido orgánico, en particular cuando el líquido comprende (parcialmente) disolvente orgánico reciclado procedente de una etapa de reciclaje después de la extracción.

25 Se ha descubierto que las cetonas y los éteres son atractivos en el procedimiento de extracción, porque muestran una alta relación de distribución, dando como resultado un alto rendimiento de ácido. Se prefiere usar cetonas, en particular cetonas C5+, más en particular cetonas C5-C8 en la presente invención. C5+ significa cetonas con al menos 5 átomos de carbono. También pueden usarse mezclas. El uso de cetonas C9+ se prefiere menos, porque se cree que estos compuestos dan como resultado más contaminantes en el producto final. Se ha descubierto que el uso de metil-isobutil-cetona (MIBK) es particularmente atractivo. También se prefieren las cetonas porque son estables en las condiciones del procedimiento, ya que no reaccionan ni se descomponen en grado sustancial, dando lugar de este modo a pocos contaminantes y permitiendo una operación de procedimiento estable. También pueden usarse éteres, en particular éteres C3-C6. Sin embargo, se ha descubierto que se prefieren menos, en particular porque el uso de éteres produce una mayor pérdida de disolvente y más contaminantes en el producto final. Dentro del grupo de éteres, puede preferirse el uso de metil tercbutil éter (MTBE) y dietil éter (DEE), pero se prefiere menos que el uso de cetonas.

En una realización de la presente invención, el ácido carboxílico y el cloruro de magnesio pueden separarse uno del otro después de la acidificación del carboxilato de magnesio con HCl, mediante precipitación. En este caso, el procedimiento de la invención puede comprender adicionalmente las etapas de

- 45 - opcionalmente una etapa de concentración, en la que el efluente líquido que comprende ácido carboxílico y  $MgCl_2$  está concentrado;
- precipitar el ácido carboxílico de la solución que comprende ácido carboxílico y  $MgCl_2$ , obteniendo de este modo un precipitado de ácido carboxílico y una solución de  $MgCl_2$ ,

50 en el que el ácido carboxílico correspondiente al carboxilato tiene una solubilidad en agua a 20 °C de 60 g/100 g de agua o menos y en el que el carboxilato es preferentemente succinato.

El procedimiento de la invención que comprende estas etapas se denomina en lo sucesivo procedimiento de precipitación de la invención. La alimentación líquida se denomina en lo sucesivo en el presente documento solución o suspensión de carboxilato. El efluente líquido se denomina en lo sucesivo en el presente documento la solución que comprende el ácido carboxílico y  $MgCl_2$  (o simplemente la solución). Los términos acidificación y acidulación se usan indistintamente en toda la memoria descriptiva.

55 El procedimiento de precipitación de la invención se describe en detalle a continuación. Contiene algunas partes que también se han descrito anteriormente.

Los inventores descubrieron que la adición de HCl a una sal de magnesio del ácido carboxílico y la posterior precipitación del ácido carboxílico de la solución conduce a un aislamiento muy eficaz del ácido carboxílico de una solución de carboxilato de magnesio.

60 En particular, se descubrió que el ácido succínico se podía precipitar en una solución de carboxilato acidificada con

HCl con una eficacia muy alta. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, los inventores esperan que la alta eficiencia de la precipitación se deba a un efecto de precipitación por adición de sal particularmente alto de  $MgCl_2$  en la solución. Este efecto puede atribuirse a una disminución en la solubilidad del ácido carboxílico debido a la formación de  $MgCl_2$  cuando la solución de sal de magnesio se acidifica con HCl. En particular, se espera que el efecto de precipitación por adición de sal esté provocado por la combinación específica de HCl, magnesio y ácido carboxílico. Puesto que los efectos de precipitación por adición de sal son, en general, difíciles de predecir, el efecto de precipitación por adición de sal particularmente alto observado en el procedimiento de precipitación de la invención fue una sorpresa para los inventores. Por tanto, usando el procedimiento de precipitación de la invención, puede obtenerse un precipitado de ácido carboxílico con un alto rendimiento a partir de una solución de carboxilato de magnesio, cuya solución es, por ejemplo, una mezcla de fermentación obtenida en un procedimiento de fermentación. Además, el precipitado de ácido carboxílico obtenido tiene una pureza relativamente alta, ya que la etapa de precipitación en el procedimiento de precipitación de la invención no da como resultado la precipitación de grandes cantidades de compuestos distintos del ácido carboxílico. Además, se obtiene una solución de cloruro de magnesio, que se procesa por medio de una etapa de descomposición térmica.

Además, la elección específica de HCl y carboxilato de magnesio proporciona una reducción del residuo de sal y de los materiales auxiliares necesarios en la acidulación, en particular cuando, de acuerdo con la invención, se combina con una etapa de descomposición térmica cuyo HCl resultante se reutiliza en la etapa de acidulación.

El término "precipitar", como se usa en el presente documento, se refiere a la formación de material sólido partiendo de un estado completamente disuelto. El ácido carboxílico puede precipitarse en forma cristalina o en forma amorfa. Mediante la precipitación de ácido carboxílico de acuerdo con el procedimiento de precipitación de la invención, el ácido carboxílico también puede purificarse. En caso de que la solución de carboxilato de magnesio comprenda impurezas disueltas, la precipitación del ácido carboxílico normalmente separa el ácido carboxílico de dichas impurezas.

La expresión "solución que se ha de precipitar" como se usa en el presente documento se refiere a la solución que se va a someter a precipitación. Normalmente, esta expresión se refiere a la solución que comprende ácido carboxílico y  $MgCl_2$  obtenida después de la acidulación, opcionalmente después de que esta solución se haya sometido a una etapa de concentración y/o una etapa en la que se añade  $MgCl_2$  adicional. Sin embargo, en caso de una segunda o posterior etapa de precipitación, la expresión "solución que se ha de precipitar" se refiere a la solución de  $MgCl_2$  obtenida después de la última etapa de precipitación, opcionalmente después de que esta solución se haya sometido a una etapa de concentración y/o una etapa en la que se añade  $MgCl_2$  adicional. Dichas soluciones de  $MgCl_2$  pueden comprender todavía ácido carboxílico, que puede obtenerse sometiéndolo a una segunda o más etapas de precipitación.

En el procedimiento de precipitación, puede usarse cualquier carboxilato de magnesio, que en forma acidificada (es decir, en la del ácido carboxílico correspondiente) tiene una solubilidad en agua próxima o inferior a la de  $MgCl_2$ . En consecuencia, el ácido carboxílico que se ha de precipitar en el procedimiento de precipitación de la invención tiene una solubilidad en agua de 60 g/100 g de agua o menos a 20 °C. Los ácidos carboxílicos que tienen una solubilidad en agua considerablemente mayor que  $MgCl_2$  no son adecuados para precipitarse con el procedimiento de precipitación de la invención, porque en este caso precipitarán grandes cantidades de  $MgCl_2$  cuando precipite el ácido carboxílico, de manera que no se obtiene ninguna separación adecuada.

Preferentemente, el ácido carboxílico correspondiente con el carboxilato tiene una solubilidad que es inferior a la del  $MgCl_2$ , medida en agua a 20 °C, es decir, tiene una solubilidad en agua inferior a 54,5 g/100 g de agua a 20 °C (anhidrato). Más preferentemente, el ácido carboxílico tiene una solubilidad que es considerablemente inferior a la del  $MgCl_2$ , de manera que el  $MgCl_2$  no precipita junto con el ácido carboxílico de la solución en la etapa de precipitación. Por tanto, el ácido carboxílico tiene preferentemente una solubilidad en agua a 20 °C inferior a 30 g/100 g de agua, más preferentemente inferior a 15 g/100 g de agua, incluso más preferentemente inferior a 10 g/100 g de agua.

En una realización, el ácido carboxílico que se ha de precipitar con el procedimiento de precipitación de la invención puede seleccionarse entre el grupo que consiste en ácido succínico, ácido itacónico, ácido cítrico y ácido fumárico. El ácido carboxílico que se ha de precipitar también puede ser ácido adípico. El ácido carboxílico es preferentemente ácido succínico, porque se observó un efecto de precipitación por adición de sal particularmente adecuado para este ácido específico. El ácido succínico tiene una solubilidad de 6,75 g/100 g de agua a 20 °C.

En consecuencia, el carboxilato de magnesio puede seleccionarse entre el grupo que consiste en succinato de magnesio, itaconato de magnesio, fumarato de magnesio, citrato de magnesio y adipato de magnesio.

El carboxilato de magnesio proporcionado en el procedimiento de precipitación de la invención puede obtenerse en un procedimiento de fermentación.

El carboxilato de magnesio puede proporcionarse en forma sólida (por ejemplo, cristalina). Como alternativa, el carboxilato de magnesio puede estar en forma disuelta, por ejemplo, como parte de una solución o suspensión. Dicha solución o suspensión que comprende carboxilato de magnesio disuelto puede ser acuosa y puede obtenerse en particular en un procedimiento de fermentación. Un ejemplo de una suspensión puede ser, por ejemplo, una suspensión que comprende carboxilato de magnesio disuelto y biomasa insoluble, tal como un caldo de fermentación.

Por razones prácticas, el límite superior de la concentración de carboxilato de magnesio puede ser del 20 % en peso, por ejemplo, en el caso de que el carboxilato de magnesio sea succinato. En el caso del succinato, las concentraciones superiores al 20 % en peso requieren que la solución tenga una temperatura de 75 °C, lo que es malo para el equipo debido a la presencia de HCl.

Para producir la mayor cantidad posible de ácido carboxílico después de la acidulación y la precipitación, la concentración de carboxilato que se dirige a la acidulación es preferentemente tan alta como sea posible. En caso de que el carboxilato de magnesio se proporcione como una solución, el límite superior de la concentración de carboxilato de magnesio se determina por la solubilidad del carboxilato de magnesio. En caso de que el carboxilato se proporcione como una suspensión, la capacidad de agitación de la suspensión normalmente determina el límite superior. En caso de que el carboxilato se proporcione como una torta sólida, la separación líquido-sólido y el agua adherida resultante normalmente determinan el límite superior. La combinación de la concentración de entrada mencionada anteriormente debe dar como resultado favorablemente una situación en la que el  $MgCl_2$  permanece en solución y la mayor cantidad posible de ácido carboxílico precipita durante la etapa de precipitación.

En caso de que se obtenga una solución o suspensión de carboxilato de magnesio a partir de un procedimiento de fermentación que no tenga una concentración de carboxilato de magnesio suficientemente alta, la solución puede concentrarse, por ejemplo, mediante evaporación.

El procedimiento de precipitación de la invención comprende una etapa de acidulación, en la que el carboxilato de magnesio se acidifica con HCl gaseoso, obteniendo de esta manera una solución que comprende ácido carboxílico y  $MgCl_2$ . Esta etapa se ha descrito en detalle anteriormente.

La acidulación normalmente se realiza usando un exceso de HCl. El exceso es preferentemente pequeño, de manera que la solución de  $MgCl_2$  obtenida después de la precipitación no sea muy ácida, lo que puede no ser deseable en vista del posterior procesamiento de una solución de este tipo. Por ejemplo, el exceso de HCl utilizado puede ser de manera que la solución de  $MgCl_2$  resultante después de la precipitación tenga un pH de 1 o superior, tal como un pH de aproximadamente 1,5.

El procedimiento de precipitación de la invención puede comprender una etapa de concentración, en la que la solución obtenida después de la acidulación con HCl se concentra. Una concentración más alta de ácido carboxílico en la solución aumentará la eficiencia de la precipitación de ácido carboxílico. La etapa de concentración puede realizarse mediante evaporación.

El procedimiento de precipitación de la invención comprende adicionalmente precipitar el ácido carboxílico en la solución obtenida en la etapa de acidulación o, si está presente, en la solución obtenida en la etapa de concentración. Esta etapa puede conocerse como la (primera) etapa de precipitación. La precipitación puede realizarse mediante cualquier procedimiento de precipitación conocido en la técnica, tal como precipitación reactiva o por enfriamiento, concentración, evaporar la solución que se ha de precipitar o por adición de un antisolvente a la solución que se ha de precipitar.

La precipitación se establece mediante acidificación del carboxilato de magnesio con HCl que puede denominarse precipitación reactiva. En la precipitación reactiva, la precipitación tiene lugar durante la acidulación. En consecuencia, la acidificación del carboxilato de magnesio y la precipitación del ácido carboxílico obtenido de este modo se realizan como una sola etapa. En consecuencia, en una realización preferida, el procedimiento de precipitación de la invención comprende solo las etapas de proporcionar carboxilato de magnesio obtenido en un procedimiento de fermentación (como se ha descrito anteriormente); y acidificar el carboxilato de magnesio con HCl como se ha descrito anteriormente, obteniendo de este modo un precipitado de ácido carboxílico y una solución de  $MgCl_2$ . La etapa de precipitación por tanto puede dar como resultado una suspensión con el precipitado de ácido carboxílico presente en la solución de  $MgCl_2$ .

La precipitación reactiva puede realizarse eligiendo las condiciones en la etapa de acidulación de manera que pueda producirse la precipitación inmediata del ácido carboxílico. El experto sabrá cómo establecer dichas condiciones. En particular, la concentración de carboxilato de magnesio puede elegirse de manera que la acidulación con HCl dé como resultado una concentración de ácido carboxílico que sea mayor que la concentración de saturación del ácido carboxílico. La etapa de precipitación también puede realizarse enfriando la solución que se ha de precipitar, por ejemplo, la solución formada en la etapa de acidulación o, si está presente, a partir de la solución obtenida en la etapa de concentración. Este tipo de precipitación puede denominarse precipitación por enfriamiento. La etapa de enfriamiento puede requerir que la solución que se ha de precipitar se caliente primero a una temperatura a la cual sustancialmente todo el  $MgCl_2$  y el ácido carboxílico se disuelvan. La solución que se ha de precipitar puede enfriarse desde una temperatura superior a la temperatura de nucleación del ácido carboxílico en la solución a una temperatura inferior a la temperatura de nucleación del ácido carboxílico en la solución. La temperatura de nucleación es la temperatura más alta a la que se forman los sólidos, en particular, el precipitado. Esta temperatura es, entre otras cosas, dependiente de la concentración de  $MgCl_2$ , ácido carboxílico y la presencia de otros componentes. Por tanto, no es posible proporcionar un solo valor de temperatura para la temperatura de nucleación. Sin embargo, en general, la solución que se ha de precipitar se enfría desde una temperatura de al menos 35 °C a una temperatura inferior a 30 °C, preferentemente de al menos 40 °C a una temperatura inferior a 25 °C. En el caso de una precipitación por enfriamiento, la concentración de ácido carboxílico antes del enfriamiento es preferentemente tan próxima a la solubilidad como sea económicamente viable. La concentración de ácido carboxílico puede ser, por ejemplo, de 0-100 g/l o inferior (o de 0-50 g/l o inferior) que la solubilidad del ácido carboxílico.

Además, la precipitación puede establecerse mediante la concentración de la solución que comprende el ácido carboxílico y  $MgCl_2$ , preferentemente mediante evaporación. La evaporación de parte del disolvente de la solución que comprende el ácido carboxílico y el  $MgCl_2$  dará como resultado una concentración mayor del ácido carboxílico y un efecto de precipitación por adición de sal más fuerte, lo que potencia la precipitación.

Además, la precipitación puede establecerse añadiendo un antisolvente a la solución que se ha de precipitar. Los antisolventes son miscibles o solubles en la solución que se ha de precipitar. Son ejemplos de antisolventes

alcoholes, en particular, alcoholes C1-C3, por ejemplo, metanol, éteres, en particular éteres C2, por ejemplo, dimetiléter y cetonas, en particular cetonas C2-C4, por ejemplo, acetona.

Preferentemente, la solución de  $MgCl_2$  obtenida después de la precipitación puede someterse a una segunda y/o posterior etapa de precipitación, formando de este modo precipitado de ácido carboxílico adicional y una segunda y/o posterior solución de  $MgCl_2$ . La segunda o posterior etapa de precipitación puede realizarse para recuperar al menos parte del ácido carboxílico que queda en la solución de  $MgCl_2$  obtenida en la etapa de precipitación previa. En este caso, la etapa de precipitación de la invención puede denominarse la primera etapa de precipitación. La solución de  $MgCl_2$  obtenida en la primera precipitación del procedimiento de precipitación todavía puede comprender pequeñas cantidades de ácido carboxílico. Para recuperar al menos parte de este ácido carboxílico, puede realizarse una segunda etapa de precipitación. Dicha segunda etapa de precipitación puede realizarse en condiciones similares a la primera etapa de precipitación, que incluye una etapa de concentración y/o la adición de  $MgCl_2$  realizada antes de la etapa de precipitación.

En una realización preferida, el procedimiento de precipitación de la invención comprende una primera reacción de precipitación, que es una etapa de precipitación reactiva, después de lo cual la solución de  $MgCl_2$  obtenida en esta etapa se somete a una etapa de enfriamiento y/o evaporación. Las etapas de enfriamiento y/o evaporación son etapas de precipitación adicional, en la que precipita ácido carboxílico adicional.

Antes de cualquier etapa de precipitación, puede añadirse cloruro de magnesio a la solución que se ha de precipitar. Esta solución puede ser la solución que comprende el carboxilato de magnesio (en el caso de la precipitación reactiva) o la solución que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio (que se obtiene en la etapa de acidulación). Dicho cloruro de magnesio añadido puede aumentar el efecto de precipitación por adición de sal, potenciando de este modo la precipitación del ácido carboxílico.

En una realización, el carboxilato de magnesio proporcionado en el procedimiento de precipitación de la invención se obtiene en un procedimiento de fermentación. En un procedimiento de fermentación de este tipo, una fuente de hidratos de carbono normalmente se fermenta por medio de un microorganismo para formar un ácido carboxílico. Posteriormente, se añade una base de magnesio como agente neutralizante durante la fermentación para proporcionar la sal de magnesio del ácido carboxílico. Son ejemplos de bases de magnesio adecuadas hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ), carbonato de magnesio ( $MgCO_3$ ) y bicarbonato de magnesio ( $Mg(HCO_3)_2$ ). La ventaja del uso de  $Mg(OH)_2$  como base es que este compuesto puede proporcionarse mediante el procedimiento de precipitación de la invención. El uso de  $MgCO_3$  también puede ser deseable y puede obtenerse fácilmente convirtiendo el  $Mg(OH)_2$  obtenido en el procedimiento de precipitación de la invención. Además, el uso de  $MgCO_3$  o  $Mg(OH)_2$  es deseable, porque no se espera que el hidróxido ni el carbonato tengan un efecto negativo sobre el efecto de precipitación por adición de sal del procedimiento de precipitación de la invención (cualquier carbonato que quede después de la neutralización puede dejar la solución como  $CO_2$  gaseoso).

El procedimiento de fermentación puede comprender una etapa de purificación, en la que el carboxilato de magnesio se cristaliza en el caldo de fermentación, que posteriormente puede disolverse en agua para formar una solución acuosa, que normalmente tiene una mayor concentración de carboxilato que el caldo de fermentación. Dicha etapa de purificación puede tener la ventaja de que puede obtenerse un mayor rendimiento en la primera etapa de precipitación debido a la mayor concentración del carboxilato de magnesio, en particular cuando el carboxilato es succinato.

La cristalización puede comprender al menos una de una etapa de concentración, tal como una etapa de evaporación de agua, una etapa de enfriamiento, una etapa de siembra, una etapa de separación, una etapa de lavado y una etapa de recristalización. La concentración puede realizarse como una etapa separada o junto con la cristalización (por ejemplo, cristalización mediante evaporación).

En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento integrado 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 añadiendo una base de magnesio seleccionada entre óxido de magnesio e hidróxido de magnesio, obteniendo de este 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 una corriente gaseosa que comprende HCl gaseoso para formar un efluente líquido que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio,
- someter el efluente líquido que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio a una etapa de separación para producir un ácido carboxílico y un líquido que comprende cloruro de magnesio,
- someter el líquido acuoso que comprende cloruro de magnesio a una temperatura de al menos 300 °C, descomponiendo de este modo cloruro de magnesio en óxido de magnesio y cloruro de hidrógeno, obteniendo por tanto un sólido que comprende óxido de magnesio y un gas que comprende cloruro de hidrógeno gaseoso, gas que se proporciona a la etapa de acidificación,
- proporcionar el óxido de magnesio como agente neutralizante a la etapa de fermentación, ya sea como tal o después de la conversión en hidróxido de magnesio.

En una realización, se realiza una etapa de concentración después de la etapa de fermentación y antes de la etapa de acidificación, dando como resultado una alimentación líquida con una temperatura de al menos 60 °C.

Las diversas etapas del procedimiento de acuerdo con esta realización de la invención pueden realizarse como se

ha descrito con más detalle anteriormente.

Será evidente para el experto que los diversos aspectos de la presente invención que se han descrito anteriormente en diferentes párrafos pueden combinarse.

5 La invención y ciertas realizaciones de las invenciones se ilustran mediante los siguientes ejemplos y/o realizaciones, sin limitarse a los mismos ni por los mismos.

#### **Ejemplo 1: Preparación de corriente de HCl gaseoso**

10 Se preparó una corriente que contenía HCl gaseoso (la alimentación de gas) mediante la evaporación de 765 g/h de una solución al 18 % en peso de HCl en agua en una corriente de nitrógeno gaseoso precalentado de 930 g/h a una temperatura de 95 °C. Se suponía que esta corriente de HCl gaseoso se semejaría a una corriente de HCl gaseoso obtenida por termohidrólisis de una solución de cloruro de magnesio al 25-30 % en peso en agua. La corriente de HCl gaseoso preparada de este modo comprendía HCl al 8 % en peso, agua al 37 % en peso y nitrógeno al 55 % en peso.

15 Aunque las corrientes de HCl gaseoso obtenidas en un procedimiento de termohidrólisis comprenden normalmente compuestos adicionales, en particular otros gases tales como oxígeno y dióxido de carbono e impurezas tales como ácidos carboxílicos volátiles, se considera que la corriente de HCl gaseoso preparada en este ejemplo se semeja bastante suficientemente a dichas corrientes de HCl gaseoso de manera que la prueba de concepto mostrada en los Ejemplos 2-6 que usa este gas se aplica igualmente a las corrientes de HCl gaseoso obtenidas en un procedimiento de termohidrólisis.

#### **Ejemplo 2: Absorción con agua y acidulación separada - comparativa**

20 En este experimento, la corriente de HCl gaseoso del Ejemplo 1 se absorbió en agua para obtener una solución que contenía HCl, solución que se usó para acidificar una solución de succinato de magnesio. La absorción de la corriente de HCl gaseoso en agua se realizó en una columna de vidrio aislada con una longitud de 1,1 m y un diámetro interno de 45 mm. La sección de absorción activa de la columna (95 cm) se equipó con anillos Raschig de vidrio con un diámetro de 4 mm y una altura de 4 mm. La temperatura interna de la columna se midió y se controló para mantener una temperatura de 95 °C. Se introdujo agua desmineralizada en la parte superior y la corriente de HCl gaseoso en la parte inferior de la columna. La columna se operó con la corriente de HCl gaseoso como una fase continua y el agua desmineralizada fluyendo sobre los anillos Raschig. El nivel de interfaz en la parte inferior de la columna se observó visualmente y se controló a través de una válvula operada manualmente en la corriente acuosa acidulada que salía del fondo de la columna. Se dejó que la corriente de HCl gaseoso agotada abandonara la parte superior de la columna.

30 La corriente de HCl gaseoso (1695 g/h, 95 °C) utilizada se preparó de acuerdo con el Ejemplo 1. Se puso en contacto a contracorriente en la configuración de absorción descrita anteriormente con agua desmineralizada (825 g/h) a una temperatura de 95 °C. Se tomaron muestras de la fase acuosa de la parte inferior. Se determinó que la concentración de HCl en esta muestra era del 18 % en peso.

35 La solución que contenía HCl resultante se usó posteriormente para acidular una solución de succinato de magnesio al 20 % en peso. Esta solución de alimentación de succinato de magnesio (mezcla acuosa) se preparó mediante la adición de hidróxido de magnesio (58 g) a una solución de 118 g de ácido succínico en 664 g de agua y la mezcla se agitó hasta la disolución completa. Se suponía que esta corriente de HCl gaseoso se semejaría a una solución de succinato de magnesio obtenida en un procedimiento de fermentación. Aunque una solución de succinato de magnesio obtenida en un procedimiento de fermentación en general comprende compuestos distintos al succinato de magnesio, tal como una cantidad relativamente grande de impurezas, la solución de succinato de magnesio preparada para este ejemplo se consideró suficientemente semejante a una solución de succinato de este tipo obtenida en un procedimiento de fermentación para mostrar la prueba de concepto de que la invención funciona.

45 Posteriormente, se acidularon 100 g de la solución de succinato de magnesio preparada mediante la adición de 60 g de la solución que contenía HCl (18 % en peso) a una temperatura de 95 °C. Se determinó la composición de la mezcla acidulada y se descubrió que contenía ácido succínico al 11 % en peso, cloruro de magnesio al 8 % en peso y HCl al <0,5 % en peso.

50 Este ejemplo muestra que mediante la absorción separada con agua seguida de la acidulación se obtiene una mezcla de producto acidulado que contiene ácido succínico al 11 % en peso y cloruro de magnesio al 8 % en peso disueltos en agua. La retirada completa del producto de ácido succínico produciría una solución de cloruro de magnesio al 9 % en peso en agua. Por tanto, si esta solución se alimentase a un procedimiento de termohidrólisis, se necesitaría evaporar 10 kg de agua por cada kg de cloruro de magnesio.

#### **Ejemplo 3: Absorción/acidulación integradas con alimentación de carboxilato de magnesio líquido**

55 En este ejemplo, una corriente de HCl gaseoso preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 se absorbió directamente en una solución de succinato de magnesio, acidificando de este modo el succinato en ácido succínico y obteniendo

adicionalmente cloruro de magnesio.

Una corriente de HCl gaseoso (1695 g/h, 95 °C) preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 se puso en contacto a contracorriente en la configuración de absorción descrita en el Ejemplo 2 con la solución de succinato de magnesio al 20 % en peso preparada de acuerdo con la descripción del Ejemplo 2 (1320 g/h) a una temperatura de 95 °C. De este modo, la etapa de absorción descrita en el Ejemplo 2 se repitió eficazmente usando la solución de alimentación de succinato de magnesio en lugar de agua desmineralizada. Se tomaron muestras de la fase acuosa de la parte inferior y se analizaron. Se determinó que la composición de la mezcla acidulada era ácido succínico al 15 % en peso, cloruro de magnesio al 12 % en peso y HCl al <0,5 % en peso.

Este ejemplo muestra que mediante la absorción y acidulación integradas se obtiene una mezcla de producto acidulado que contiene ácido succínico al 15 % en peso y cloruro de magnesio al 12 % en peso disueltos en agua. La retirada completa del producto de ácido succínico proporcionaría una solución de cloruro de magnesio al 14 % en peso en agua. Por tanto, si esta solución se alimentase a un procedimiento de termohidrólisis, se necesitaría evaporar 6 kg de agua por cada kg de cloruro de magnesio, lo que es solo el 60 % de la cantidad de agua que se habría necesitado en el ejemplo 2.

#### **Ejemplo 4: Absorción/acidulación integradas con alimentación de carboxilato de magnesio líquido de temperatura aumentada**

Se repitió el Ejemplo 3, pero en lugar de una solución de succinato de magnesio que tenía una temperatura de 95 °C, se usó un succinato de magnesio que tenía una temperatura de 120 °C. Se tomaron muestras de la fase acuosa de la parte inferior y se analizaron. Se determinó que la composición de la mezcla acidulada era ácido succínico al 16 % en peso, cloruro de magnesio al 13 % en peso y HCl al <0,5 % en peso. Este ejemplo muestra que, mediante el aumento de la temperatura de alimentación de la alimentación líquida de carboxilato de magnesio, las concentraciones en la mezcla de producto acidulado aumentan a ácido succínico al 16 % en peso y cloruro de magnesio al 13 % en peso disuelto en agua en comparación con el ejemplo 3. La retirada completa del producto de ácido succínico produciría una solución de cloruro de magnesio al 16 % en peso en agua. Por tanto, si esta solución se alimentase a un procedimiento de termohidrólisis, se necesitaría evaporar 5 kg de agua por cada kg de cloruro de magnesio, que es menos agua en comparación con el ejemplo 3.

#### **Ejemplo 5: Absorción/acidulación integradas con alimentación de suspensión de carboxilato de magnesio**

Se repitió el Ejemplo 3, pero en lugar de usar la solución de carboxilato de magnesio al 20 % en peso (1320 g/h), se usó una suspensión de lactato de magnesio al 29 % en peso (1310 g/h). El lactato de magnesio al 29 % en peso es equivalente al succinato de magnesio al 20 % en peso en términos de grupos carboxilato por unidad de peso. La suspensión de alimentación de lactato de magnesio se preparó mediante la adición de hidróxido de magnesio (116 g) a una solución de 360 g de ácido láctico en 1948 g de agua. Se suponía que esta solución se asemejaría a una suspensión de lactato de magnesio obtenida en un procedimiento de fermentación. Aunque las soluciones obtenidas en un procedimiento de fermentación normalmente comprenden compuestos adicionales, en particular impurezas tales como azúcares, proteínas y/o biomasa, la solución de alimentación preparada en este ejemplo se considera suficientemente semejante a dichas soluciones de manera que la prueba de concepto mostrada en este Ejemplo se aplica igualmente a las soluciones de alimentación obtenidas en un procedimiento de fermentación.

Se tomaron muestras de la fase acuosa de la parte inferior y se analizaron. Se determinó que la composición de la mezcla acidulada era ácido láctico al 23 % en peso, cloruro de magnesio al 12 % en peso y HCl al <0,5 % en peso.

Este ejemplo muestra que la absorción y acidulación integradas también pueden realizarse con una alimentación de suspensión de carboxilato y que se obtiene una mezcla de producto acidulado que contiene ácido láctico al 23 % en peso y cloruro de magnesio al 12 % en peso disueltos en agua. La retirada completa del producto de ácido láctico produciría una solución de cloruro de magnesio al 16 % en peso en agua. Por tanto, si esta solución se alimentase a un procedimiento de termohidrólisis, se necesitaría evaporar 5 kg de agua por cada kg de cloruro de magnesio.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un ácido carboxílico mediante acidificación de una alimentación líquida que comprende una sal de carboxilato, procedimiento que comprende las etapas de
  - 5 - proporcionar una alimentación líquida que comprende carboxilato de magnesio, teniendo la alimentación líquida una temperatura de 60-120 °C;
  - proporcionar una alimentación de gas que comprende cloruro de hidrógeno gaseoso sometiendo un líquido acuoso que comprende cloruro de magnesio a una etapa de descomposición térmica en la que el líquido acuoso que comprende cloruro de magnesio se somete a una temperatura de al menos 300 °C, descomponiendo de este modo cloruro de magnesio en óxido de magnesio y cloruro de hidrógeno, obteniéndose por tanto un sólido
  - 10 que comprende óxido de magnesio y un gas que comprende cloruro de hidrógeno gaseoso, teniendo la alimentación de gas una relación de peso de cloruro de hidrógeno a agua de entre 1:10 y 1:4; y
  - acidificar el carboxilato a ácido carboxílico poniendo en contacto la alimentación líquida con la alimentación de gas, formando de este modo un efluente líquido que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio,

comprendiendo el procedimiento adicionalmente una etapa de separación, en la que el ácido carboxílico y la sal de cloruro presentes en el efluente líquido se separan entre sí, obteniendo de este modo una corriente de producto de ácido carboxílico y una solución o suspensión de cloruro de magnesio, en la que la solución o suspensión de cloruro de magnesio se proporciona en forma de un líquido que comprende cloruro de magnesio a la etapa de descomposición térmica.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de peso de cloruro de hidrógeno a agua en la alimentación de gas es de entre 1:5 y 1:4.
3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de separación comprende una etapa de extracción o una etapa de precipitación.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la alimentación líquida tiene una temperatura de 80-120 °C a presión atmosférica.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de la alimentación líquida es de 1-50 °C, preferentemente 3-25 °C más alta que la temperatura de la alimentación de gas.
6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la alimentación de gas comprende adicionalmente al menos un 25 % en peso de gas inerte, preferentemente un gas inerte seleccionado entre el grupo que consiste en N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y mezclas de los mismos.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas de alimentación comprende al menos un 2 % en peso de cloruro de hidrógeno.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el carboxilato se selecciona entre el grupo que consiste en lactato, succinato, propionato, 3-hidroxipropionato, hidroxibutirato, citrato, fumarato, itaconato, adipato, acrilato, levulinato, maleato, 2,5-furanodicarboxilato, acilato graso y un lactilato y/o mezclas de los mismos, preferentemente entre el grupo que consiste en lactato, succinato, propionato, 2,5-furandicarboxilato y 3-hidroxipropionato, en particular entre el grupo de lactato y succinato.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende adicionalmente la etapa de preparar la alimentación líquida mediante una etapa de fermentación.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que se realiza una etapa de concentración después de la etapa de fermentación y antes de la etapa de acidificación, dando como resultado una alimentación líquida con una temperatura de al menos 60 °C.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el óxido de magnesio que es resultado de la etapa de descomposición térmica se hidrata con agua para formar una suspensión de hidróxido de magnesio, en la que el hidróxido de magnesio se proporciona como agente neutralizante a una fermentación, opcionalmente después de la conversión en carbonato de magnesio.
- 45 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un procedimiento integrado 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 mediante la adición de una base de magnesio seleccionada entre óxido de magnesio e hidróxido de magnesio, obteniendo de este modo un carboxilato de magnesio,
  - 50 - someter el carboxilato de magnesio a una etapa de acidificación en la que el carboxilato de magnesio se pone en contacto con una corriente de gas que comprende HCl gaseoso para formar un efluente líquido que

- comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio,
- someter el efluente líquido que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio a una etapa de separación para producir un ácido carboxílico y un líquido que comprende cloruro de magnesio,
  - someter el líquido acuoso que comprende cloruro de magnesio a una temperatura de al menos 300 °C, descomponiendo de este modo el cloruro de magnesio en óxido de magnesio y cloruro de hidrógeno, obteniendo por tanto un sólido que comprende óxido de magnesio y un gas que comprende cloruro de hidrógeno gaseoso, gas que se proporciona a la etapa de acidificación,
  - proporcionar el óxido de magnesio como agente neutralizante a la etapa de fermentación, ya sea como tal o después de la conversión en hidróxido de magnesio.
- 5
- 10 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que se realiza una etapa de concentración después de la etapa de fermentación y antes de la etapa de acidificación, dando como resultado una alimentación líquida con una temperatura de al menos 60 °C.

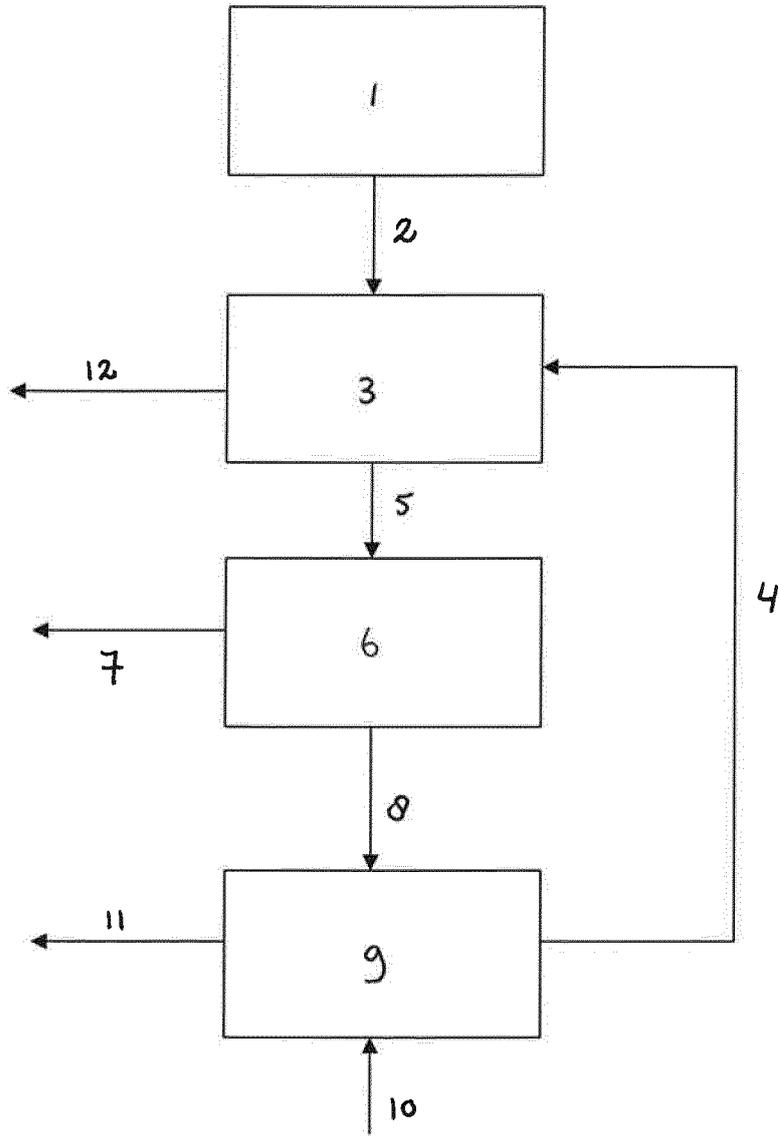


Fig. 1

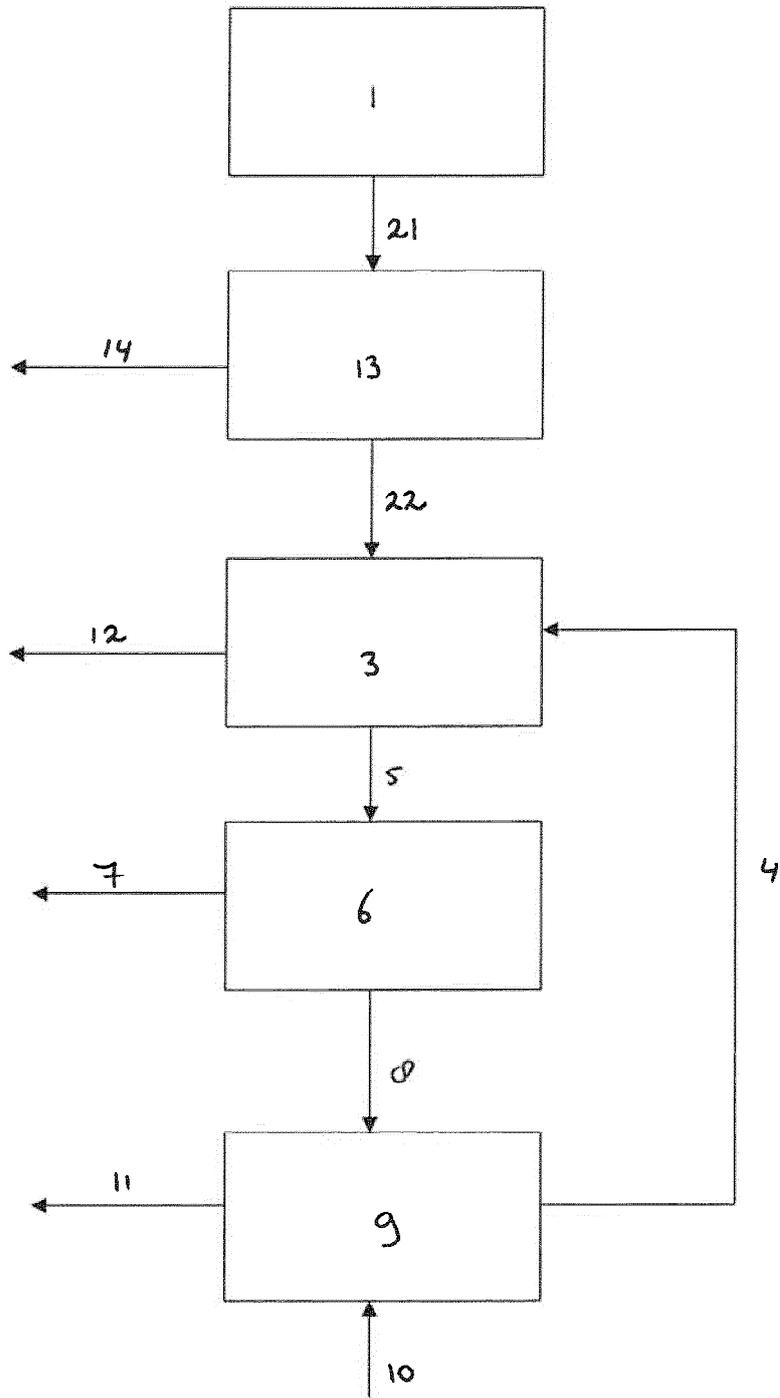


Fig. 2

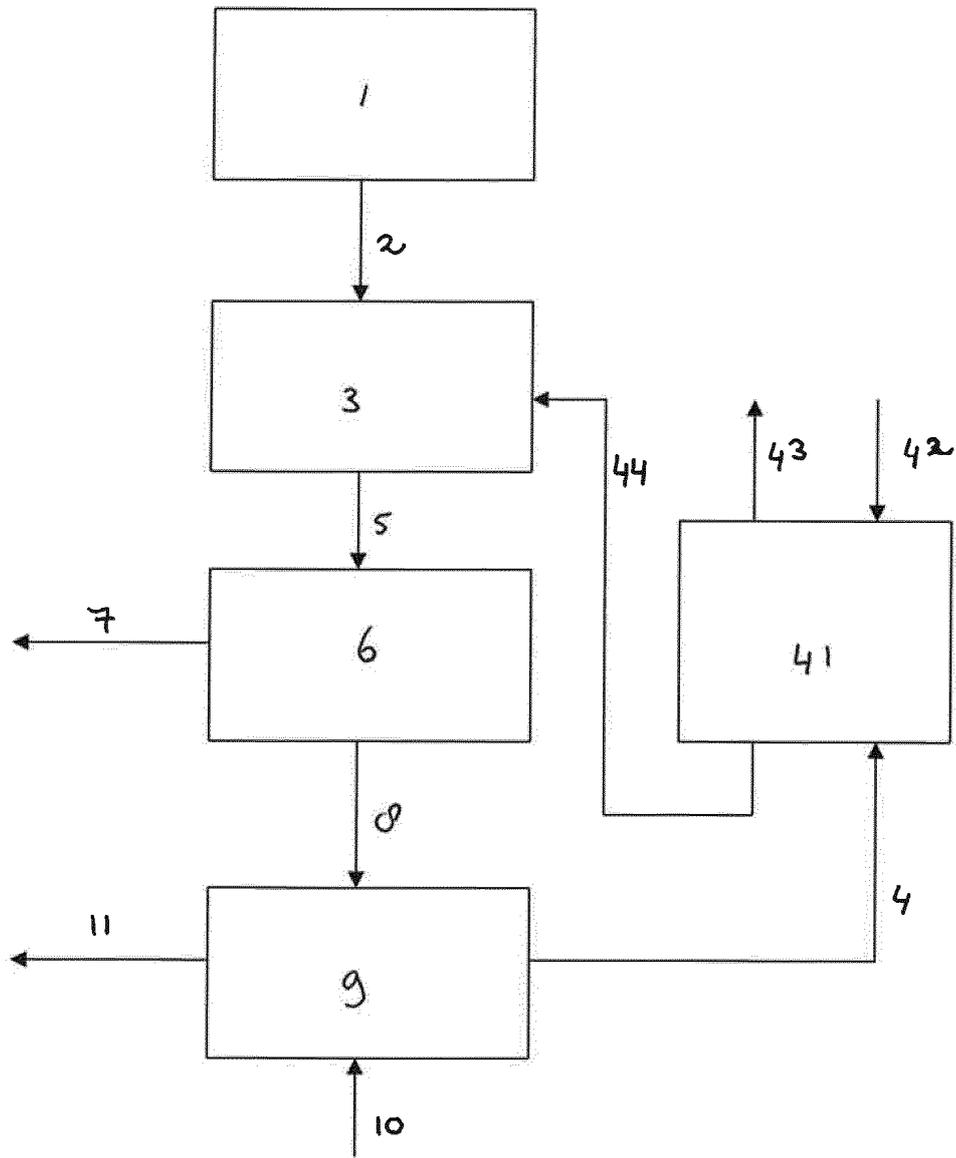


Fig. 3