

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 554**

51 Int. Cl.:

**B01D 11/04** (2006.01)  
**C07C 51/48** (2006.01)  
**C07C 55/10** (2006.01)  
**C07C 57/13** (2006.01)  
**C07C 57/15** (2006.01)  
**C07C 59/01** (2006.01)  
**C07C 59/06** (2006.01)  
**C07C 59/08** (2006.01)  
**C12P 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2012 PCT/EP2012/076741**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13093047**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012 E 12806504 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2794049**

54 Título: **Procedimiento de aislamiento de un ácido carboxílico a partir de una solución acuosa**

30 Prioridad:

**23.12.2011 EP 11195691**  
**23.12.2011 US 201161579730 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DE HAAN, ANDRÉ BANIER;**  
**VAN KRIEKEN, JAN y**  
**ĐEKIC ZIVKOVIC, TANJA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 689 554 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 de aislamiento de un ácido carboxílico a partir de una solución acuosa

- 5 La invención se dirige a un procedimiento para la fabricación de un ácido carboxílico a través de un procedimiento integrado.

Los ácidos carboxílicos se pueden fabricar por la fermentación de una fuente de carbono, tal como carbohidratos o glicerol, mediante microorganismos. En tal procedimiento de fermentación, una fuente de carbohidratos típicamente se fermenta por medio de un microorganismo para formar ácido carboxílico. El líquido en el que se fermenta la fuente de carbohidratos 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. Como tal disminución del pH puede dañar el procedimiento metabólico del microorganismo, es una práctica común añadir un agente neutralizante, es decir, una base, en los medios de fermentación para neutralizar el pH. Como resultado, el ácido carboxílico producido en los medios de fermentación está presente típicamente en forma de una sal de carboxilato. Aunque hay microorganismos que son, en cierta medida, resistentes a ambientes ácidos, de modo que la fermentación puede realizarse a un pH bajo (por ejemplo, a un pH de 3), incluso en estos procedimientos, al menos una parte del ácido carboxílico se obtiene como sal de carboxilato.

- 15 Para recuperar el ácido carboxílico del caldo de fermentación después de la fermentación, se requiere un procesamiento posterior. En dicho procesamiento, la sal de carboxilato en el caldo de fermentación necesita convertirse en ácido carboxílico. Además, el ácido carboxílico (o carboxilato si aún no se ha convertido) debe aislarse del caldo de fermentación. Como un caldo de fermentación comprende muchos compuestos, que incluyen cantidades significativas de biomasa (tal como microorganismos) y sal (que se originan del agente neutralizante), recuperar y aislar el ácido carboxílico puede ser bastante complejo, requiriendo típicamente múltiples etapas de procesamiento y generando material de desecho, en particular residuos salinos.

- 20 El documento WO95/03268 (A. E. Staley Manufacturing Co.) describe la recuperación de ácido orgánico de un caldo de fermentación: clarificando el caldo para eliminar las impurezas; añadiendo suficiente ácido mineral para disminuir el pH de la alimentación clarificada de este modo hasta entre 1,0 y 4,5, produciendo una alimentación acidulada que está sustancialmente saturada con respecto a al menos un electrolito seleccionado del grupo que consiste en  $MHSO_4$ ,  $M_2SO_4$ ,  $M_3PO_4$ ,  $M_2HPO_4$ ,  $MH_2PO_4$  y  $MNO_3$ , en los que M se selecciona del grupo que consiste en Na,  $NH_4$  y K; extrayendo la alimentación acidulada con una mezcla de extracción que incluye (a) agua, (b) suficiente ácido mineral para mantener el pH de la alimentación entre 1,0 y 4,5, y (c) un disolvente oxigenado que tiene una miscibilidad limitada con agua y la alimentación acidulada, teniendo el disolvente oxigenado de 4 a 12 átomos de carbono y teniendo al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, éster, ceto, éter, carbonilo y amido con la extracción que produce un extracto de disolvente y un primer refinado; y extrayendo de nuevo el extracto de disolvente con un líquido acuoso, produciendo de este modo un extracto acuoso rico en ácido orgánico y un refinado disolvente agotado en ácido orgánico.

- 30 La patente estadounidense n.º 2.710.880 (Filachione y col.) describe un procedimiento para la recuperación de ácido láctico purificado a partir de una solución acuosa que comprende disolver, en dicha solución, una cantidad de una sal inorgánica soluble al menos equivalente al ácido láctico en la solución, después extraer el ácido láctico de la solución resultante mediante el contacto de la solución con un disolvente orgánico seleccionado del grupo que consiste en alcoholes alifáticos y cetonas que tienen de tres a cuatro átomos de carbono y recuperar el ácido láctico del disolvente orgánico.

- 35 La patente estadounidense n.º 4.698.303 (Bailey y col.) proporciona un procedimiento para la producción de ácido láctico mediante fermentación continua utilizando procedimientos particulares de tratamiento previo de medios, fermentación de reciclado celular, acidificación de caldo de fermentación y separación de ácido láctico.

- 40 El documento WO0017378 (IMI Tami) describe un procedimiento para la preparación de ácido láctico, que propone abordar estas deficiencias. En el procedimiento de esta referencia, se fabrica ácido láctico mediante fermentación, estando el pH, durante la fermentación, ajustado con, por ejemplo, hidróxido de magnesio para formar lactato de magnesio. El lactato de magnesio se hace reaccionar con HCl en un medio acuoso para formar una mezcla de reacción que comprende ácido láctico y cloruro de magnesio disuelto. El ácido se recupera de la solución de sal a través de la extracción directa con un líquido orgánico, seguida de la extracción inversa de la solución de ácido orgánico usando agua, para formar una solución de ácido láctico de producto. El disolvente de extracción se selecciona entre aminas, alcoholes y éteres, preferentemente alcohol isoamílico, éter diisopropílico y Alamina 336. La solución de cloruro de magnesio restante se puede someter a una etapa de termólisis, en la que el cloruro de magnesio se convierte en polvo de óxido de magnesio y ácido clorhídrico. El polvo de óxido de magnesio se convierte en hidróxido de magnesio, que se recicla para la etapa de fermentación. El ácido clorhídrico se recicla para la etapa de acidificación.

- 45 El procedimiento de esta referencia resulta bastante interesante sobre pape debido a que hace posible que se recicle el magnesio y el cloruro, evitando de este modo la formación de sal residual. Sin embargo, el procedimiento, tal como se ha descrito en el documento WO0017378 no es, como tal, adecuado para la operación comercial, por

una serie de razones. Se ha observado que una cantidad sustancial de disolvente de extracción acaba en la solución de sal proporcionada para la etapa de termohidrólisis. Esto resulta desventajoso, no solo porque la pérdida de disolvente es, como tal, no deseable, sino también porque la incineración de los componentes orgánicos en un entorno que también contiene cloro tiene el riesgo de la formación de productos secundarios no deseables.

Se ha observado, adicionalmente, que la solución de ácido acuosa de producto formada en el documento WO00/17378 contiene contaminantes no deseables, que son, además, difíciles de retirar.

Por lo tanto, existe la necesidad de una versión adaptada del procedimiento descrito en el documento WO00/17378 que no esté afectada por las desventajas anteriores. La presente invención proporciona tal procedimiento.

Tal como se describe en la reivindicación 1 adjunta a la misma, la presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de ácido carboxílico, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- someter una mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y al menos el 5 % en peso de cloruro de magnesio disuelto, basándose en el peso total de agua y material disuelto en la mezcla acuosa, a una etapa de extracción directa, en la que el ácido carboxílico se extrae de la mezcla acuosa en un primer líquido orgánico que comprende un disolvente orgánico, seleccionándose el disolvente orgánico del grupo de cetonas C5-C8, obteniendo de este modo una solución de ácido carboxílico orgánica y un líquido residual acuoso que comprende cloruro de magnesio,
- someter la solución de ácido carboxílico orgánica a una etapa de extracción inversa, en la que el ácido carboxílico se extrae de la solución de ácido carboxílico orgánica en un líquido acuoso, obteniendo de este modo una solución de ácido carboxílico acuosa y un segundo líquido orgánico,
- someter el líquido residual acuoso, que comprende cloruro de magnesio derivado de la extracción directa, a una etapa de descomposición térmica a una temperatura de al menos 300 °C, descomponiendo de este modo el cloruro de magnesio en óxido de magnesio y HCl.

El punto decisivo de la presente invención reside en la selección de un disolvente específico en la etapa de extracción. Se ha hallado que el uso de una cetona C5-C8 da como resultado la formación de una solución de ácido carboxílico acuosa de producto final que contiene menos impurezas y que también puede purificarse más fácilmente que las soluciones fabricadas usando los disolventes descritos en el documento WO00/17378. Además, el líquido proporcionado para el procedimiento de descomposición térmica también contiene menos compuestos orgánicos, y los compuestos presentes en el mismo son menos nocivos. Ambos dan lugar a un procedimiento de descomposición térmica que puede operarse en condiciones aceptables de HSE sin requerir aparatos extensos.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que los disolventes descritos en el documento WO0017378 tienen las siguientes desventajas. Debido a su naturaleza básica, tanto los éteres como las aminas tienen una afinidad relativamente alta por la solución de sal, lo que da lugar a una concentración relativamente alta de estos disolventes en la solución de sal que se proporcionará a la etapa de descomposición térmica, en la que estos pueden causar la formación de productos secundarios no deseables mediante una descomposición incompleta. En cuanto a las aminas como disolvente, existe el riesgo adicional de la formación de compuestos de NO<sub>x</sub>, lo que necesita un aparato adicional. En cuanto a los éteres, su provisión a una etapa de descomposición térmica implica riesgos de explosión. Además, por la misma razón, su naturaleza básica, los éteres y las aminas terminarán en la solución de ácido acuosa de producto en cantidades relativamente grandes. Las aminas, en particular, son difíciles de retirar de la misma. Además, se ha hallado que estos compuestos también conducen a una concentración de cloruro aumentada en el producto, debido a la interacción ácido-base de la amina o el éter con HCl. No solo son compuestos de cloruro difíciles de retirar, su presencia también impone requisitos pesados sobre el equipo del procedimiento debido a su naturaleza corrosiva. Los alcoholes mencionados en el documento WO0017378 conducen a la formación de productos secundarios, debido a que estos reaccionan con el ácido. Los productos secundarios terminan en el producto final, del que estos son difíciles de retirar. Los alcoholes de cadena corta tienen una alta solubilidad en agua, lo que da como resultado su terminación en la alimentación para la etapa de descomposición térmica y en el producto. Los alcoholes de cadena larga tienen menos probabilidades de terminar en el producto, pero si lo hacen, estos son difíciles de retirar.

Se ha hallado que, con la selección de un grupo específico de disolventes, a saber, las cetonas C5-C8, estos problemas no se producen. A continuación, se analizarán ventajas adicionales para las realizaciones específicas de la invención.

La presente invención es adecuada para la fabricación de ácidos carboxílicos. En una realización, el ácido carboxílico es un ácido mono-, di- o tri-carboxílico 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 del grupo que consiste en ácido láctico, ácido succínico, ácido propiónico, ácido 3-hidroxi propiónico, ácido 2-, 3- y 4-hidroxibutírico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido adípico, ácido acrílico, ácido levulínico, ácido maleico, ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido mandélico, ácido málico y ácido tartárico. Preferentemente, el ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido láctico, ácido succínico, ácido propiónico, ácido 3-hidroxi propiónico, ácido 2-, 3- y 4-hidroxibutírico y ácido cítrico.

En una realización, el ácido carboxílico se selecciona de los ácidos mono-carboxílicos 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, los ejemplos de ácidos adecuados son ácido propiónico, ácido acrílico, ácido butírico y ácido valérico.

En otra realización, el ácido mono-carboxílico contiene al menos un grupo hidroxilo. Dentro de este grupo, en una realización, se puede preferir la selección del ácido del grupo de ácido láctico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxi-  
5 hidroxi-  
propiónico, ácido 2-, 3- y 4-hidroxibutírico. En otra realización, dentro de este grupo, se puede preferir la selección del ácido del grupo de ácido glicólico, ácido 3-hidroxi-  
propiónico y ácido 2-, 3- y 4-hidroxibutírico. En una realización adicional, se puede preferir que el ácido sea ácido láctico.

En otra realización, el ácido carboxílico es un ácido policarboxílico, más en particular, un ácido di- o tri-carboxílico 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 del grupo que consiste en ácido succínico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido adípico, ácido maleico, ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido mandélico, ácido málico y ácido tartárico.  
10 Preferentemente, el ácido policarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido succínico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido adípico y ácido 2,5-furandicarboxílico. El ácido policarboxílico puede seleccionarse, en particular, de ácido succínico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido 2,5-furandicarboxílico.

15 En el procedimiento según la invención, una mezcla que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio se somete a la combinación de una etapa de extracción inversa y una etapa de extracción directa. En el procedimiento según la invención, estas etapas se llevan a cabo mediante el

- sometimiento de una mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y al menos el 5 % en peso de cloruro de  
20 magnesio disuelto, basándose en el peso total de agua y material disuelto en la mezcla acuosa a una etapa de extracción directa, en la que el ácido carboxílico se extrae de la mezcla acuosa en un primer líquido orgánico que comprende un disolvente orgánico, obteniendo de este modo una solución de ácido carboxílico orgánica y un líquido residual acuoso que comprende cloruro de magnesio,
- el sometimiento de la solución de ácido carboxílico orgánica a una etapa de extracción inversa, en la que el  
25 ácido carboxílico se extrae de la solución de ácido carboxílico orgánica en un líquido acuoso, obteniendo de este modo una solución de ácido carboxílico acuosa y un segundo líquido orgánico.

Sin desear estar limitado por la teoría, se cree que uno o más de los siguientes efectos pueden ocurrir en el  
30 procedimiento de extracción en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Puede ser que la presencia del cloruro de magnesio en la mezcla acuosa mejore la extracción del ácido carboxílico de la mezcla acuosa en el primer líquido orgánico. En segundo lugar, es posible que el cloruro de magnesio disuelto reduzca la solubilidad del disolvente orgánico en agua. En particular, a mayores concentraciones de cloruro de  
35 magnesio disuelto, puede disolverse menos disolvente en la mezcla acuosa. Este efecto puede ser más fuerte a temperaturas más altas, en particular en el intervalo de temperatura de 20 °C a 100 °C. Por consiguiente, la extracción directa y/o inversa se realiza preferiblemente a una temperatura de al menos 25 °C, preferiblemente al menos 30 °C, más preferiblemente al menos 40 °C. La menor solubilidad del líquido orgánico en agua dará como resultado corrientes con mayor pureza y menores pérdidas de disolvente tanto en la extracción directa como en la inversa y, por lo tanto, puede conducir a un procedimiento más eficiente. Por el contrario, la solubilidad del agua en  
40 el alcohol y la solubilidad del alcohol en el agua aumentan al aumentar la temperatura en el intervalo de temperatura de 25 °C y 100 °C.

En tercer lugar, la solubilidad del agua en el disolvente orgánico durante la extracción también puede reducirse por la presencia del cloruro de magnesio disuelto.

En cuarto lugar, se encontró que el cloruro de magnesio disuelto puede suprimir la formación de emulsión, mejorando de este modo la separación de fases entre los líquidos acuosos y orgánicos. Esto es especialmente  
45 ventajoso cuando la mezcla acuosa comprende trazas de biomasa. La biomasa que se origina en un procedimiento de fermentación típicamente comprende compuestos que pueden actuar como surfactantes. En consecuencia, cuando una mezcla acuosa que comprende biomasa se pone en contacto con un disolvente orgánico, típicamente se formará una emulsión. Dicha formación de emulsión es indeseable, ya que puede interrumpir el procedimiento de  
50 extracción y la separación de fases.

La mezcla acuosa comprende al menos el 5 % en peso de cloruro de magnesio disuelto. A fin de aumentar la eficacia de la etapa de extracción en el procedimiento según la invención, se prefiere que estén presentes mayores cantidades de cloruro de magnesio disuelto en la mezcla acuosa. Por lo tanto, la concentración del cloruro de  
55 magnesio disuelto en la mezcla acuosa es preferentemente tan alta como sea posible. La mezcla acuosa comprende preferentemente al menos el 10 % en peso, más preferentemente al menos el 15 % en peso del cloruro de magnesio, basándose en el peso total de agua y material disuelto en la mezcla acuosa (es decir, el peso total de la mezcla acuosa que excluye cualquier materia sólida). Incluso más preferentemente, la mezcla acuosa comprende al menos el 20 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 25 % en peso de cloruro de magnesio disuelto.

Puede ser posible usar al menos el 30 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 35 % de cloruro de  
60 magnesio disuelto, basándose en el peso total de la mezcla acuosa. El valor máximo se determina, en general, mediante la solubilidad del cloruro de magnesio, que es de aproximadamente el 45 % en peso.

Preferentemente, la mezcla acuosa tiene una concentración de cloruro de magnesio disuelto que es tan alta como sea posible, es decir, cerca de la solubilidad del cloruro de magnesio, es decir, cerca de la cantidad de peso máxima del cloruro de magnesio que puede disolverse en la mezcla acuosa, medida a la temperatura a la que se realiza la  
65 extracción directa. Aunque el cloruro de magnesio no disuelto puede estar presente en la mezcla acuosa, este no es

deseable. Por lo tanto, la concentración de sal en la mezcla acuosa preferentemente no es mayor que la solubilidad del cloruro de magnesio en la mezcla acuosa, para evitar la precipitación. Por consiguiente, en una realización, la mezcla acuosa tiene una concentración de cloruro de magnesio disuelto dentro del 10 % en peso, preferentemente dentro del 5 % en peso de la solubilidad del cloruro de magnesio en la mezcla acuosa. El cloruro de magnesio disuelto, tal como se usa en el presente documento, se refiere a cloruro de magnesio en su estado disuelto, es decir, en forma de iones solvatados, en agua.

A este respecto, se observa que los caldos de fermentación tienen, en general, una concentración de cloruro de magnesio del orden del 0,1 % en peso (antes de añadir sales inorgánicas, tales como agentes neutralizantes). Incluso cuando tal caldo se concentra después de la fermentación, la concentración de cloruro de magnesio será inferior al 5 % en peso. Por lo tanto, el cloruro de magnesio presente en la mezcla que se va a extraer no estará presente en el caldo de fermentación como tal; en general, este se origina a partir de la adición de HCl durante una etapa de acidificación y, opcionalmente, a partir de la adición de cloruro de magnesio adicional y/o de una etapa de concentración.

El término "extracción" como se usa en la presente memoria se refiere a la extracción líquido-líquido, también conocida como extracción con disolvente. La extracción con disolvente es un procedimiento de extracción basado en la diferencia de solubilidad de un compuesto en dos líquidos diferentes, es decir, en el presente caso, la solubilidad del ácido carboxílico en agua (presente en la mezcla acuosa y el líquido acuoso) en relación con la solubilidad del ácido carboxílico en el disolvente orgánico (presente en el líquido orgánico). La extracción directa es el procedimiento en el que el compuesto a extraer se extrae de la mezcla acuosa en el líquido orgánico. La extracción inversa es el procedimiento en el que el compuesto a extraer se extrae del líquido orgánico en un líquido acuoso.

El término "solubilidad", como se usa en el presente documento, se refiere a la cantidad de peso máximo de un compuesto que puede disolverse en una cierta cantidad de una mezcla acuosa a una temperatura determinada.

La extracción directa y la extracción inversa, tal como se usan en el procedimiento de la invención, se basan en la diferencia en solubilidad del ácido carboxílico en agua y el disolvente orgánico a diferentes temperaturas. La solubilidad de un compuesto en un disolvente en relación con otro disolvente puede expresarse en términos de la relación de distribución (*DR*). Esta relación da una indicación de cómo se distribuirá un compuesto sobre la fase acuosa (por ejemplo, la mezcla acuosa) y la fase orgánica (por ejemplo, el líquido orgánico) en un sistema de dos fases en equilibrio. La relación de distribución puede definirse como la proporción de la concentración de ácido carboxílico disuelta en la fase orgánica ( $[\text{ácido carboxílico}]_{\text{orgánica}}$ ) sobre la concentración del ácido carboxílico disuelto en agua ( $[\text{ácido carboxílico}]_{\text{acuosa}}$ ), siempre que las dos fases estén en equilibrio entre sí:

$$DR = \frac{[\text{ácido carboxílico}]_{\text{orgánica}}}{[\text{ácido carboxílico}]_{\text{acuosa}}} \quad (1)$$

A partir de la fórmula (1) se puede concluir que cuanto mayor sea la relación de distribución, más ácido carboxílico se disolverá en la fase orgánica.

La relación de distribución depende de muchas variables, incluida la temperatura y la composición específica de la fase orgánica y acuosa. Por ejemplo, la concentración del cloruro de magnesio disuelto en la mezcla acuosa y el tipo de disolvente utilizado influirán en la relación de distribución. Durante la extracción directa, el ácido carboxílico preferiblemente se disolverá mejor en el disolvente orgánico que en agua. En consecuencia, la relación de distribución en la extracción directa debe ser lo más alta posible. En particular, es deseable una alta relación de distribución durante la extracción directa ya que cualquier ácido carboxílico aún presente en el líquido residual conducirá directamente a una disminución del rendimiento total de ácido carboxílico cuando este líquido residual no se pueda volver a procesar y/o reciclar al procedimiento otra vez, o usarse para otros propósitos y deba desecharse. En caso de que la relación de distribución durante la extracción directa sea alta, se perderá relativamente poco ácido carboxílico ya que la mayor parte del ácido carboxílico se habrá disuelto en el líquido orgánico.

Se prefiere que la *DR* en la extracción directa, también indicada como  $D_{FE}$ , sea al menos 0,1, más en particular al menos 0,4, aún más en particular al menos 0,8.

Durante la extracción inversa, lo opuesto es verdadero. El ácido carboxílico preferiblemente se disolverá mejor en la fase acuosa que en el líquido orgánico. Se prefiere que la *DR* en la extracción inversa, también indicada como  $D_{BE}$ , sea a lo sumo de 0,5, más en particular a lo sumo de 0,3, aún más en particular a lo sumo de 0,1.

Si la relación de distribución para la extracción directa es mayor que la relación de distribución para la extracción inversa, esto contribuirá a un efecto de concentración, donde la solución acuosa de ácido carboxílico obtenida después de la extracción inversa tiene una concentración de ácido carboxílico mayor que la mezcla acuosa utilizada como material de partida en la extracción directa. A fin de lograr un efecto de concentración, se prefiere que la relación entre  $D_{FE}$  y  $D_{BE}$  sea al menos de 1,1, más preferentemente de al menos 2. La relación entre  $D_{FE}$  y  $D_{BE}$  generalmente no será mayor de 10.

El procedimiento de la invención comprende la etapa de proporcionar una mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio disueltos. La mezcla acuosa es la mezcla que se va a extraer con el líquido orgánico. La mezcla acuosa es preferiblemente una solución acuosa, ya que la extracción puede realizarse más

fácilmente cuando no está presente materia sólida. Tal solución se puede denominar como una solución de alimentación acuosa. Sin embargo, la presencia de materia sólida en la mezcla acuosa es posible en cierta medida, dependiendo del equipo utilizado, como será evidente para el experto. Por lo tanto, la mezcla acuosa también puede ser una suspensión. Los ejemplos de materia sólida que pueden estar presentes en dicha suspensión son ácido carboxílico en forma sólida, cloruro de magnesio no disuelto e impurezas insolubles.

El contenido de ácido carboxílico presente en la mezcla acuosa es preferiblemente tan alto como sea posible. En función de la solubilidad del ácido, la mezcla acuosa puede comprender, por ejemplo, al menos el 5 % en peso, preferiblemente al menos el 10 % en peso, más preferiblemente al menos el 15 % en peso de ácido carboxílico, con base en el peso total de la mezcla acuosa. El agua presente en la mezcla acuosa puede estar saturada con ácido carboxílico. La mezcla acuosa puede comprender ácido carboxílico en forma sólida, pero preferentemente el contenido sólido es tan bajo como sea posible, ya que los sólidos pueden crear una extracción y una separación de fases más desafiantes. Dentro del alcance de la persona experta se encuentra la determinación del tipo de equipo de extracción disponible en el mercado capaz de manipular sólidos. Por consiguiente, el contenido de ácido carboxílico en la mezcla acuosa puede ser superior, pero preferentemente es igual a o inferior a la solubilidad del ácido carboxílico en la mezcla acuosa. Preferentemente, más del 99 % en peso del ácido carboxílico presente en la mezcla acuosa se encuentra en forma disuelta.

En una realización, la mezcla acuosa tiene un pH de 2 o inferior, típicamente un pH inferior a 1, por ejemplo, un pH de 0-1. Se prefiere que el pH sea relativamente bajo para garantizar que el ácido carboxílico esté presente en la mezcla en forma ácida, permitiendo la extracción.

La mezcla acuosa puede comprender además impurezas, en particular impurezas que se originan del procedimiento de fermentación. Dichas impurezas pueden ser solubles o insolubles en la mezcla acuosa. Ejemplos de impurezas disueltas son azúcares, proteínas y sales. La biomasa insoluble (por ejemplo, microorganismos) y las sales insolubles son ejemplos de impurezas insolubles. Estas impurezas pueden estar típicamente presentes en un caldo de fermentación.

En determinadas realizaciones, se puede preferir que el ácido carboxílico tenga una solubilidad en agua que sea superior a la del cloruro de magnesio, en la que la solubilidad se define como la cantidad de peso máxima de un compuesto que puede disolverse en 100 g a 20 °C. Por tanto, resulta posible disolver una mayor cantidad de ácido carboxílico en la mezcla acuosa que la cantidad de cloruro de magnesio disuelto sin la producción de precipitación del cloruro de magnesio o el ácido carboxílico. Por ejemplo, en caso de que se use  $MgCl_2$  como cloruro de magnesio disuelto, el ácido carboxílico tiene preferentemente una solubilidad en agua de más de 60 g/100 g a 20 °C, preferentemente más de 80 g/100 g, incluso más preferentemente 100 g/100.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla acuosa discutida anteriormente se somete a una etapa de extracción poniéndola en contacto con un líquido orgánico que comprende un disolvente orgánico seleccionado del grupo de las cetonas C5-C8, obteniendo de ese modo una solución orgánica de ácido carboxílico y un líquido de desecho acuoso que comprende cloruro de magnesio. En esta extracción directa, el ácido carboxílico se separa de las impurezas presentes en la mezcla acuosa disolviéndolo en el primer líquido orgánico. Las impurezas permanecerán en la mezcla acuosa.

Preferentemente, el líquido orgánico comprende al menos el 90 % en peso del disolvente orgánico, preferiblemente al menos el 95 % en peso, más preferiblemente al menos el 99 % en peso. En una realización, el líquido orgánico es el disolvente orgánico. Típicamente, pequeñas cantidades de agua pueden estar presentes en el primer líquido orgánico, en particular cuando el líquido (parcialmente) comprende disolvente orgánico reciclado de una etapa de reciclado después de la extracción.

El disolvente orgánico se selecciona del grupo de cetonas C5-C8.

Se ha encontrado que los compuestos disolventes específicos muestran buenas propiedades en el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular, con respecto a la pureza o capacidad de purificación del producto final y con respecto a la composición del líquido residual que va a proporcionarse a la etapa de descomposición térmica. En algunas realizaciones, el uso de este disolvente está asociado a un efecto de concentración que se produce, en el que la concentración de ácido en el producto final es superior a la concentración de ácido en la mezcla de partida. La selección de un disolvente orgánico adecuado puede contribuir a establecer una alta relación de distribución durante la extracción directa. En ese caso, solo se perderá una cantidad relativamente pequeña de ácido carboxílico en el líquido residual acuoso.

En la presente invención, el disolvente orgánico se selecciona del grupo de cetonas C5-C8. Las mezclas también pueden ser usadas. Las cetonas C9+ no se usan en el presente documento porque estos compuestos pueden dar como resultado más contaminantes en el producto final. Se ha encontrado que el uso de metilisobutilcetona (MIBK) es particularmente atractivo.

La etapa de extracción en el procedimiento de la invención no requiere el uso de agentes de extracción, tales como aminas. De hecho, el uso de agentes de extracción en el disolvente orgánico generalmente no es deseable. Un agente de extracción es un compuesto que forma un complejo con el compuesto que se extraerá (en este caso, ácido carboxílico). Sin embargo, la formación (durante la extracción directa) y el rompimiento del complejo

requerirían una cantidad de energía relativamente grande, de modo que la diferencia de temperatura entre la extracción directa e inversa tendría que ser mayor de lo necesario. De acuerdo con esto, el líquido orgánico preferiblemente no contiene o sustancialmente no contiene ningún agente de extracción, en particular ningún o sustancialmente ningún agente de extracción de amina. De este modo, el ácido carboxílico en el procedimiento de la invención se extrae preferiblemente en su forma ácida neutra y no en forma de una sal o un complejo.

El líquido orgánico está preferiblemente esencialmente libre de aminas, éteres y alcoholes, lo que significa que estos compuestos, si están presentes, están presentes cada uno en una cantidad de menos del 2 % en peso, preferiblemente menos del 1 % en peso, más preferiblemente menos del 0,5 % en peso, calculado sobre el peso del líquido orgánico.

La relación de líquido orgánico con respecto a la mezcla acuosa utilizada en la extracción directa se determina mediante las siguientes consideraciones. Por un lado, si la cantidad de líquido orgánico es relativamente alta, la eficacia de la extracción, expresada como el porcentaje de ácido en la mezcla acuosa que se extrae en el líquido orgánico, será alta. Por otro lado, se deberá usar una gran cantidad de líquido orgánico. Por el contrario, si la cantidad de líquido orgánico es relativamente baja, se requiere menos líquido orgánico, pero se reducirá la eficacia de la extracción.

La relación de distribución (DR) definida anteriormente puede proporcionar una guía a este respecto.

En una realización, la cantidad de líquido orgánico utilizado en la extracción directa puede estar en el intervalo de 0,5/DR a 1,5/DR veces la cantidad de mezcla acuosa.

El uso de una cantidad de líquido orgánico en el intervalo de 0,5/DR a 0,8/DR veces la cantidad de mezcla acuosa para extracción directa puede ser deseable para reducir la cantidad de disolvente usado y ayudará a aumentar la concentración de ácido en el producto final. Sin embargo, el rendimiento de la etapa de extracción puede ser en este caso inferior al 99 %.

El uso de una cantidad de líquido orgánico en el intervalo de 1,3/DR a 1,5/DR veces la cantidad de mezcla acuosa para extracción directa puede dar como resultado un rendimiento de extracción de más del 99 %, pero puede conducir a una reducción de la concentración del ácido en el producto final. El uso de una cantidad de líquido orgánico en el intervalo de 0,8/DR a 1,3/DR, y en particular en el intervalo de 1,0/DR a 1,2/DR, veces la cantidad de mezcla acuosa para extracción directa es lo más deseable, porque se puede obtener, en este intervalo, tanto una concentración óptima de ácido en el producto como un rendimiento de extracción de más del 99 %. El rendimiento de extracción, como se usa en el presente documento, se refiere al porcentaje en peso del ácido carboxílico que se extrae en el líquido orgánico durante la extracción directa.

La extracción directa se lleva a cabo típicamente poniendo en contacto la mezcla acuosa con el primer líquido orgánico, obteniendo de ese modo una solución orgánica de ácido carboxílico y un líquido de desecho acuoso que comprende el cloruro de magnesio. Preferiblemente, la extracción es una extracción a contracorriente, es decir, la mezcla acuosa y el líquido orgánico se ponen en contacto entre sí usando corrientes a contracorriente. En tal configuración, puede obtenerse una extracción muy eficaz de ácido carboxílico en el líquido orgánico, en particular con respecto al rendimiento.

La extracción se realiza preferiblemente en una columna de extracción. En caso de que el disolvente orgánico utilizado tenga una densidad menor que el agua (por ejemplo, en el caso de MIBK), el disolvente orgánico se alimenta preferiblemente al fondo de la columna, mientras que la mezcla acuosa se alimenta en la parte superior de la columna. En consecuencia, se formarán dos fases: una fase superior que comprende el disolvente orgánico y una fase inferior que comprende la mezcla acuosa. En la interfaz de las dos fases, se acumulará cualquier biomasa y/u otra materia sólida presente en la mezcla acuosa. Como se describió anteriormente, la biomasa no causa emulsificación debido a la presencia de la sal en la mezcla acuosa. Al alimentar el disolvente orgánico en el fondo de la columna, el disolvente orgánico se moverá hacia arriba a través de la mezcla acuosa, extrayendo así el ácido carboxílico y formando una solución orgánica de ácido carboxílico. En la parte inferior de la columna, puede obtenerse un líquido residual acuoso, típicamente en forma de una solución salina acuosa, la cual comprende el cloruro de magnesio.

La extracción directa puede realizarse a una temperatura de 20-100 °C, preferiblemente a una temperatura de 30-80 °C, por ejemplo, a una temperatura de 40-60 °C. Para alcanzar la temperatura deseable para la extracción directa, la mezcla acuosa y/o el líquido orgánico pueden calentarse antes de la extracción directa. Como se describió anteriormente, las temperaturas más altas dentro del intervalo de 20-100 °C son ventajosas con respecto a una disminución en la solubilidad del disolvente orgánico en agua. Además, la relación de distribución puede aumentar con el aumento de las temperaturas y/o puede conducir a una concentración aumentada de ácido carboxílico en el producto. En vista de las posibles condiciones corrosivas de la mezcla acuosa ácida, una temperatura superior a 60 °C puede ser desfavorable. Sin embargo, la corrosión puede evitarse, por ejemplo, utilizando equipos de extracción revestidos de plástico o vidrio.

El líquido residual acuoso formado en la extracción directa comprende el cloruro de magnesio. El líquido residual acuoso se obtiene típicamente en forma de una solución salina acuosa, solución que comprende el cloruro de magnesio. Esta solución es relativamente pura, ya que las impurezas insolubles suelen permanecer en la interfaz de la interfase acuosa/orgánica durante la extracción.

Para evitar la pérdida de ácido del sistema, se prefiere que la concentración de ácido carboxílico en el líquido residual sea lo más baja posible. En una realización, la concentración de ácido carboxílico en el líquido residual está por debajo del 1 % en peso, en particular por debajo del 0,5 % en peso, más en particular por debajo del 0,1 % en

peso. Se ha encontrado que la extracción usando el procedimiento de acuerdo con la invención permite obtener estas pérdidas de ácido muy bajas. Para evitar la pérdida de disolvente del sistema y para evitar problemas en el procesamiento posterior, en particular cuando se usa una etapa de descomposición térmica, se prefiere que la concentración de disolvente en el líquido residual sea lo más baja posible. En una realización, la concentración de disolvente en el líquido residual está por debajo del 1 % en peso, en particular por debajo del 0,5 % en peso, más en particular por debajo del 0,2 % en peso, y preferiblemente por debajo del 0,1 % en peso. Se ha encontrado que la extracción usando el procedimiento de acuerdo con la invención permite obtener estas pérdidas muy bajas de disolvente.

Se prefiere que al menos el 80 % del ácido presente en el sistema esté en la fase orgánica después de la extracción directa, en particular al menos el 90 %, preferiblemente al menos el 95 %, más preferiblemente al menos el 98 %, aún más preferiblemente al menos el 99 %.

Se prefiere que al menos el 90 % del cloruro de magnesio presente en el sistema esté presente en el líquido residual acuoso después de la extracción directa, preferiblemente al menos el 95 %, más preferiblemente al menos el 98 %, en particular al menos el 99 %.

La solución orgánica de ácido carboxílico se somete posteriormente a una etapa de extracción inversa. Opcionalmente, la solución orgánica de ácido carboxílico obtenida en la extracción directa se somete a una etapa de lavado intermedia para eliminar cualquier impureza presente en la solución orgánica de ácido carboxílico. Dichas impurezas son típicamente arrastradas de la mezcla acuosa, por ejemplo, iones cloruro o metálicos. En tal etapa de lavado, la solución orgánica de ácido carboxílico se pone en contacto con un líquido de lavado. Tal etapa puede disminuir la cantidad de impurezas, tales como iones cloruro y/o metálicos en el producto final, es decir, la solución acuosa de ácido carboxílico.

La eliminación de estos iones puede prevenir aún más los problemas de corrosión. El líquido de lavado es típicamente un líquido acuoso. En una realización, parte de la solución acuosa de ácido carboxílico formada como producto en la extracción inversa se usa como líquido de lavado. En esta realización, se puede usar para el lavado una pequeña parte, por ejemplo, el 0,5-5 % en peso, en particular, el 0,5-2 % en peso, de la solución acuosa total de ácido carboxílico. El líquido de lavado puede reciclarse posteriormente a la mezcla acuosa, donde nuevamente se someterá a extracción directa. Se debe tener cuidado durante el lavado para no eliminar demasiado ácido del líquido orgánico, ya que esto afectará negativamente la concentración de ácido carboxílico en el producto final. Está dentro del alcance de la persona experta determinar las condiciones de lavado adecuadas.

La solución orgánica de ácido carboxílico formada en la extracción directa es, opcionalmente después de ser lavada, nuevamente extraída en un líquido acuoso, obteniendo de esta manera una solución acuosa de ácido carboxílico y un segundo líquido orgánico. Esta etapa se puede denominar aquí como la segunda extracción o extracción inversa. La extracción inversa da como resultado una solución acuosa de ácido carboxílico, que tiene una mayor pureza y, en particular, una menor concentración de sal que la mezcla acuosa inicial. Además, en algunas realizaciones de la invención, como se explicó anteriormente, la solución acuosa de ácido carboxílico del producto de la presente invención tiene una mayor concentración de ácido carboxílico que la mezcla acuosa.

La proporción de solución de líquido acuoso con respecto a ácido orgánico usada en la extracción inversa se determina mediante las siguientes consideraciones. Por un lado, si la cantidad de líquido acuoso es relativamente alta, la eficacia de la extracción, expresada como el porcentaje de ácido en la solución de ácido orgánico que se extrae en el líquido acuoso será alta. Por otro lado, se deberá usar una gran cantidad de líquido acuoso y disminuirá la concentración del ácido carboxílico en el producto final. Por el contrario, si la cantidad de líquido acuoso es relativamente baja, se mejorará la concentración del ácido carboxílico en el producto final, pero se reducirá la eficacia de extracción.

Se puede derivar un valor adecuado para la relación de solución de líquido acuoso con respecto a ácido orgánico usada en esa extracción inversa a partir de la relación de distribución (DR) definida anteriormente. En una realización, la cantidad de líquido acuoso usado en la extracción inversa es 0,5\*DR a 1,5\*DR veces la cantidad de la solución orgánica de ácido carboxílico.

El uso de una cantidad de líquido acuoso en el intervalo de 0,5\*DR a 0,8\*DR veces la cantidad de solución orgánica de ácido carboxílico para la extracción inversa puede ser deseable para la obtención de una alta concentración de ácido carboxílico en el producto final. Sin embargo, el rendimiento de la etapa de extracción inversa puede en este caso ser inferior al 99 % de rendimiento. El uso de una cantidad de líquido acuoso en el intervalo de 1,3\*DR a 1,5\*DR veces la cantidad de solución orgánica de ácido carboxílico para la extracción inversa puede resultar en un rendimiento de extracción inversa de más del 99 %, pero típicamente conduce a una reducción de la concentración de ácido carboxílico en el producto final. El uso de una cantidad de líquido acuoso en el intervalo de 0,8\*DR a 1,3\*DR, y en particular en el intervalo de 1,0\*DR a 1,2\*DR veces la cantidad de solución orgánica de ácido carboxílico es lo más deseable, porque, en este intervalo, puede obtenerse tanto una concentración óptima de ácido en el producto como un rendimiento de extracción inversa de más del 99 %. El rendimiento de la extracción inversa, como se usa en la presente memoria, se refiere al porcentaje en peso del ácido carboxílico que se extrae en el líquido acuoso durante la extracción inversa.

La extracción inversa se lleva a cabo típicamente poniendo en contacto la solución orgánica de ácido carboxílico con el líquido acuoso, obteniendo de este modo una solución acuosa de ácido carboxílico y un segundo líquido orgánico.



La solución acuosa de ácido carboxílico es la solución del producto. Si así se desea, el segundo líquido orgánico, en su totalidad o en parte, se puede reciclar para extracción directa como primer líquido orgánico, opcionalmente después de haber sido sometido a una etapa de purificación. Preferiblemente, la extracción es una extracción a contracorriente. En tal configuración, se puede obtener una extracción muy eficiente de ácido carboxílico en el líquido acuoso, en particular con respecto al rendimiento.

La extracción se realiza preferiblemente en una columna de extracción. En caso de que el disolvente orgánico utilizado tenga una densidad menor que el agua, el líquido acuoso se alimenta preferiblemente en la parte superior de la columna, mientras que la solución orgánica de ácido carboxílico se alimenta en el fondo de la columna. En consecuencia, se formarán dos fases: una fase superior que comprende el disolvente orgánico y una fase inferior que comprende el líquido acuoso. Al alimentar el líquido acuoso en la parte superior de la columna, pasará hacia abajo a través de la solución orgánica de ácido carboxílico, extrayendo así el ácido carboxílico y formando una solución acuosa de ácido carboxílico. Luego se puede recuperar una solución acuosa de ácido carboxílico en el fondo de la columna.

Se observa que se contempló evaporar el disolvente orgánico de la solución orgánica de ácido carboxílico después de la extracción directa, obteniendo de este modo directamente el ácido carboxílico. Sin embargo, se obtuvieron mejores resultados cuando se usa una extracción inversa de acuerdo con la presente invención. La extracción inversa resultó en menos impurezas y un procedimiento más eficiente con respecto al consumo de energía.

La extracción inversa puede realizarse a una temperatura de 20-100 °C, preferiblemente a una temperatura de 80 °C o inferior, más preferiblemente a una temperatura de 60 °C o inferior. La extracción inversa se realiza preferiblemente a una temperatura superior a 0 °C, preferiblemente a una temperatura de al menos 10 °C debido a los costos de energía asociados con el enfriamiento. Las temperaturas iguales o cercanas a la temperatura en la extracción directa son particularmente preferidas para la extracción inversa. Esto puede ahorrar energía, ya que se requiere menos calentamiento y/o enfriamiento entre las diferentes corrientes en el procedimiento de extracción. Por consiguiente, en una realización, la extracción inversa se lleva a cabo a una temperatura que está dentro de los 10 °C, por ejemplo, dentro de los 5 °C de la temperatura a la que se realiza la extracción directa. El uso de una temperatura similar en la extracción directa e inversa también se denomina en este documento condiciones isotérmicas.

La extracción directa y la extracción inversa pueden realizarse a aproximadamente la misma temperatura, por ejemplo, utilizando una diferencia de temperatura entre la extracción directa e inversa de menos de 5 °C.

En una realización, la extracción en el líquido orgánico (extracción directa) se realiza a una temperatura inferior a la extracción en el líquido acuoso (extracción inversa). Tal procedimiento de extracción también se conoce como una extracción de oscilación regular de la temperatura. La temperatura durante la extracción inversa es en este caso de 5-45 °C, por ejemplo 10-20 °C más alta que la temperatura en la extracción directa.

En otra realización, la extracción en el líquido orgánico (extracción directa) se realiza a una temperatura más alta que la extracción en el líquido acuoso (extracción inversa). Tal procedimiento de extracción puede estar indicado como una extracción de oscilación inversa de temperatura. En la extracción de oscilación inversa de temperatura, la etapa de extracción inversa puede realizarse en este caso a una temperatura de 10-50 °C o 20-30 °C por debajo de la temperatura a la que se realiza la extracción directa. Se ha encontrado que la extracción operativa en el modo de oscilación inversa de temperatura puede conducir a una mayor concentración de ácido en el producto.

En una realización en el procedimiento de acuerdo con la invención, la solución orgánica de ácido carboxílico se pone en contacto térmico con el segundo líquido orgánico usando un intercambiador de calor. Esto es ventajoso cuando la extracción directa e inversa se realizan a diferentes temperaturas.

Se ha encontrado que, en algunas realizaciones de la invención, la solución acuosa de ácido carboxílico obtenida después de la extracción inversa como se realiza de acuerdo con la presente invención tiene una concentración de ácido carboxílico más alta que la mezcla acuosa que se alimentó a la extracción directa.

Se produzca o no este efecto, y si es así, en qué medida depende, entre otros, de la naturaleza del ácido, de la relación entre el líquido orgánico y la mezcla acuosa utilizada en la extracción directa, la relación del líquido acuoso y la solución orgánica de ácido carboxílico utilizada para la extracción inversa, la temperatura a la que se llevan a cabo las etapas de extracción, el tipo de líquido orgánico utilizado y la cantidad de cloruro de magnesio disuelto presente en la mezcla acuosa. Además, se prefiere seleccionar las condiciones del procedimiento de tal manera que se obtenga un alto rendimiento de extracción. A este respecto, se prefiere que la cantidad en peso de líquido orgánico utilizado en la extracción directa sea de 1,0/DR a 1,2/DR veces la cantidad en peso de la mezcla acuosa, mientras que la cantidad en peso de líquido acuoso utilizada en la extracción inversa es de 1,0\*DR a 1,2\*DR veces la cantidad en peso de la solución orgánica de ácido carboxílico. Es aún más preferido que la cantidad en peso de líquido orgánico utilizado en la extracción directa sea de 1,1/DR a 1,2/DR veces la cantidad en peso de la mezcla acuosa, mientras que la cantidad en peso de líquido acuoso utilizado en la extracción inversa sea de 1,1\*DR a 1,2\*DR veces la cantidad en peso de la solución orgánica de ácido carboxílico. Estas relaciones ponderales dan como resultado un buen efecto concentrador cuando se combinan adicionalmente con una temperatura de extracción directa de 50-60 °C y una concentración disuelta de cloruro de magnesio de al menos el 10 % en peso, basada en la cantidad total de agua y material disuelto presente en la mezcla acuosa. El líquido orgánico utilizado es en este caso preferiblemente una cetona, más preferiblemente MIBK. La extracción inversa en este caso se realiza preferiblemente a 20-60 °C, más preferiblemente a 50-60 °C. Se obtiene un efecto de concentración aún mejor

cuando se usa una concentración de cloruro de magnesio de al menos el 15 % en peso en lugar de al menos el 10 % en peso, basado en la cantidad total de agua y material disuelto presente en la mezcla acuosa.

5 Por lo tanto, la siguiente combinación de parámetros puede dar como resultado un efecto particular de buena concentración y al mismo tiempo puede dar como resultado un buen rendimiento de extracción:

- una concentración de cloruro de magnesio de al menos el 10 % en peso, basada en la cantidad total de agua y material disuelto presente en la mezcla acuosa;
- una temperatura de extracción directa de 30-60 °C, en particular, 50-60 °C;
- 10 - una temperatura de extracción inversa de 20-60 °C;
- una cantidad en peso de líquido orgánico utilizado en la extracción directa que es de 1,1/DR a 1,2/DR veces la cantidad en peso de la mezcla acuosa;
- una cantidad en peso de líquido acuoso utilizado en la extracción inversa que es de 1,1\*DR a 1,2\*DR veces la cantidad en peso de solución orgánica de ácido carboxílico;
- 15 - el líquido orgánico es una cetona C5-C8, preferiblemente MIBK.

La combinación anterior funciona incluso mejor cuando se usa una concentración de cloruro de magnesio de al menos el 15 % en peso, basada en la cantidad total de agua y material disuelto presente en la mezcla acuosa.

20 El rendimiento total del procedimiento de la invención depende tanto del rendimiento de extracción en la extracción directa como del rendimiento de extracción en la extracción inversa.

El rendimiento de la extracción directa puede aumentarse realizando la extracción directa con corrientes en contracorriente (véase también más arriba). Dicha extracción a contracorriente puede realizarse en uno o más recipientes (por ejemplo, un mezclador o un sedimentador). El rendimiento de la etapa de extracción se puede aumentar aumentando el tamaño y/o el número de recipientes. Cuando se usan más de un recipiente, los recipientes se conectan en serie entre sí. En este caso, el segundo o más recipientes extraen adicionalmente el líquido acuoso obtenido después de la extracción en el recipiente anterior. Preferiblemente, sin embargo, la extracción directa se realiza en un recipiente (por ejemplo, una columna de extracción) que es suficientemente grande para obtener el alto rendimiento deseado (típicamente superior al 99 %). Por ejemplo, se conocen en la técnica columnas de extracción grandes con una altura de 10-20 metros. El experto podrá ajustar el tamaño y/o el número de recipientes para obtener un rendimiento del 99 % o más.

30 El rendimiento de la extracción inversa puede aumentarse de la misma manera que la descrita anteriormente para la extracción directa. En caso de que se use más de un recipiente, el segundo o más recipientes extraen adicionalmente el líquido orgánico obtenido después de la extracción en el recipiente anterior.

35 Si se desea así, el procedimiento de la invención puede comprender además la etapa de concentrar la solución acuosa de ácido carboxílico del producto por evaporación de agua. El agua evaporada en esta etapa puede reciclarse reutilizándola como el líquido acuoso en la extracción inversa. Es posible que la solución acuosa de ácido carboxílico del producto comprenda una cantidad menor de disolvente orgánico y residuo de la etapa de extracción, si está presente, por ejemplo, del orden del 0,1-3 % en peso basado en la cantidad total de la solución acuosa de ácido carboxílico. Cuando se lleva a cabo una etapa de evaporación, el disolvente orgánico también se evapora típicamente en la etapa de concentración, a menudo reforzado por un efecto de arrastre del agua. Como se indicó anteriormente, el segundo líquido orgánico obtenido en la extracción inversa se puede reciclar reutilizándolo como el primer líquido orgánico en la extracción directa.

45 En el procedimiento según la invención, el líquido residual acuoso obtenido en la extracción directa, que comprende cloruro de magnesio, se somete a una etapa de descomposición térmica a temperaturas de al menos 300 °C, formando así un óxido de magnesio y HCl.

50 En una realización preferida de la invención, el óxido de magnesio y/o el HCl se reciclan, al menos en parte, en otras etapas en un procedimiento para la preparación de ácido carboxílico. Más específicamente, el óxido de magnesio se recicla preferentemente al menos en parte en la etapa de fermentación, en la forma de MgO o después de la conversión en hidróxido de magnesio, por ejemplo, mediante el contacto del óxido de magnesio con agua para obtener una suspensión de hidróxido de magnesio.

55 El HCl de la etapa de descomposición térmica se recicla preferentemente al menos en parte en la etapa de acidificación. En una realización, el HCl se disuelve en agua durante o después de la descomposición térmica, obteniendo de este modo una solución de HCl. En otra realización, el HCl derivado de la etapa de descomposición térmica se proporciona a la etapa de acidificación en forma gaseosa. En una realización preferida de la presente invención, la mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y al menos el 5 % en peso de cloruro de magnesio disuelto se deriva de las etapas de

- 60 - 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,

- someter el carboxilato de magnesio a una etapa de acidificación en la que el carboxilato de magnesio se pone en contacto con el HCl en un entorno acuoso para formar una mezcla acuosa que comprenda ácido carboxílico y cloruro de magnesio.
- 5 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 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.
- 10 Los procedimientos de fermentación para la fabricación de ácidos carboxílicos se conocen en la técnica y no requieren ninguna aclaración adicional en los mismos. Dentro del alcance de la persona experta se encuentra la selección, usando su conocimiento general común, de un procedimiento de fermentación adecuado, en función del ácido deseado que se va a producir, la fuente de carbono y el microorganismo disponible.
- 15 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, como son los azúcares, las proteínas y las sales. Si así se desea, el caldo de fermentación puede someterse a una etapa de retirada de biomasa, por ejemplo, una etapa de filtración, antes del procesamiento adicional. Esto se prefiere, en general, para la mejora de la calidad del producto. En función 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 al mismo tiempo que la retirada de biomasa y, opcionalmente, el sometimiento del carboxilato de magnesio a una etapa de lavado.
- 20 En función del ácido carboxílico producido, otra etapa intermedia puede ser el sometimiento del 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 puede llevarse a cabo antes, después o al mismo tiempo que la retirada de biomasa.
- 25 Otras etapas intermedias, por ejemplo, las etapas de purificación, pueden llevarse a cabo según se desee, tal como resultará evidente para la persona experta.
- 30 La siguiente etapa en el procedimiento según la invención es someter el carboxilato de magnesio a una etapa de acidificación, a veces también indicada como etapa de acidulación, en la que el carboxilato de magnesio se pone en contacto con el HCl en un entorno acuoso para formar una mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio. Existen diversas maneras en las que poder efectuar esta etapa. La etapa de acidulación se realiza, típicamente, poniendo en contacto la sal de carboxilato con una solución de HCl ácida. Sin embargo, en algunas realizaciones, también puede ser posible el contacto de la sal de carboxilato con HCl acuoso.
- 35 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 sal de carboxilato en forma sólida es que se puede obtener de este modo una concentración de ácido carboxílico muy alta, tal como una concentración de al menos el 15 % en peso, en particular, al menos el 25 %, hasta, por ejemplo, el 50 % en peso o, por ejemplo, el 40 % en peso.
- 40 La sal de carboxilato también puede estar en forma disuelta, típicamente 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.
- 45 La etapa de acidulación también puede realizarse en una mezcla de ácido carboxílico y sal de carboxilato. Tal mezcla puede obtenerse, por ejemplo, en una fermentación de pH bajo. La mezcla puede ser, por ejemplo, una suspensión acuosa.
- 50 Cuando la acidulación de la sal de carboxilato se realiza poniéndola en contacto con una solución de HCl ácida, esta tiene preferentemente una concentración de ácido tan alto como sea posible. Tal concentración de ácido alta dará como resultado una mezcla acuosa con una concentración de ácido carboxílico alta, lo que es deseable. Por lo tanto, la concentración ácida comprende al menos el 5 % en peso, más preferentemente al menos el 10 % en peso e incluso más preferentemente al menos el 20 % en peso de ácido, basado en el peso total de la solución ácida. La acidulación se realiza, típicamente, usando un exceso de ácido. El exceso es preferentemente pequeño, de modo que la mezcla acuosa obtenida no es altamente ácida, lo que no puede 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.
- 55
- 60 En caso de que se use HCl acuoso, este puede ponerse en contacto poniéndolo en contacto con una solución o suspensión de carboxilato. En particular, el gas de HCl puede soplarse a través de la solución o suspensión. Preferentemente, la acidulación se realiza a una temperatura de 75 °C o menos. A temperaturas superiores, resulta antieconómico adaptar el equipo a las condiciones duras de un entorno ácido a temperaturas altas.
- 65 Durante la acidulación, preferentemente no se produce ninguna precipitación de ácido carboxílico. En una realización de la invención, se prefiere que el ácido carboxílico formado en la etapa de acidulación tenga una solubilidad superior a la sal formada en la etapa de acidulación. Esto puede evitar o al menos disminuir la posibilidad

de precipitación del ácido carboxílico durante la etapa de acidulación. En caso de que se produzca precipitación, la sal precipitará primero. Por ejemplo, cuando se forma el  $MgCl_2$  en la etapa de acidulación, el ácido carboxílico tiene preferentemente una solubilidad en agua que es superior a 60 g/100 g de agua a 20 °C.

5 El HCl usado en la etapa de acidificación del procedimiento según la invención se deriva preferentemente, al menos parcialmente, de la etapa de descomposición térmica descrita más adelante. Preferentemente, al menos el 80 % del HCl está derivado de la etapa de descomposición térmica, más en particular al menos el 90 %, más en particular al menos el 95 %.

10 Si así se desea, después de la acidulación y antes de la extracción, se puede retirar cualquier material sólido de la mezcla acuosa, por ejemplo, mediante filtración. La presencia de material sólido en la mezcla acuosa no es deseable durante la extracción.

15 Tal como se ha descrito con más detalle anteriormente, la etapa de extracción se lleva a cabo en un medio acuoso que comprende al menos el 5 % en peso de cloruro de magnesio. Si el producto obtenido a partir de la etapa de acidulación no cumple este requisito, se pueden tomar diversas medidas. En una realización, se añade cloruro de magnesio hasta que se alcanza la concentración deseada. En otra realización, se lleva a cabo una etapa de concentración para aumentar la concentración de cloruro de magnesio mediante la retirada de agua. La mezcla acuosa puede concentrarse después de la acidulación antes de la extracción hasta una concentración hasta la solubilidad del cloruro de magnesio y el ácido carboxílico, en particular, hasta una concentración deseable de cloruro de magnesio disuelto, tal como se describirá con más detalle a continuación. Durante la concentración, no debería producirse, preferentemente, ninguna o sustancialmente ninguna precipitación de ácido carboxílico o cloruro de magnesio.

20 Por tanto, el procedimiento integrado según la invención proporciona un procedimiento en el que el material de desecho se recicla y en el que, por consiguiente, se produce relativamente poco desperdicio. Además, la solución de ácido carboxílico de producto tiene buenas propiedades y la etapa de descomposición térmica puede llevarse a cabo en una manera aceptable de HSE sin necesitar un aparato adicional.

25 El procedimiento de la invención es preferiblemente un procedimiento continuo. Sin embargo, también puede realizarse como un procedimiento por lotes.

La Figura 1 ilustra una realización preferida de la presente invención. La invención no está limitada, de ninguna manera, a lo que se desvela en el presente documento.

35 En la Figura 1, se lleva a cabo un procedimiento de fermentación en un reactor (1) de fermentación, comprende una fuente de carbono y un microorganismo. La carga de alimentación y los nutrientes se proporcionan al reactor a través de líneas no mostradas. En el reactor de fermentación, se forma un ácido carboxílico. Para evitar una disminución en el pH, se añade hidróxido de magnesio a través de la línea (19) como agente neutralizante, para convertir el ácido carboxílico en carboxilato de magnesio. El caldo de fermentación se retira del reactor a través de la línea (2) y se proporciona a la unidad (3) de separación de biomasa, que es, por ejemplo, una unidad de filtración. 40 Una fracción que contiene biomasa se retira a través de la línea (4) y el líquido resultante que comprende carboxilato de magnesio se proporciona a través de la línea (5) a la unidad (6) de acidificación, en la que se somete a una etapa de acidificación usando HCl proporcionado a través de la línea (17). En los casos en los que el carboxilato de magnesio está en un medio acuoso, como en el caso proporcionado en el presente documento, el HCl puede estar en forma gaseosa o en la forma de una solución acuosa, obtenida mediante una etapa de absorción en agua (no mostrada). En los casos en los que el carboxilato de magnesio está en forma sólida, por ejemplo, en el caso de una etapa de evaporación intermedia que se ha llevado a cabo, el HCl se proporciona, en general, en la forma de una solución acuosa. El líquido acidificado es una mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio. Si así se desea, puede someterse a una etapa de concentración (no mostrada) para aumentar la concentración de cloruro de magnesio hasta el valor deseado. La provisión de cloruro de magnesio adicional también es posible.

50 Una mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y al menos el 5 % en peso de cloruro de magnesio disuelto se proporciona a través de la línea (7) a un reactor (8) de extracción, en el que se pone en contacto con líquido orgánico proporcionado a través de la línea (12). Una corriente (9), que comprende ácido carboxílico en el líquido orgánico se retira del reactor (8) de extracción. El líquido residual (13) acuoso también se retira del reactor (8) de extracción. La corriente (9) que comprende ácido carboxílico en el líquido orgánico se proporciona al reactor (10) de extracción inversa, en el que se pone en contacto con líquido acuoso proporcionado a través de la línea (15). La solución de ácido carboxílico acuosa de producto se retira a través de la línea (11). El líquido orgánico se retira a través de la línea (12) y se recicla al reactor (8) de extracción, opcionalmente, después de las etapas de purificación intermedias (no mostradas).

60 El líquido residual (13) acuoso, que comprende cloruro de magnesio, se proporciona a la unidad (14) de descomposición térmica, en la que se somete a una etapa de descomposición térmica a una temperatura de al menos 300 °C, descomponiendo de este modo el cloruro de magnesio en óxido de magnesio y HCl, con agua resultante. El agua se retira a través de la línea (20). El HCl se retira a través de la línea (17) y se proporciona al menos en parte a la unidad (6) de acidificación, ya sea directamente en forma gaseosa o con una etapa de adsorción intermedia en agua para formar una solución acuosa. El óxido de magnesio se retira a través de la línea (16) y se recicla al reactor (1) de fermentación, en este caso a través de la unidad (18) de hidratación, en la que se

65

hace reaccionar con agua para formar hidróxido de magnesio, que se proporciona al reactor de fermentación a través de la línea (19).

5 Cabe indicar que la presente memoria descriptiva describe varias etapas de procesamiento. La intención explícita es que las etapas de procesamiento descritas en el presente documento se puedan combinar según se desee.

La presente invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos, sin limitarse a los mismos ni estar limitada por los mismos.

10 **Ejemplo 1: comparación de MIBK y alcohol de isoamilo**

Este experimento se realizó para comparar la estabilidad de dos disolventes, MIBK y alcohol de isoamilo, en contacto con la solución de alimentación de ácido 2-hidroxi butírico preparada mediante la adición de 340 g de ácido hidroxí butírico cristalino a 720 g de agua y la mezcla hasta lograr una disolución completa. La solución de alimentación así preparada comprendía el 32 % en peso de ácido hidroxí butírico.

20 Para cada disolvente, se cargó un reactor de vidrio cerrado con 20 g de disolvente y 20 g de la solución de alimentación ácida de ácido hidroxí butírico, se puso en un horno para mantener una temperatura de 60 °C y se agitó de manera continua. Después de 3 horas, 24 horas (1 día) y 168 horas (1 semana), se detuvo la agitación durante 1 hora para dejar que las fases se solidificaran, se tomó una muestra de la capa superior de disolvente y se analizó la composición de la capa superior de disolvente mediante cromatografía de gases. Los resultados muestran que, incluso después de 168 horas, no pudo detectarse ningún cambio en la pureza de la MIBK, mientras que, en el caso del alcohol de isoamilo, se formó el 14,3 % de área de isoamilhidroxibutirato después de 3 horas. En las muestras de 24 horas y 168 horas, se encontró que la concentración de isoamilhidroxibutirato ha aumentado, adicionalmente, hasta el 21,5 % de área.

30 Este ejemplo muestra que los ésteres con el ácido hidroxí butírico se forman cuando los alcoholes, tales como alcohol de isoamilo, se usan como disolvente de extracción orgánico, mientras que las cetonas, tales como MIBK, son disolventes orgánicos estables. Se puede concluir que los disolventes orgánicos inestables, tales como los alcoholes, no son adecuados como disolvente de extracción y que los disolventes orgánicos estables, tales como las cetonas, son disolventes de extracción adecuados. Debe indicarse, a este respecto, que los ésteres formados terminarán en la solución de ácido carboxílico de producto y son difíciles de retirar de la misma.

35 **Ejemplo 2: efectos de la concentración de sal disuelta y temperatura en la solubilidad de disolvente**

Se añadieron 50 g de disolvente orgánico a 100 g de una solución acuosa con una concentración de MgCl<sub>2</sub> específica y el sistema de dos fases resultante se agitó a una temperatura específica durante 30 minutos con velocidad suficiente para asegurar que ambas fases estuvieran bien dispersadas. A continuación, se detuvo la agitación, se dejó que las fases se separaran y se tomó una muestra de la fase inferior acuosa. La concentración de disolvente en esta muestra se determinó mediante cromatografía de gases. El experimento se realizó para tres concentraciones de MgCl<sub>2</sub> diferentes (el 0,15 y el 30 % en peso) y para la MIBK también a dos temperaturas diferentes (20 °C y 60 °C). Los resultados se muestran en la Tabla 2.1 y 2.2.

Tabla 2.1

MgCl <sub>2</sub> (% en peso)	Solubilidad de MIBK (% en peso)	
	20 °C	60 °C
0	1,8	1,4
15	0,48	0,20
30	0,17	0,11

45 La Tabla 2.1 muestra que la adición de sal reduce significativamente la solubilidad del disolvente orgánico de MIBK en la fase acuosa. Se puede concluir que la presencia de sal reduce significativamente la pérdida de disolvente orgánico en la fase acuosa después de la extracción del ácido carboxílico.

50 **Tabla 2.2**

MgCl <sub>2</sub> (% en peso)	Solubilidad de disolvente (% en peso) 20 °C		
	MIBK	Alcohol de isoamilo	Diisopropil éter
0	1,8	2,8	1,0
15	0,5	1,5	0,4
30	0,1	0,6	0,7

La Tabla 2.2 muestra que la solubilidad del alcohol de isoamilo en la solución de cloruro de magnesio es significativamente superior a la de la MIBK, lo que conduce a una pérdida de más disolvente. En cuanto al diisopropil

éter a altas concentraciones de sal, aumenta la solubilidad del disolvente en la solución de sal, lo que da como resultado una pérdida de disolvente alta. Por tanto, tanto en cuanto al diisopropil éter como al alcohol de isoamilo, permanecerá más disolvente en la solución de sal que se proporcionará a la unidad de descomposición térmica que para la MIBK.

**Ejemplo 3: extracción de diferentes tipos de ácidos**

El siguiente procedimiento general se aplicó para el ácido glicólico, el ácido 3-hidroxi propiónico y el ácido 2-hidroxi butírico.

Se preparó una solución de alimentación que comprendía ácido y cloruro de magnesio. Las soluciones se agitaron durante una noche.

Se mezclaron 1000 g de esta solución de alimentación con aproximadamente 100 g de metil-isobutilcetona como disolvente y se agitaron a 20 °C durante un mínimo de 15 minutos. La mezcla se transfirió a un embudo de separación en el que se separaron las fases. Las muestras de ambas fases se tomaron para un análisis. Después, se mezclaron aproximadamente 100 g de la fase orgánica con 10 g de agua pura y se agitaron durante un mínimo de 15 min a 20 °C. Posteriormente, toda la mezcla se transfiere de nuevo al embudo de separación, las fases se dejan separar y se toman muestras de ambas fases. Las muestras se analizaron en un contenido de ácido.

Los resultados se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1.

Ejemplo	Tipo de ácido	% en peso de ácido en la alimentación	% en peso de MgCl <sub>2</sub> en la alimentación	% en peso de ácido en el producto
3.1	ácido glicólico	15	9	7,5
	glicólico	23	15	15
3.2	ácido 3-hidroxi propiónico	8	5	4
	3-hidroxi ácido propiónico	27	15	21
3.3	ácido 2-hidroxi butírico	13	7	15
	ácido 2-hidroxi butírico	34	15	21

**Ejemplo 4: retirada de disolvente del producto de ácido**

Se preparó una solución de alimentación de ácido 2-hidroxi butírico (mezcla acuosa) mediante la adición de hexahidrato de cloruro de magnesio (790 g) a una solución de 700 g de ácido láctico cristalino en 924 g de agua y la mezcla hasta lograr una disolución completa. La solución de alimentación así preparada comprendía el 34 % en peso de ácido 2-hidroxi butírico y el 15 % en peso de cloruro de magnesio.

Se aplicaron dos disolventes, MIBK según la invención y triocilamina no según la invención, en la extracción directa, de acuerdo con el siguiente procedimiento. En la extracción directa, se puso en contacto la solución de alimentación descrita anteriormente con disolvente a 20 °C en una relación basada en peso de disolvente:alimentación de 1:10. El sistema de dos fases resultante se agitó a 20 °C durante 30 minutos con suficiente velocidad para asegurar que ambas fases estuvieran bien dispersadas. Posteriormente, se detuvo la agitación, las fases se dejaron separar y la capa de disolvente cargada con ácido 2-hidroxi butírico se separó de la solución de ácido 2-hidroxi butírico acuosa agotada. En la extracción inversa, esta capa de disolvente cargada con ácido 2-hidroxi butírico se puso en contacto a 20 °C con agua en una relación basada en peso de disolvente:agua de 1:10. El sistema de dos fases resultante se agitó a 20 °C durante 30 minutos con suficiente velocidad para asegurar que ambas fases estuvieran bien dispersadas. Posteriormente, se detuvo la agitación, las fases se dejaron separar y se tomó una muestra de la fase inferior acuosa.

Como etapa final, se retiraron los residuos de disolvente de la fase inferior acuosa mediante la alimentación a una columna de arrastre empacada atmosférica y la evaporación del 50 % (base de peso) del producto cargado con disolvente en la forma de vapor. La concentración de disolvente residual en la solución de producto acuosa se determinó mediante cromatografía de gases. Los resultados se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1

Disolvente	Ácido 2-hidroxi butírico en el producto acuoso (% en peso)	Residuo de disolvente antes del arrastre (mg/kg)	Residuo de disolvente después del arrastre (mg/kg)
MIBK	22	24000	0,6
Trioctilamina	15	9	20

Este ejemplo muestra que la MIBK puede retirarse de manera fácil hasta niveles muy bajos mediante el arrastre con vapor formado *in situ*, mientras que las aminas no se retiran del producto, sino que incluso se concentran debido a su baja volatilidad y arrastre en el vapor.

#### Ejemplo 5: extracción de ácido láctico en presencia de sal disuelta

Se preparó una solución de alimentación de ácido láctico (mezcla acuosa) mediante adición de cloruro de magnesio hexahidratado (790 g) a una solución de 700 g de ácido láctico cristalino en 924 g de agua y se mezcló hasta completar la disolución. La solución de alimentación así preparada comprendía el 29 % en peso de ácido láctico y el 15,3 % en peso de cloruro de magnesio.

En la extracción directa, se añadió una cantidad de 100 g de MIBK a 1.000 g de la solución de alimentación de ácido láctico (relación en peso de 1:10). El sistema resultante de dos fases se agitó a 20 °C durante 30 minutos con velocidad suficiente para asegurar que ambas fases estuvieran bien dispersadas. A continuación, se detuvo la agitación, se dejaron separar las fases y la capa de MIBK cargada con ácido láctico se separó de la solución acuosa de ácido láctico empobrecida. En la extracción inversa, se añadieron 4,7 g de agua a 46,9 g de esta capa de MIBK cargada con ácido láctico (relación en peso de 1:10). El sistema resultante de dos fases se agitó a 20 °C durante 30 minutos con velocidad suficiente para asegurar que ambas fases estuvieran bien dispersadas. Después de eso, se detiene la agitación, se deja que las fases se separen y se toma una muestra de la fase inferior acuosa. La concentración de ácido láctico en esta muestra fue del 34,8 % en peso (determinada mediante valoración potenciométrica).

Este ejemplo muestra que la presencia de sal de cloruro de magnesio disuelta en la extracción directa aumenta la concentración de ácido láctico de 29 % en peso en la solución de alimentación a 34,8 % en peso en la solución acuosa después de la extracción inversa.

En caso de que la solución se someta a una etapa de evaporación después de la extracción, la concentración incrementada de ácido láctico en la solución acuosa de la extracción inversa reduciría así la cantidad de agua que debe evaporarse del producto de ácido láctico en comparación con la solución acuosa obtenida después de la extracción inversa de la solución de alimentación sin cloruro de magnesio disuelto en el Ejemplo 1 en un factor de 2.

#### Ejemplo 6: extracción de ácido láctico con oscilación regular de la temperatura

En la extracción directa se añadió una cantidad de 100 g de MIBK a 1.000 g de la solución de alimentación de ácido láctico (relación en peso de 1:10) como se preparó en el Ejemplo 2 anterior. El sistema resultante de dos fases se agitó a 20 °C durante 30 minutos con velocidad suficiente para asegurar que ambas fases estuvieran bien dispersadas. A continuación, se detuvo la agitación se dejaron separar, las fases y la capa de MIBK cargada con ácido láctico se separó de la solución acuosa de ácido láctico empobrecida. En la extracción inversa, se añadieron 6,9 g de agua a 67,2 g de esta capa de MIBK cargada con ácido láctico (relación en peso de 1:10). El sistema resultante de dos fases se agitó a 60 °C durante 30 minutos con velocidad suficiente para asegurar que ambas fases estuvieran bien dispersas. Después de eso, se detiene la agitación, se deja que las fases se separen y se toma una muestra de la fase acuosa inferior. La concentración de ácido láctico en esta muestra fue del 36,2 % en peso (determinada mediante valoración potenciométrica).

Este ejemplo muestra que aplicando una combinación de cloruro de magnesio disuelto y una temperatura más alta en la extracción inversa se obtiene una concentración mayor de ácido láctico del 36,2 % en peso en la solución acuosa después de la extracción inversa en comparación con las condiciones isotérmicas aplicadas en el Ejemplo 2. Se puede concluir que la aplicación de una mayor temperatura en la extracción inversa es un medio eficiente para concentrar adicionalmente el ácido láctico durante la extracción.

#### Ejemplo 7: extracción de ácido láctico con oscilación inversa de la temperatura

En la extracción directa se añadió una cantidad de 100 g de MIBK a 997 g de la solución de alimentación de ácido láctico (relación en peso de 1:10) como se preparó en el Ejemplo 2. El sistema resultante de dos fases se agitó a 60 °C durante 30 minutos con velocidad suficiente para garantizar que ambas fases estuvieran bien dispersas. A continuación, se detuvo la agitación, se dejaron separar las fases y la capa de MIBK cargada con ácido láctico se separó de la solución acuosa de ácido láctico empobrecida. En la extracción inversa, se añadieron 5,8 g de agua a 58 g de esta capa de MIBK cargada con ácido láctico (relación en peso de 1:10). El sistema resultante de dos fases se agitó a 20 °C durante 30 minutos con velocidad suficiente para asegurar que ambas fases estuvieran bien

dispersadas. A continuación, se detuvo la agitación, se dejó que las fases se separaran y se tomó una muestra de la fase inferior acuosa. La concentración de ácido láctico en esta muestra fue del 37,1 % en peso (determinada mediante valoración potenciométrica).

5 Este ejemplo muestra que aplicando una combinación de cloruro de magnesio disuelto y una temperatura más alta en la extracción directa se obtiene una mayor concentración de ácido láctico del 37,1 % en peso en la solución acuosa después de la extracción inversa en comparación con las condiciones isotérmicas aplicadas en el Ejemplo 2. Se puede concluir que la aplicación de una mayor temperatura en la extracción directa es un medio eficiente para la concentración adicional del ácido láctico durante la extracción.

10

#### **Ejemplo 8: extracción de ácido láctico a mayor temperatura**

15 En la extracción directa se añadió una cantidad de 100 g de MIBK a 996 g de la solución de alimentación de ácido láctico (relación en peso de 1:10) como se preparó en el Ejemplo 2. El sistema resultante de dos fases se agitó a 60 °C durante 30 minutos con velocidad suficiente para garantizar que ambas fases estuvieran bien dispersas. A continuación, se detuvo la agitación, se dejaron separar las fases y la capa de MIBK cargada con ácido láctico se separó de la solución acuosa de ácido láctico empobrecida. En la extracción inversa, se añadieron 6,2 g de agua a 63 g de esta capa de MIBK cargada con ácido láctico (relación en peso de 1:10). El sistema resultante de dos fases se agitó a 60 °C durante 30 minutos con velocidad suficiente para asegurar que ambas fases estuvieran bien dispersadas. A continuación, se detuvo la agitación, se dejó que las fases se separaran y se tomó una muestra de la fase inferior acuosa. La concentración de ácido láctico en esta muestra fue del 36,0 % en peso (determinada mediante valoración potenciométrica).

25 Este ejemplo muestra que la aplicación de una combinación de cloruro de magnesio disuelto y una temperatura más alta en la extracción directa e inversa produce una mayor concentración de ácido láctico del 36,0 % en peso en la solución acuosa después de la extracción inversa en comparación con las condiciones isotérmicas aplicadas en ejemplo 2. Se puede concluir que la operación isotérmica a una mayor temperatura durante la extracción directa es un medio eficiente de concentración adicional del ácido láctico durante la extracción.

#### **Ejemplo 9: efecto de la concentración de sal disuelta y la temperatura en la relación de distribución**

30 Se añadieron 100 g de disolvente orgánico MIBK a 100 g de una solución acuosa con el  $MgCl_2$  deseado y una concentración de ácido láctico inicial del 20 % en peso. El sistema resultante de dos fases se agitó a 20 °C o 60 °C durante 30 minutos con velocidad suficiente para asegurar que ambas fases estuvieran bien dispersadas. A continuación, se detiene la agitación, se permite que las fases se separen y se toman muestras de ambas fases. La concentración de ácido láctico (% en peso) en estas muestras se determinó mediante valoración potenciométrica. A continuación, se calculó la relación de distribución como la relación de la concentración de ácido láctico (% en peso) en la fase de disolvente orgánico MIBK dividida por la concentración de ácido láctico (% en peso) en la fase acuosa. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

40

Tabla 9.1

MgCl <sub>2</sub> (% en peso)	Relación de distribución de ácido láctico (% en peso/% en peso)	
	20 °C	60 °C
0	0,16	0,19
10,5	0,33	0,37
16,0	0,49	0,56

45 Este ejemplo muestra que, al aumentar la concentración de sal, la relación de distribución de ácido láctico aumenta significativamente. Además, el ejemplo también muestra que la relación de distribución se puede aumentar elevando la temperatura. Se puede concluir que la presencia de sal y/o un aumento de la temperatura aumenta significativamente la eficacia de extracción de los ácidos carboxílicos de la corriente de alimentación acuosa en el disolvente orgánico.

#### **Ejemplo 10: extracción piloto de ácido láctico**

50 Los experimentos de extracción piloto se llevaron a cabo en una configuración de piloto de disco pulsado y columna en forma de rosquilla (PDDC) que contenía una sección de columna activa de cuatro segmentos de vidrio termoestables cada uno con una longitud de 1,04 m y diámetro interno de 40 mm. Esta sección activa estaba encerrada en ambos lados por sedimentadores de 42 cm de longitud, ambos con un diámetro interno de 80 mm. Las partes internas de la columna consistían en deflectores de disco y tipo rosquilla colocados alternativamente con un espaciado de 8,4 mm hechos de PVDF para asegurar la humectación por la fase de disolvente orgánico. El sedimentador inferior está conectado a un pulsador de tipo pistón para impulsar el líquido en la columna a una frecuencia y amplitud deseadas. Las soluciones acuosas se introdujeron en la parte superior y el disolvente orgánico

55



MIBK en el fondo de la columna. La columna se hizo funcionar con el disolvente orgánico MIBK como la fase continua y las soluciones acuosas como la fase dispersa. El nivel de interfase en el sedimentador de fondo se observó visualmente y se controló a través de una válvula operada manualmente en la corriente acuosa que salía del fondo de la columna. Se permitió que el disolvente orgánico MIBK abandonara el sedimentador superior de la columna a través de un rebosadero.

En la extracción directa, la solución de alimentación de ácido láctico (7 kg/h), preparada de manera similar a la del Ejemplo 2, se puso en contacto en contracorriente en la configuración piloto PDDC con MIBK (9,3 kg/h) a una temperatura de 60 °C. El pulsador fue operado con una frecuencia de 90 min<sup>-1</sup> y una amplitud de 11 mm. El disolvente orgánico MIBK cargado con ácido láctico se recogió durante varias horas para recoger una cantidad suficiente para la extracción inversa. En la extracción inversa, el disolvente orgánico MIBK cargado con ácido láctico (10,4 kg/h) se puso en contacto en contracorriente con agua (2,5 kg/h) en la configuración de PDDC a una temperatura de 20 °C. El pulsador fue operado con una frecuencia de 67,5 min<sup>-1</sup> y una amplitud de 11 mm. Se tomaron muestras de la fase inferior acuosa. La concentración de ácido láctico en esta muestra fue del 34,5 % en peso (determinada mediante valoración potenciométrica).

Este ejemplo muestra que la aplicación de un cloruro de magnesio disuelto combinado con una temperatura más alta en la extracción directa aumenta la concentración de ácido láctico del 29 % en peso en la solución de alimentación a 34,5 % en peso en la solución acuosa después de la extracción. Se puede concluir que la aplicación de un cloruro de magnesio disuelto eventualmente combinado con un aumento de temperatura en la extracción directa en una columna de extracción es un medio eficiente para concentrar el ácido láctico durante la extracción.

A partir de la extracción directa, se retiró una solución de residuo que contenía el 24 % en peso de cloruro de magnesio, el 2,4 % en peso de ácido láctico y el 0,16 % en peso de MIBK. Esta solución de residuo se puede proporcionar a una etapa de descomposición térmica para descomponerse en óxido de magnesio y cloruro de magnesio.

#### Ejemplo 11: comparación de diferentes disolventes en la extracción de ácido láctico.

Se prepararon soluciones de alimentación que comprendían el 29 % en peso de ácido láctico y el 15 % en peso de cloruro de magnesio. Las soluciones se agitaron durante la noche. La extracción se llevó a cabo de la siguiente manera:

Se mezclaron 1.000 g de una solución de alimentación con aproximadamente 100 g de disolvente y se agitó a 20 °C durante un mínimo de 15 minutos. La mezcla se transfirió a un embudo de separación donde las fases se separaron. Se tomaron muestras de ambas fases para su análisis. Luego se mezclaron aproximadamente 100 g de fase orgánica con 10 g de agua pura y se agitó durante un mínimo de 15 minutos a 20 °C. Posteriormente, toda la mezcla se transfirió de nuevo al embudo de separación, se dejaron separar las fases y se tomaron muestras de ambas fases. Las muestras se analizaron con respecto al contenido de ácido. Los resultados se presentan en la Tabla 11.1.

Tabla 11.1

	Disolvente	[ácido láctico] alimentado (% en peso)	[ácido láctico] producto (% en peso)
1 inv	2-pentanona	29	30
2 inv	metilisobutil cetona	29	35
3 inv	Ciclo-hexanona	29	32
4 inv	2-hexanona	29	35
5 inv	acetofenona	29	34
6 inv	2-heptanona	29	34
7 inv	2-octanona	29	30

Los datos en la Tabla 11.1 muestran que para las cetonas C5+ se produjo concentración, obteniéndose los mejores resultados para la metil isobutil cetona.

#### Ejemplo 12: extracción de diferentes tipos de ácidos policarboxílicos

Las soluciones contienen cloruro de magnesio como sal y, respectivamente, ácido succínico, ácido itacónico y ácido fumárico. La composición de las soluciones de alimentación se presenta en la Tabla 12.1. Los resultados se dan en las Tablas 1.2, 1.3 y 1.4. Estas tablas también proporcionan la relación de concentración, que es la relación entre la concentración de ácido en el producto y la concentración de ácido en la alimentación.

Tabla 12.1

Ejemplo	Tipo de ácido	% en peso de ácido	% en peso de MgCl <sub>2</sub>
1.1	ácido succínico	1,5	15
1.2	ácido itacónico	1,5	15
1.3	ácido fumárico	0,12	15

Tabla 12.2: ácido succínico

[ácido] alimentación	1,5 % en peso
[ácido] fracción acuosa después de la extracción inversa	3,1 % en peso
relación de concentración	2,1
D <sub>FE</sub>	0,86
D <sub>BE</sub>	0,26
D <sub>FE</sub> /D <sub>BE</sub>	3,3

Tabla 12.3: ácido itacónico

[ácido] alimentación	1,5 % en peso
[ácido] fracción acuosa después de la extracción inversa	2,8 % en peso
relación de concentración	1,9
D <sub>FE</sub>	2,83
D <sub>BE</sub>	1,07
D <sub>FE</sub> /D <sub>BE</sub>	2,64

5

Tabla 12.4: ácido fumárico

[ácido] alimentación	0,12 % en peso
[ácido] fracción acuosa después de la extracción inversa	0,21 % en peso
relación de concentración	1,8
D <sub>FE</sub>	1,75
D <sub>BE</sub>	0,24
D <sub>FE</sub> /D <sub>BE</sub>	7,29

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de recuperación de ácido carboxílico, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 5 a) someter una mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y al menos el 5 % en peso de cloruro de magnesio disuelto, basándose en el peso total de agua y material disuelto en la mezcla acuosa, a una etapa de extracción directa, en la que el ácido carboxílico se extrae de la mezcla acuosa en un primer líquido orgánico que comprende un disolvente orgánico, seleccionándose el disolvente orgánico del grupo de cetonas C5-C8, obteniendo de este modo una solución de ácido carboxílico orgánico y un líquido residual acuoso que comprende  
10 cloruro de magnesio;
- b) someter la solución de ácido carboxílico orgánico a una etapa de extracción inversa, en la que el ácido carboxílico se extrae de la solución de ácido carboxílico orgánico en un líquido acuoso, obteniendo de este modo una solución de ácido carboxílico acuosa y un segundo líquido orgánico; y
- 15 c) someter el líquido residual acuoso que comprende cloruro de magnesio derivado de la extracción directa a una etapa de descomposición térmica a una temperatura de al menos 300 °C, descomponiendo de este modo el cloruro de magnesio en óxido de magnesio y HCl.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y al menos el 5 % en peso de cloruro de magnesio disuelto, tal como se proporciona a la Etapa a), se deriva de las etapas de:

- 20 - 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,  
25 obteniendo de este modo un carboxilato de magnesio; y
- 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.

30 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que al menos parte del óxido de magnesio formado en la Etapa c) de descomposición térmica se recicla a la etapa de fermentación, en la forma de MgO o después de la conversión en hidróxido de magnesio.

35 4. Procedimiento según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que al menos parte del HCl de la Etapa c) de descomposición térmica se recicla a la etapa de acidificación.

40 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que al menos parte del HCl de la Etapa c) de descomposición térmica se recicla a la etapa de acidificación después de haberse disuelto en agua para obtener una solución que contiene HCl.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la mezcla acuosa sometida a la etapa de extracción directa comprende al menos el 15 % en peso de cloruro de magnesio disuelto, basándose en el peso total de agua y material disuelto en la mezcla acuosa.

45 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el disolvente orgánico es metil isobutil cetona.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el ácido carboxílico es un ácido mono-, di- o tri-carboxílico que comprende al menos 2, pero no más de 6, átomos de carbono (ácido carboxílico C2-C6).

50 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que:  
el ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido láctico, ácido succínico, ácido propiónico, ácido 3-hidroxi-  
55 propiónico, ácido 2-, 3- y 4-hidroxibutírico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido adipico, ácido acrílico, ácido levulínico, ácido maleico, ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido málico y ácido tartárico.

60 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en:  
ácido láctico; ácido succínico; ácido propiónico; ácido 3-hidroxi-  
60 propiónico; ácido 2-, 3- y 4-hidroxibutírico; y ácido cítrico.

11. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el ácido carboxílico se selecciona de ácidos monocarboxílicos con 2-6 átomos de carbono que no contienen grupos hidroxilo.

65 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el ácido carboxílico se selecciona de ácido propiónico, ácido acrílico, ácido butírico y ácido valérico.

13. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el ácido carboxílico se selecciona de ácidos monocarboxílicos que contienen al menos un grupo hidroxilo.
- 5 14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el ácido carboxílico se selecciona del grupo de ácido láctico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxiopropiónico y ácido 2-, 3- y 4-hidroxiбутírico.
- 10 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el disolvente orgánico usado en la etapa de extracción no comprende ningún extractante, siendo dichos extractantes compuestos que forman un complejo con el ácido carboxílico a extraer.
- 15 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el disolvente orgánico usado en la etapa de extracción no comprende ningún extractante de amina, siendo dichos extractantes de amina compuestos de amina que forman un complejo con el ácido carboxílico a extraer.
- 20 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el líquido orgánico está esencialmente libre de aminas, éteres y alcoholes, lo que significa que, estos compuestos, si están presentes, están presentes cada uno en una cantidad inferior al 2 % en peso calculado sobre el peso del líquido orgánico.
- 25 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la mezcla acuosa sometida a la etapa de extracción directa tiene un pH de 2 o inferior.
19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 18, en el que la mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio obtenida a partir de la etapa de acidificación se somete a una etapa de concentración que comprende concentrar la mezcla acuosa antes de la extracción hasta una concentración de sal disuelta de al menos el 5 % en peso, basándose en el peso total de agua y material disuelto en la mezcla acuosa.

Figura 1

