

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 258**

51 Int. Cl.:

C07C 51/47 (2006.01)

C07C 51/43 (2006.01)

C07C 55/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2015 PCT/EP2015/078140**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087408**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2015 E 15801871 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3227256**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de ácido succínico a partir de un caldo de fermentación utilizando nanofiltración para purificar aguas madres recicladas**

30 Prioridad:

02.12.2014 EP 14306937

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

23.10.2019

73 Titular/es:

ROQUETTE FRÈRES (50.0%)

1 rue de la Haute Loge

Lestrem , FR y

DSM IP ASSETS B.V. (50.0%)

72 Inventor/es:

BOIT, BAPTISTE;

FIÉY, GUILLAUME y

VAN DE GRAAF, MAARTEN JOB

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 728 258 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 fabricación de ácido succínico a partir de un caldo de fermentación utilizando nanofiltración para purificar aguas madres recicladas.

Introducción

- 5 El objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación de ácido succínico obtenido por fermentación, mostrando dicho procedimiento un alto rendimiento con respecto a la recuperación de cristales de ácido succínico y permitiendo lograr un producto final con un bajo contenido de sacáridos.

10 El ácido succínico es un ácido dicarboxílico de C4 y es un producto intermedio del ciclo de ácido tricarboxílico (TCA). La producción global de ácido succínico se estima en 16.000 a 30.000 toneladas al año, con una tasa de crecimiento anual del 10%. El ácido succínico encuentra numerosas aplicaciones en la industria cosmética, farmacéutica, alimentaria y en la preparación de polímeros. En la industria de alimentos y bebidas, se utiliza como un regulador de ácido o agente de control del pH. En forma nutracéutica como un aditivo alimenticio y suplementos dietéticos, el ácido succínico es seguro y está aprobado por la Administración de alimentos y medicamentos de los EE.UU. (FDA).
15 Como excipiente en los productos farmacéuticos se utiliza para controlar la acidez y, más raramente, en comprimidos efervescentes.

20 El ácido succínico y sus diaminas y dioles derivados se pueden utilizar como unidades monómeras de una variedad de plásticos, tales como poliésteres, poliamidas y poliesteramidas. Entre ellos, poli(succinato de butileno) (PBS) y sus copolímeros son una familia de poliésteres biodegradables sintetizados a partir de ácido succínico, butanodiol, u otros dicarboxilatos y alquildioles. Debido a su excelente procesabilidad térmica, sus propiedades mecánicas equilibradas y su buena biodegradabilidad, han atraído una profunda atención tanto de la Academia como de la industria. Los productos de PBS pueden encontrar gran aplicación como bolsas de supermercado, películas de envasado, películas de mantillo y otros artículos desechables. Hay que señalar que la aplicación de PBS de ácido succínico requiere un alto grado de pureza de dicho ácido.

25 Hasta el momento, el ácido succínico se produce predominantemente a través de procedimientos petroquímicos, incluida la hidrogenación de ácido maleico, oxidación de 1,4-butanodiol, y carbonilación de etilenglicol. Sin embargo, se considera que esta ruta implica procedimientos perjudiciales para el medio ambiente. La producción de ácido succínico a partir de materias primas renovables -a través de la llamada ruta de producción biológica a través de la fermentación- se ha centrado en una alternativa atractiva para los procedimientos basados en la petroquímica. Esta es una vía para sustituir la energía más intensiva y más perjudicial para los procedimientos de medio ambiente de
30 provenir este ácido de recursos no renovables.

Técnica anterior

35 Los procedimientos de fabricación de ácido succínico por fermentación implican básicamente la cristalización del ácido succínico a partir de un caldo de fermentación y la posterior purificación/recuperación de ácido succínico. Desde una perspectiva industrial, lograr un rendimiento máximo con respecto a la recuperación de cristales de ácido succínico es de gran importancia. Varios documentos llevan divulgando durante años algunas rutas para aumentar dicho rendimiento.

40 El documento EP 2 371 802 divulga un procedimiento de cristalización de ácido succínico, donde una solución acuosa que comprende ácido succínico es tratada con un agente oxidante, siendo dicho ácido succínico posteriormente cristalizado. Este procedimiento es muy eficiente para eliminar impurezas como los ácidos fumárico y orótico y reducir la coloración en los cristales finales de ácido succínico, sin afectar negativamente al rendimiento global con respecto a la recuperación de cristales de ácido succínico. En una forma de realización preferida, se reivindica que las aguas madres que contienen ácido succínico residual e impurezas, y resultantes de la etapa de cristalización, pueden reciclarse hasta la etapa de la cristalización, permitiendo así aumentar el rendimiento cristales de ácido succínico producidos. En una forma de realización particular, se aplica el tratamiento de ozono sobre la
45 corriente de aguas madres antes del reciclaje, para eliminar parte de las impurezas y mejorar la calidad de los cristales.

50 El documento EP 2 504 307 divulga un procedimiento para recuperar el ácido succínico en forma de cristal a partir de un caldo de fermentación. Dicho procedimiento comprende las etapas de a) llevar el caldo de fermentación a un pH de entre 1 y 4, b) cristalizar el ácido succínico, c) disolver los cristales de ácido succínico a una temperatura que varía de 30 a 90 °C, d) pulir y recristalizar el ácido succínico. Se obtienen cristales de ácido succínico, que comprenden un contenido de azúcar de 1 a 100 ppm y un contenido de nitrógeno de 1 a 80 ppm. Además, las aguas madres de la etapa b) pueden reciclarse a la alimentación de la etapa b), encontrándose dicha etapa de reciclaje ventajosa para aumentar el rendimiento del ácido succínico.

55 El documento WO 2013/088239 divulga un procedimiento para retirar cuerpos coloreados a partir del ácido succínico crudo, que comprende la destilación de ácido succínico crudo, y recoger el destilado en un receptor que contiene agua. Los cuerpos coloreados permanecen sustancialmente en las colas de destilación y el succínico purificado en el receptor que contiene agua está sustancialmente libre de cuerpos coloreados. Se puede implementar un bucle

inverso para reciclar el residuo de destilación a la etapa de destilación de eliminación de amoníaco. La destilación con reciclajes completos no tiene esencialmente pérdida de ácido succínico y es posible la recuperación casi cuantitativa del contenido de ácido succínico.

5 El documento EP 2 508 501 divulga un procedimiento para producir ácidos dicarboxílicos como el ácido succínico a partir de las soluciones provenientes de la fermentación que contienen sales de ácido succínico. Dicho procedimiento consiste en proporcionar la solución que contiene el succinato de diamonio (DAS) proveniente de la fermentación, transformando dicha solución en una solución que contiene un hemi-ácido, hemi-sal de ácido succínico (MXS) por evaporación reactiva, cristalizando dicha solución por enfriamiento y/o cristalización evaporativa, transformando MXS en ácido succínico por electrodiálisis de membrana biopolar, intercambio aniónico, 10 intercambio catiónico, o una combinación de los mismos, y cristalizando ácido succínico por enfriamiento y/o cristalización evaporativa. Se menciona que el ácido succínico contenido en las aguas madres de cristalización puede reciclarse a la etapa de evaporación reactiva.

15 El documento WO 2013/039647 divulga un procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos como el ácido succínico (SA) a partir de sus correspondientes sales de amonio producidas biológicamente (como DAS) y/o amidas y/o imidas. El procedimiento implica hacer reaccionar los derivados producidos biológicamente a alta temperatura, eliminando amoníaco y agua, cristalizando el ácido carboxílico obtenido y reciclando las aguas madres al sistema de reacción. Se proporciona un reciclaje casi total de aguas madres de cristalización al procedimiento, que produce una transformación casi cuantitativa de los carboxilatos de amonio producidos biológicamente a los ácidos carboxílicos.

20 El documento EP 2 371 804 divulga un procedimiento para hacer ácido succínico a partir de un caldo de fermentación que contiene succinato de diamonio clarificado que comprende destilar el caldo a una presión mayor de la atmosférica a una temperatura que varía de 100 a 300 °C, enfriando y/o evaporando las colas que comprenden ácido succínico para separar dichas colas en una parte líquida y una parte sólida sustancialmente pura en ácido succínico; y separar la parte sólida de la parte líquida. Las aguas madres de la etapa de separación de sólidos se puede reciclar al aparato de destilación para realzar la recuperación del ácido succínico.

25 El documento CN 102942472 divulga un procedimiento de extracción de ácido succínico a partir del líquido de fermentación de microorganismos. Inicialmente, el líquido de fermentación de succinato se clarifica, luego se acidifica, se somete a una destilación a presión reducida y a una posterior cristalización por enfriamiento bajo agitación.

30 El líquido del filtro obtenido se concentra mientras las aguas madres residuales se someten a una operación cíclica, para obtener al menos cristales de ácido succínico de alta pureza.

En vista de la técnica anterior, reciclar las aguas madres resultantes de la etapa de cristalización parece ser al menos una posible forma de realización del procedimiento general y en el mejor de los casos como una oportunidad para aumentar el rendimiento de dicho procedimiento. Sin embargo, el rendimiento y la pureza, en general, son conceptos duales. Esto se enfatiza en el documento EP 2 371 802 que aborda la cuestión de cómo lograr un 35 compromiso entre estos 2 parámetros.

De hecho, la pureza es también una cuestión principal que se ocupa de la producción industrial de ácido succínico, especialmente en el caso de la producción por fermentación. Una ruta de este tipo utiliza varias bacterias: *Actinobacillus succinogenes*, *Mannheimia succiniciproducens* y *Escherichia coli*, así como hongos como *Aspergillus niger* y *Saccharomyces cerevisiae*. Durante la fermentación microbiana también se producen numerosas impurezas, como ácidos orgánicos, proteínas y otros. También se debe prestar atención especial a los sacáridos que están presentes en la materia prima: no pueden ser consumidos totalmente a menudo por el microorganismo y contaminarán el ácido orgánico que se producirá. Estas y otras impurezas deben eliminarse tras la recuperación del ácido succínico a partir del caldo de fermentación para obtener cristales de ácido succínico con una pureza suficientemente alta. Como ya se ha mencionado, el uso de ácido succínico como monómero para la preparación de PBS requiere un alto grado de pureza de dicho ácido. 45

Muchos documentos ya han abordado el problema de la eliminación de los sacáridos durante la producción de ácido succínico (o de otro ácido orgánico) a través de la ruta de fermentación. El documento US 6.284.904 divulga un procedimiento para separar los ácidos carboxílicos de los sacáridos. El procedimiento implica eliminar las impurezas permitiendo que la forma aniónica del ácido carboxílico se enlace a una columna de intercambio aniónico y lavando la columna. El anión carboxílico se desplaza como ácido carboxílico lavando la resina con un anión inorgánico fuerte. Sin embargo, las operaciones correspondientes para la adsorción a la resina, reciclaje, etc., son complejas, y la resina se degrada por las repetidas operaciones de reciclaje. 50

El JP 2011 219409 divulga un procedimiento para producir un ácido dicarboxílico alifático con un alto grado de purificación eliminando diversos materiales originados a partir de una fuente de biomasa con el uso de un carbón activado que tiene una superficie específica que varía desde 1.500 a 5.000 m²/g. Sin embargo, este procedimiento no puede considerarse barato, enfrentado con el costo no sólo del carbón activado, sino también del aparato consumible no reciclable. 55

Al menos, el documento EP 1 686 182 divulga un procedimiento de purificación a causa del uso de disolventes

orgánicos. Dicho procedimiento comprende calentar una mezcla de sal de ácido orgánico y sacárido, poniendo en contacto con la mezcla calentada con alcohol, y luego separando la sal de ácido orgánico del sacárido calentado. Sin embargo, los disolventes pueden ser perjudiciales para el medio ambiente, pero también para las personas. Al menos, se debe consumir mucha energía para la eliminación del disolvente, y el costo es demasiado exagerado para separar pequeñas cantidades de sacárido como impurezas. Dicho documento también señala que la 5 recristalización o el lavado para obtener un ácido orgánico de alta pureza disminuye la relación de recuperación del ácido orgánico. En cambio, reciclar el ácido orgánico para mejorar su relación de recuperación tiene el problema de que las cantidades traza de sacárido se acumulan gradualmente.

En vista de ello, no se tiene más remedio que señalar que en ese momento no hay un procedimiento eficaz para 10 fabricar ácido succínico, preferiblemente a partir de un caldo de fermentación, para mejorar el rendimiento de la recuperación de cristales de ácido succínico y simultáneamente lograr un bajo contenido de azúcar en el producto final.

Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento que permita resolver el problema técnico antes 15 mencionado. Dicho procedimiento comprende:

- a) proporcionar una solución acuosa de ácido succínico;
- b) cristalizar el ácido succínico de la solución acuosa para formar cristales intermedios y aguas madres;
- c) separar los cristales intermedios de las aguas madres;
- d) tratar las aguas madres por nanofiltración;
- 20 e) reciclar las aguas madres tratadas a la etapa b);
- f) purificar los cristales intermedios; y
- g) recuperar ácido succínico.

Seleccionando las aguas madres como el flujo particular a tratar, el demandante ha demostrado que el rendimiento 25 del procedimiento mejora, en comparación con el uso de la nanofiltración para tratar el flujo principal. No sólo no era obvio seleccionar la corriente correcta a tratar, sino que el documento EP 1 686 182 estaba lejos también de enseñar al experto en la técnica de la selección de las aguas madres, ya que dicho documento está señalando que "reciclar el ácido orgánico para mejorar su relación de recuperación tiene el problema de que las cantidades traza de sacáridos se acumulan gradualmente" como ya se ha comentado.

El documento EP 2 371 802 era el único documento que divulgaba que las aguas madres podían ser una corriente 30 de interés para el tratamiento, siendo el tratamiento correspondiente llevado a cabo con la ayuda de ozono. Sin embargo, el demandante ha demostrado en la presente invención que dicho tratamiento no era tan eficiente en lo que respecta a la disminución de los sacáridos y al rendimiento del procedimiento.

Sorprendentemente, el demandante ha demostrado que no sólo el rendimiento del procedimiento se incrementó con 35 el procedimiento según la invención, sino también que el contenido de las impurezas, especialmente los sacáridos, disminuía drásticamente, en comparación con el mismo procedimiento que no implicaba el procedimiento de nanofiltración ni implicaba el tratamiento con ozono. Así, a causa del procedimiento según la invención, ahora es posible lograr un compromiso de gran interés entre un procedimiento que muestra un alto rendimiento en lo que respecta a la recuperación de cristales de ácido succínico y a la obtención de un ácido succínico de alta pureza donde el contenido de sacáridos ha disminuido en gran medida.

40 Descripción de los dibujos

La figura 1 es un esquema que representa un procedimiento para fabricar ácido succínico sin reciclar las aguas 45 madres.

La figura 2 es un esquema que representa un procedimiento para fabricar ácido succínico con reciclado directo del 50% de las aguas madres.

La figura 3 es un esquema que representa un procedimiento para fabricar ácido succínico con reciclaje de las aguas 50 madres después de la nanofiltración.

La figura 4 es un esquema que representa un procedimiento para fabricar ácido succínico con o sin nanofiltración: a) caso base con un 50% de reciclaje directo de aguas madres, b) nanofiltración aplicada antes de la cristalización, c) nanofiltración aplicada después de la disolución, y d) nanofiltración aplicada a las aguas madres antes del reciclaje (es decir, según la invención).

Descripción detallada de la invención

El procedimiento según la invención comprende:

- a) proporcionar una solución acuosa de ácido succínico;
- b) cristalizar el ácido succínico a partir de la solución acuosa para formar cristales intermedios y aguas

madres;

- 5 c) separar los cristales intermedios de las aguas madres;
 d) tratar las aguas madres por nanofiltración;
 e) reciclar las aguas madres tratadas a la etapa b);
 5 f) purificar los cristales intermedios; y
 g) recuperar el ácido succínico.

Etapa a): Proporcionar una solución acuosa de ácido succínico

10 La primera etapa de dicho procedimiento consiste en proporcionar una solución acuosa de ácido succínico. La solución acuosa de ácido succínico significa básicamente una composición que contiene al menos agua y ácido succínico en forma disuelta y/o en forma de cristal. La concentración general de ácido succínico en dicha solución acuosa varía normalmente de 1 a 90% en peso.

15 En una forma de realización preferida, dicha solución acuosa es un caldo de fermentación, obtenido fermentando una célula microbiana que produce ácido succínico. El caldo de fermentación puede ser cualquier caldo adecuado que permita el crecimiento de una célula microbiana y la producción de ácido succínico. El caldo de fermentación comprende cualquier fuente de carbono adecuada como glucosa, fructosa, galactosa, xilosa, arabinosa, sacarosa, lactosa, rafinosa y glicerol.

20 La fermentación de una célula microbiana puede llevarse a cabo en condiciones aeróbicas, condiciones anaeróbicas, condiciones microaerófilas o limitadas en oxígeno, o una combinación de estas condiciones de fermentación, por ejemplo, como se divulga en el documento WO2009/083756. Un procedimiento de fermentación anaeróbica se define en el presente documento como un procedimiento de fermentación en ausencia de oxígeno o en el que sustancialmente no se consume oxígeno, preferiblemente menos de 5, 2,5 o 1 mmol/l/h, y en donde las moléculas orgánicas sirven como donantes de electrones y aceptores de electrones.

25 La fermentación de una célula microbiana puede llevarse a cabo en cualquier pH adecuado entre 1 y 9, dependiendo de la célula microbiana. En el caso de que la célula microbiana sea una célula bacteriana, el pH en el caldo de fermentación está preferiblemente entre 5 y 8, preferiblemente entre 5,5 y 7,5. Por lo general, el pH del caldo de fermentación bacteriana se mantiene en estos valores mediante la adición de agentes neutralizantes como hidróxido de potasio o sodio, o amonio. En el caso de que la célula microbiana sea una célula fúngica, el pH en el caldo de fermentación puede variar entre 1 y 7, preferiblemente entre 2 y 6, preferiblemente entre 2,5 y 5. Durante la fermentación de una célula fúngica el pH disminuye, por lo general, a un pH entre 1 y 4, preferiblemente entre 2 y 3.
 30 Una temperatura adecuada a la que puede llevarse a cabo la fermentación de una célula microbiana en el procedimiento según la presente invención puede ser entre 5 y 60 °C, preferiblemente entre 10 y 50 °C, más preferiblemente entre 15 y 40 °C, más preferiblemente entre 20 y 30 °C, dependiendo de la célula microbiana. El experto en la técnica conoce las temperaturas óptimas para la fermentación de una célula microbiana en el procedimiento de la invención.

35 En una forma de realización, la célula microbiana es una bacteria del género *Mannheimia*, *Anaerobiospirillum*, *Bacillus*, o *Escherichia*, o una célula fúngica del género *Saccharomyces*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Pichia*, *Kluyveromyces*, *Yarrowia*, *Candida*, *Hansenula*, *Humicola*, *Torulaspota*, *Trichosporon*, *Brettanomyces*, *Rhizopus*, *Zygosaccharomyces*, *Pachysolen* o *Yamadazyma*. Preferiblemente, una célula bacteriana pertenece a una especie *Mannheimia Succiniciproducens*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Bacillus amylophylus*, *B. ruminicola* y *E. coli*, preferiblemente una *E. coli*. Preferiblemente, una célula fúngica pertenece a una especie *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces uvarum*, *Saccharomyces bayanus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *P. symplissicum*, *Pichia stipidis*, *Kluyveromyces marxianus*, *K. lactis*, *K. thermotolerans*, *Yarrowia lipolytica*, *Candida sonorensis*, *C. glabrata*, *Hansenula polymorpha*, *Torulaspota delbrueckii*, *Brettanomyces bruxellensis*, *Rhizopus orizae* o *Zygosaccharomyces baillii*. Preferiblemente, una célula fúngica es una levadura, preferiblemente una *Saccharomyces cerevisiae*.
 45

La célula microbiana según la presente invención puede ser cualquier organismo de tipo salvaje adecuado o un microorganismo modificado genéticamente. Las células de *E. coli* modificadas genéticamente adecuadas se divulgan en Sánchez et al., *Metabolic Engineering*, 7 (2005) 229-239, en el documento WO 2006/031424 y en el documento US 7.223.567. Las células fúngicas adecuadas se divulgan en los documentos WO 2009/065780 y WO 2009/065778.
 50

Etapa b): Cristalizar el ácido succínico a partir de la solución acuosa

La segunda etapa del procedimiento según la presente invención consiste en cristalizar el ácido succínico a partir de la solución acuosa formando cristales intermedios y aguas madres.

55 La cristalización puede llevarse a cabo por cualquier procedimiento conocido por la persona experta en la técnica. Preferiblemente, dicha cristalización comprende la cristalización evaporativa. En tal caso, la etapa de cristalización comprende una fase de evaporación, en donde la solución acuosa se concentra evaporando agua a una temperatura de entre 50 y 90 °C, preferiblemente entre 60 y 80 °C, más preferiblemente entre 65 y 80 °C, y una fase de cristalización, en donde la solución acuosa concentrada se lleva a una temperatura de entre 1 y 25 °C para que

se produzca la cristalización. Al hacerlo, se forman cristales de ácido succínico en la solución acuosa debido al enfriamiento.

5 En una forma de realización preferida, la cristalización comprende llevar la solución acuosa a un pH de entre 1 y 4, preferiblemente entre 1 y 3, preferiblemente entre 1 y 2 por cualquier procedimiento adecuado conocido en la técnica. Llevar una solución acuosa a un valor de pH preferido puede llevarse a cabo sometiendo la solución acuosa a electrodiálisis bipolar de disociación de agua y/o por acidificación utilizando una resina de intercambio catiónico o añadiendo un ácido o ácidos fuertes directamente en dicha solución.

10 Preferiblemente, llevar una solución acuosa a un valor de pH preferido puede llevarse a cabo pasando la solución acuosa que contiene ácido succínico a través de una resina de intercambio catiónico en forma de H⁺. La etapa de resina de intercambio catiónico es bien conocida por el experto en la técnica y consisten en el intercambio de cationes de la solución por los H⁺ de la resina. Así, el pH de la solución acuosa disminuye y el ácido succínico se obtiene en su forma disociada antes de la cristalización.

Etapa c): Separar de las aguas madres los cristales intermedios

15 La tercera etapa del procedimiento según la presente invención consiste en separar de las aguas madres los cristales intermedios.

Los cristales intermedios obtenidos en la etapa c) se separan normalmente de las aguas madres por filtración o centrifugación, preferentemente por centrifugación. Después de la separación, se obtienen dos corrientes principales:

- 20 – una torta húmeda que contiene cristales intermedios; y
- aguas madres que contienen las fases líquidas de la etapa de separación.

Etapa d): Tratamiento de las aguas madres

La cuarta etapa del procedimiento según la presente invención consiste en tratar las aguas madres, que contienen impurezas y cantidad residual de ácido succínico, por nanofiltración.

25 La nanofiltración puede llevarse a cabo con membranas que muestran normalmente un punto de corte que varía de 10 a 1.000 D, preferiblemente de 100 a 500 D, más preferiblemente de 100 a 300 D.

Se podían utilizar varias membranas de nanofiltración como DL2540 de GE® o NF270-2540 del DOW®. La membrana preferida es DL2540 fabricada por GE® ya que muestra un buen compromiso entre rendimiento de recuperación de ácido succínico, afecta a la eficiencia del procedimiento, retención de impurezas, afecta a la calidad del producto final, y flujo de permeación, afecta al costo del procedimiento.

30 Las condiciones de funcionamiento de la nanofiltración son normalmente las siguientes:

- la temperatura de las aguas madres se eleva a un intervalo de 10 a 80 °C, preferiblemente de 30 a 60 °C, más preferiblemente de 30 a 40 °C,
- el pH de la solución de aguas madres no ha cambiado y está entre 1 y 2,
- 35 – la presión transmembrana está entre 1 y 20 bar, preferiblemente entre 5 y 20 bar, más preferiblemente 10 bar.

40 La nanofiltración puede comprender ventajosamente una fase de concentración y una fase de diafiltración. Durante la fase de concentración, azúcares, nitrógeno y pigmentos son retenidos por la membrana. Algunos iones divalentes también son retenidos mientras que la mayor parte del ácido succínico pasa a través de la membrana. Cuando el flujo disminuye como una función del factor de concentración de masa, el factor de concentración de masa (MCF) objetivo es de 1 a 5, preferiblemente de 2 a 3 para limitar la superficie de la membrana y el consumo de agua durante la posterior fase de diafiltración.

45 Cuando se alcanza el factor de concentración de masa objetivo, la fase de diafiltración se aplica lavando el retenido con agua desmineralizada para recuperar el ácido succínico que queda en el retenido. La fase de diafiltración se realiza preferiblemente en modo continuo, manteniendo el nivel en el tanque y el factor de concentración de masa constante. La temperatura de dicha agua desmineralizada es igual a la temperatura operativa durante la fase de concentración para evitar el choque de temperatura y mejorar el flujo de diafiltración. Esto permite minimizar el consumo de agua durante la recuperación de ácido succínico. La tasa de diafiltración está entre 0,2 y 2 kg de agua/kg inicial de aguas madres (alimentación), preferiblemente de 0,5 a 1,5 kg de agua/kg inicial de aguas madres.

Aguas madres tratadas

50 En una forma de realización preferida, la etapa d) comprende tratar las aguas madres por microfiltración antes de la nanofiltración, para eliminar cualquiera de los sólidos y coloides. La microfiltración anterior a la nanofiltración evita dañar las membranas de nanofiltración y limita la suciedad de las membranas de la nanofiltración. El punto de corte típico para las membranas de microfiltración está entre 150 kD y 0,8 μm, y es preferiblemente de aproximadamente

0,1 µm como Kerasep BW fabricado por Novasep®. La membrana de microfiltración puede ser orgánica o mineral; preferiblemente, la microfiltración se realiza con membranas minerales (cerámicas), que son más robustas.

La microfiltración es bien conocida por los expertos en la técnica. Aplicada a la corriente de aguas madres, las condiciones de funcionamiento de la microfiltración pueden ser las siguientes:

- 5 – la temperatura de las aguas madres se eleva a un intervalo de 10 a 80 °C, preferiblemente de 40 a 80 °C, más preferiblemente de 40 a 50 °C,
- el pH de la solución de aguas madres no ha cambiado y está entre 1 y 2,
- la presión transmembrana se encuentra entre 0,5 y 5 bar, preferiblemente entre 0,5 y 2 bar,
- 10 – el factor de concentración de masa objetivo está entre 1 y 30, preferiblemente entre 10 y 25 y, opcionalmente, seguido de una etapa de diafiltración para optimizar la recuperación del ácido succínico.

Etapa e): Reciclar las aguas madres en la etapa b) de cristalización

La quinta etapa del procedimiento según la presente invención consiste en reciclar las aguas madres tratadas a la etapa b anterior) de cristalización del ácido succínico.

- 15 Cuando la cristalización de la solución acuosa de ácido succínico se lleva a cabo por cristalización evaporativa, las aguas madres tratadas se añaden normalmente a la solución acuosa antes de la fase de evaporación.

Etapa f): Purificar los cristales intermedios

La sexta etapa del procedimiento según la presente invención consiste en purificar los cristales intermedios.

- 20 En una forma de realización preferida, los cristales intermedios obtenidos en la etapa c) se purifican disolviendo los cristales intermedios en agua y tratando los cristales intermedios disueltos con carbón activado y/o con resinas de intercambio iónico para eliminar otras impurezas (como especies iónicas o ácidos orgánicos residuales) y cualquiera de los promotores de color.

- 25 La etapa de disolver los cristales de ácido succínico intermedio puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 30 y 90 °C, preferiblemente entre 35 y 90 °C, más preferiblemente entre 40 y 90 °C. Se encontró ventajoso disolver cristales de ácido succínico a alta T °C, ya que se disuelve una mayor cantidad de ácido succínico en una menor cantidad de agua en comparación con disolver ácido succínico a una temperatura inferior a 40 °C. Se encontró ventajoso limitar el consumo de agua en el procedimiento según la presente invención, ya que éste reduce la cantidad de energía y vapor requeridos para evaporar dicha agua adicional durante la siguiente etapa de concentración antes de la cristalización previa del ácido succínico disuelto.

- 30 Preferiblemente, la solución que contiene dichos cristales de ácido succínico disuelto se pasa a través de una columna rellena de carbón activado granulado. Esta etapa es bien conocida por el experto en la técnica y se puede hacer usando CPG 1240 fabricado por CECA® o Carbosorb 1240 fabricado por Purolite®, por ejemplo. Este tratamiento permitirá la eliminación de compuestos de nitrógeno y promotores de color.

- 35 Preferiblemente, dicha solución tratada se pasa después a través de una columna rellena de resina de intercambio catiónico bajo la forma H⁺ para eliminar las trazas de cationes, especialmente hierro, provenientes de etapas anteriores, incluyendo el tratamiento con carbón activado. La resina utilizada puede ser C150 fabricada por Purolite® o DOW88 fabricada por DOW®, por ejemplo.

Preferiblemente, dicha solución tratada se pasa después a través de una columna rellena de resina de intercambio aniónico bajo la forma de OH⁻ para eliminar aniones y últimas trazas de los promotores de color. La resina utilizada puede ser FPA55 fabricada por DOW® o S4528 fabricada por Bayer®, por ejemplo.

- 40 Etapa g): Recuperar el ácido succínico

La séptima etapa del procedimiento según la presente invención consiste en recuperar el ácido succínico.

- 45 La recuperación del ácido succínico se lleva a cabo normalmente por recristalización. La solución obtenida después de la etapa f) de purificación se concentra y cristaliza de la misma manera que en la etapa b) dando como resultado cristales de ácido succínico de alta pureza y segundas aguas madres. Los cristales de ácido succínico se separan de las segundas aguas madres normalmente por filtración o centrifugación, se lavan y se secan. La segunda corriente de aguas madres así obtenida se recicla ventajosamente de nuevo a la etapa b), ventajosamente después de ser tratada por nanofiltración, opcionalmente precedida por la microfiltración, de manera similar a la etapa d) descrita anteriormente.

- 50 El producto final obtenido es perfectamente blanco y su pureza es muy alta. Está especialmente adaptado para aplicaciones muy estrictas como la producción de PBS.

La figura 1 ilustra un caso base sin reciclaje de aguas madres. En este procedimiento, se purga toda la corriente de aguas madres. Como consecuencia, todo el ácido succínico contenido en esta corriente se pierde y una gran

cantidad de efluente se envía a la planta de tratamiento de aguas residuales, que tiene grandes impactos económicos y medioambientales. Por otra parte, las impurezas (incluidos los azúcares) contenidas en las aguas madres no son recicladas dentro de la etapa de cristalización, lo que permite alcanzar una buena calidad para los cristales intermedios y, en consecuencia, el ácido succínico final. El correspondiente rendimiento de recuperación relativa del procedimiento aguas abajo para cristales intermedios se toma como referencia para la comparación con los siguientes casos y se establece en 1.

La figura 2 ilustra un caso base en el que el 50% de aguas madres se recicla sin ningún tratamiento. La cantidad de aguas madres enviada a la planta de tratamiento de aguas residuales se divide en dos. Esta configuración se denomina caso base con el 50% de reciclaje directo de las aguas madres. Este procedimiento es ventajoso para los aspectos tanto económicos como medioambientales. Como resultado, parte del ácido succínico se recupera también a través de este reciclaje y el rendimiento de recuperación relativa se incrementa en un 7%. Por otra parte, las impurezas (incluidos los azúcares) son también recicladas y acumuladas dentro de la etapa de cristalización. Esto puede afectar a la calidad de los cristales intermedios y potencialmente, también, a la calidad del producto final. La cantidad de ácido succínico a recuperar mediante el reciclaje sin tratamiento de las aguas madres es limitada, así, por el efecto de acumulación de impurezas que afectará a la calidad.

La figura 3 ilustra un procedimiento según la presente invención en el que la corriente de aguas madres es tratada por nanofiltración antes del reciclaje de vuelta a la fase de evaporación de la etapa b) de cristalización. Al aplicar nanofiltración sobre la corriente de aguas madres antes del reciclaje, el efluente que se enviará a la planta de tratamiento de aguas residuales es el retenido de la nanofiltración, que es una pequeña corriente y representa un impacto positivo sobre el costo y el medio ambiente. El procedimiento según la invención permite recuperar el ácido succínico con un alto rendimiento y un consumo de agua razonable. El 50 a 95% en peso, preferiblemente 70 a 95% en peso, más preferiblemente 80 a 95% en peso de ácido succínico contenido en las aguas madres es recuperado en las aguas madres tratadas y se recicla a la etapa b).

Como resultado, el rendimiento de recuperación relativa para los cristales intermedios se incrementa en un 12%. Además, durante la etapa de nanofiltración, las impurezas (incluidos los azúcares) son retenidas por la membrana de nanofiltración mientras que el ácido succínico pasa a través de ella. Consecuentemente, la pureza de las aguas madres recicladas de nuevo a la etapa b) de cristalización después de la nanofiltración es mucho mayor que en el caso base con 50% de reciclaje directo de aguas madres (figura 2). Como resultado, no hay acumulación de impurezas (incluidos los azúcares) dentro de la etapa de cristalización y la calidad del producto para los cristales intermedios es comparable con el caso base sin reciclaje de las aguas madres (figura 1).

Así, el tratamiento de la corriente de aguas madres por nanofiltración antes del reciclaje permite un aumento del rendimiento de recuperación de aproximadamente 12% sin afectar a la calidad de los cristales intermedios. Además, la cantidad de residuos que deben enviarse a la planta de tratamiento de aguas residuales también disminuye.

Ejemplos

Ejemplo 1

Una solución acuosa que contiene ácido succínico se obtiene por fermentación, separación de biomasa y acidificación utilizando resina de intercambio catiónico C150 de Purolite®.

El caldo de fermentación se obtiene como se describe en el ejemplo 5.4 del documento WO 2011/064151. La acidificación, la cristalización y la recuperación de las aguas madres se realizan como en el ejemplo 5.5 del mismo documento.

Así, se obtienen dos corrientes principales:

- una torta húmeda que contiene cristales intermedios de ácido succínico de alta pureza
- aguas madres que contienen las fases líquidas de la etapa de separación.

Los cristales intermedios de ácido succínico se disuelven después en agua desmineralizada y la solución obtenida se pasa posteriormente a través de columnas rellenas con carbón activo granulado (CPG1240) y resinas de intercambio catiónico (DOW88) y aniónico (S4528) antes de la recristalización final.

Este ejemplo está relacionado con las ventajas de la nanofiltración como una función de la corriente a tratar dentro del procedimiento aguas abajo. En la figura 4, el caso base sin nanofiltración (a) se compara con otros tres casos (b, c y d) donde las diferentes corrientes son tratadas por nanofiltración. La ubicación de la unidad de nanofiltración dentro del procedimiento aguas abajo es indicada mediante cruces: caso b) nanofiltración aplicada sobre la corriente principal antes de la cristalización, caso c) nanofiltración aplicada sobre la corriente principal después de la disolución, y el caso d) nanofiltración aplicada sobre las aguas madres antes del reciclaje (es decir, según la invención).

Se realiza una etapa de microfiltración para eliminar cualquiera de los sólidos o coloides de la solución antes de la nanofiltración. La microfiltración se realiza en modo por lotes sobre patín piloto fabricado por Tami®: el permeado se

recupera en un tanque separado mientras que el retenido se recicla de vuelta al tanque de alimentación durante la fase de concentración. El patín está equipado con membrana cerámica Kerasep BW de Novasep®; a 40 °C y una presión transmembrana de 1. La solución inicial es ligeramente turbia y el permeado obtenido es perfectamente transparente y listo para ser tratado por nanofiltración.

- 5 La nanofiltración se realiza sobre patín piloto fabricado por TIA®. Se realiza en modo por lotes a 10 bar y 40 °C con membrana DL2540 de GE®: el permeado se recupera en un tanque separado mientras que el retenido se recicla de vuelta al tanque de alimentación durante la fase de concentración. El flujo de permeación disminuye gradualmente durante la etapa de concentración y cuando alcanza los 5 kg/h/m² se registra el factor de concentración de masa y después se inicia la fase de diafiltración añadiendo continuamente agua desmineralizada a 40 °C en el tanque de alimentación mientras se mantiene el nivel constante. La cantidad de agua añadida y el contenido de sacáridos (Brix) se controlan durante la fase de diafiltración. Cuando el Brix de permeado (diafiltrado) es inferior a 0,2 unidades, se detiene la diafiltración.

- 15 Dependiendo de la corriente a tratar por nanofiltración, serán diferentes el tamaño del equipo (y la inversión), el impacto en el rendimiento de recuperación de ácido succínico y el consumo de agua. La siguiente tabla muestra que, considerando estos criterios, la mejor corriente a tratar por nanofiltración es la corriente de aguas madres. De hecho, en comparación con los casos en los que se trata la corriente principal (casos b y c), el tratamiento de una corriente secundaria como las aguas madres (caso d) conduce a un rendimiento de recuperación de ácido succínico más alto para los cristales intermedios y el producto final, por consiguiente, con el más pequeño tamaño de equipo y el menor consumo de agua.

20 Tabla 1

		Caso base sin reciclaje	Caso base con 50% de reciclaje directo de aguas madres (a)	Nanofiltración sobre la corriente principal		Nanofiltración en la corriente secundaria
				Antes de la cristalización (b)	Después de la disolución (c)	En las aguas madres (d)
Caudal de la corriente	kg/h	-	-	10.000	7.000	2.000
Flujo de permeación	kg/h/m ²	-	-	45	45	25
Factor de concentración de masa	[]	-	-	9	9	2,5
Consumo de agua en la diafiltración	kg/h	-	-	5.000	3.500	2.000
Superficie de nanofiltración (incluido el lavado)	m ² instalados	-	-	590	366	210
Rendimiento de recuperación de ácido succínico después de la nanofiltración	%	-	-	99	99	90
Rendimiento de recuperación de ácido succínico en el producto final	Relativo al caso base	1,00	1,07	1,06	1,06	1,12

De la tabla 1, parece que para el caso base sin aguas madres (representado en la figura 1): no se reciclan las aguas madres y no se realiza ninguna nanofiltración. El rendimiento de recuperación se establece en 1, 00 y se utiliza como referencia para comparación.

- 25 Para el caso base con un 50% de reciclaje directo de aguas madres: 50% (p/p) de la corriente de aguas madres se recicla directamente de nuevo a la etapa de evaporación anterior, sin tratamiento. La cantidad correspondiente de ácido succínico reciclado de nuevo a la etapa de evaporación es también del 50% (p/p). No se aplica nanofiltración por lo que no hay necesidad de membranas y no hay consumo de agua adicional para la diafiltración. Con respecto al caso base sin reciclaje, el rendimiento de recuperación para el producto final es de 1,07.
- 30 Frente a los casos en los que la nanofiltración se aplica en la corriente principal: los flujos de nanofiltración son altos cuando las corrientes principales están relativamente limpias. Sin embargo, los caudales de la corriente principal son altos también, lo que lleva a superficies de membrana considerables para tratar toda la corriente. Además, se necesita una cantidad considerable de agua adicional para aumentar el rendimiento de recuperación de ácido

succínico durante la etapa de diafiltración. Esta dilución adicional afectará negativamente al vapor y al consumo de energía necesarios en la siguiente etapa de concentración antes de la cristalización. Además, incluso en estas condiciones, algo de ácido succínico permanece en el retenido después de la diafiltración que da como resultado un rendimiento de recuperación global para el ácido succínico en el producto final, que es ligeramente menor que en el caso base, de aproximadamente 1,06.

En referencia al caso en el que la nanofiltración se aplica sobre las aguas madres: toda la corriente de aguas madres es tratada por nanofiltración y diafiltración antes de reciclar el permeado y el diafiltrado de vuelta a la etapa de evaporación. El flujo de nanofiltración en las aguas madres es menor que en la corriente principal, ya que las aguas madres contienen más impurezas que las corrientes principales. Sin embargo, la corriente de aguas madres es mucho menor que para las corrientes principales, que finalmente conduce a la superficie de membrana más pequeña necesaria para la operación. El consumo de agua adicional para la diafiltración también se reduce en comparación con los casos anteriores b y c. La dilución adicional y el impacto sobre el vapor y el consumo de energía en la etapa de evaporación son después limitadas. En estas condiciones, el rendimiento de recuperación de ácido succínico después de la etapa de diafiltración es del 90%. Comparado con el caso base donde el 50% (p/p) de ácido succínico se recicla con la corriente de aguas madres sin tratamiento, después de realizar la nanofiltración sobre las aguas madres, se puede reciclar el 90% del ácido succínico contenido en las aguas madres. Esto conduce a una mejora del rendimiento de recuperación, el rendimiento de recuperación global del producto final es 1,12.

Como se ilustra, la aplicación de nanofiltración sobre las aguas madres en lugar de sobre la corriente principal permite lograr el mejor impacto en el rendimiento de recuperación de ácido succínico con el menor consumo de agua adicional y el menor tamaño del equipo (la menor superficie de membrana).

Ejemplo 2

En este ejemplo, se comparan 2 diferentes membranas orgánicas: DL2540 de GE® y NF270-2540 de DOW®.

La corriente de aguas madres se produce según el mismo protocolo que en el ejemplo 1. Como en el ejemplo 1, una etapa de microfiltración se realiza sobre la corriente de aguas madres antes de la nanofiltración para eliminar todos los coloides y sólidos en suspensión.

Después de la microfiltración, las aguas madres se dividen en dos partes:

- se utilizan 46,2 kg para la prueba de nanofiltración con membrana orgánica DL2540
- se utilizan 45,0 kg para la prueba de nanofiltración con membrana orgánica NF270-2540

En ambas pruebas, las aguas madres microfiltradas se introducen en el tanque de alimentación del patín de nanofiltración TIA®, equipado con membranas orgánicas DL2540 o NF270-2540 y se limpian. La nanofiltración (incluidas la fase de concentración y la fase de diafiltración) se realiza en el modo por lotes, la temperatura del tanque de alimentación se mantiene a 40 °C gracias a un serpentín y la presión de operación es de 10 bar.

La tabla 2 siguiente ilustra los resultados analíticos de las aguas madres antes y las aguas madres tratadas después de la nanofiltración en la membrana DL2540 (tasa de rechazo de MgSO₄ > 96%) de GE®.

Tabla 2

	Unidad	Material de alimentación (aguas madres después de la microfiltración)	Retenido de la nanofiltración	Aguas madres tratadas
Flujo promedio de permeación	kg/h/m ²	25		
Peso	kg	46,2	18,7	71,5
Coloración	ICUMSA	5.665	17.518	619
Ácido succínico	g/kg	77,6	7,9	45,8
Azúcares	g/kg	15,7	35,6	0,4
Calcio	ppm	8	10	2
Hierro	ppm	4	8	0
Azufre	ppm	377	218	172
Nitrógeno total	ppm	201	296	41

Medición de color

El color en la solución se mide a 420 nm en un espectrofotómetro UVIKON 923 de Bio-Tek KONTRON. La

coloración se expresa en la unidad ICUMSA (*Comisión Internacional de Procedimientos Uniformes de Análisis de Azúcares*), que se calculó como:

$$\text{ICUMSA} = (\text{Abs } 420_{\text{nm}} \times 100.000) / \text{Brix}$$

Un grado Brix (1 °Brix), medido con un refractómetro, es igual a 1g de sacarosa en 100 g de solución a 20 °C.

5 Determinación de azufre y cationes

El azufre y los cationes se determinan mediante espectrometría de emisión atómica utilizando plasma acoplado inductivamente.

Determinación de aniones

10 Aniones como sulfato, cloruro y fosfato fueron separados en una columna de intercambio aniónico, tipo Dionex AS11-HC, que se calentó a 36 grados Celsius, y detectados por conductimetría. El eluyente fue un gradiente de la concentración de NaOH progresivamente creciente. El ácido trifluoroacético (TFA) se usó como patrón interno.

Determinación de ácidos orgánicos

15 Los ácidos orgánicos fueron separados con cromatografía de intercambio iónico en columnas (3 en serie) del tipo BioRad HPX-87H, que se calentaron a 85 grados Celsius, y fueron detectados con UV a 210 nm. El disolvente de elución era una solución de ácido sulfúrico 5 mM. El análisis cuantitativo se realizó mediante calibración externa. Se utilizaron como patrones ácidos pirúvico, málico, fumárico, láctico, fórmico y acético. La separación cromatográfica se llevó a cabo en modo isocrático, se inyectaron 60 microlitros de una solución de ácido succínico al 3%.

Determinación de azúcares

Los azúcares se analizaron después de la hidrólisis según el siguiente protocolo:

20 A 500 µl de muestra se añaden 500 µl de TFA 8N para realizar la hidrólisis durante 4 horas a 100 °C. A continuación, la muestra es liofilizada para retirar el TFA y el residuo se disuelve en 1.500 µl de agua Milli-Q. Si es necesario, la solución se diluye a una concentración de aproximadamente 10 mg/l con agua Milli-Q antes de la inyección al sistema HPAEC.

25 Los resultados de la tabla 2 muestran un flujo de permeación promediado de 25 kg/h/m² y que la membrana de nanofiltración DL2540 es capaz de eliminar más del 80% de la coloración, más del 95% de azúcares y una parte considerable de nitrógeno y azufre. Esto al tiempo que alcanza un rendimiento de recuperación de ácido succínico superior al 90%.

El mismo experimento se realiza con 45,0 kg de aguas madres microfiltradas en la membrana NF270-2540 de DOW® (tasa de rechazo de MgSO₄ > 97%). Los resultados son como los de la siguiente tabla 3.

30 Tabla 3

	Unidad	Material de alimentación (aguas madres después de la microfiltración)	Retenido de la nanofiltración	Aguas madres tratadas
Flujo promedio de permeación	kg/h/m ²	11		
Peso	kg	45,0	16,8	62,5
Coloración	ICUMSA	5.858	12.337	285
Ácido succínico	g/kg	77,9	15,6	45,4
Azúcares	g/kg	12,9	39,5	0,1
Calcio	ppm	7	8	2
Hierro	ppm	4	8	0
Azufre	ppm	386	119	221
Nitrógeno total	ppm	200	400	29

Los resultados de la tabla 3 muestran que, en comparación con la membrana DL2540, la membrana NF270 es capaz de eliminar más impurezas, especialmente coloración, azúcares y nitrógeno. Sin embargo, la membrana

NF270 también retiene más ácido succínico que conduce a un menor rendimiento de recuperación de ácido succínico.

Además, el flujo de permeación obtenido con NF270 es dos veces menor que con la membrana DL2540, lo que significa que sería necesario el doble de superficie para tratar una misma corriente. El interés de utilizar NF270 en lugar de DL2540 podría así limitarse.

Estas observaciones están en consonancia con la tasa de rechazo expresada por los proveedores: cuanto mayor sea la tasa de rechazo, mayor será la cantidad de ácido succínico retenido en la membrana. Entre las membranas DL2540 y NF270, la membrana preferida es la membrana DL2540 fabricada por GE®.

Ejemplo 3

El ejemplo 3 ilustra las ventajas adicionales del tratamiento de las aguas madres por nanofiltración (con membrana DL2540) en lo que respecta a la calidad y cantidad de agua residual.

Se comparan tres casos:

- Caso base sin reciclaje de las aguas madres
- Caso base con 50% (p/p) de reciclaje directo de las aguas madres
- La nanofiltración se aplica sobre las aguas madres antes del reciclaje

La siguiente tabla resume los resultados obtenidos para los tres diferentes casos:

Tabla 4

		Caso base sin reciclaje	Caso base con 50% de reciclaje directo de las aguas madres	Nanofiltración de las aguas madres antes del reciclaje
Reciclado del ácido succínico de las aguas madres	% (p/p)	0	50	90
Concentración de azúcares dentro de la etapa de cristalización	g/kg suspensión	19,5	36,7	18,3
Efluente para la planta de tratamiento de aguas residuales	kg DM/h (kg/h)	177 (1303)	135 (692)	96 (812)
Rendimiento de recuperación de ácido succínico en el producto final	Relativo al caso base	1,00	1,07	1,12

Tratar con el caso base sin el reciclaje de las aguas madres: como se utilizó anteriormente, el rendimiento de recuperación de ácido succínico se establece en 1 y se toma como referencia para comparación. En ese caso, se purga toda la corriente de aguas madres: 1,3 t/h de aguas madres, que contiene 177 kg de materia seca, se envían a la planta de tratamiento de aguas residuales. Esto representa un costo adicional para la planta de tratamiento de aguas residuales pero permite la cristalización de cristales intermedios en presencia de un nivel relativamente bajo de azúcares: 19,5 g/kg.

En relación con el caso base con un 50% de reciclaje directo de las aguas madres: reciclar el 50% de las aguas madres de vuelta a la etapa de evaporación permite aumentar el rendimiento relativo de recuperación de ácido succínico a 1,07 y reducir la cantidad de aguas madres para enviar a la planta de tratamiento de las aguas residuales: 0,7 t/h de aguas madres, que contienen 135 kg de materia seca. Sin embargo, el contenido de materia seca sigue siendo relativamente alto debido a la acumulación de impurezas durante la producción en continuo. Por la misma razón, el mayor inconveniente de reciclar el 50% de aguas madres directamente sin tratamiento es que, en estado estacionario, la cristalización de los cristales intermedios se produce, entonces, en presencia de un nivel relativamente alto de azúcares: 36,7 g/kg. Esto puede afectar negativamente a la calidad de los cristales intermedios y del producto final.

Nanofiltración sobre las aguas madres antes del reciclaje: como se ilustra en el ejemplo 2, la realización de nanofiltración y diafiltración sobre las aguas madres con membrana DL2540 permite recuperar el 90% de ácido succínico que lleva a un aumento del rendimiento de recuperación relativo de hasta 1,12. Paralelamente, como en ese caso la purga es el retenido después de la diafiltración, la cantidad de aguas residuales para enviar a la planta de tratamiento de aguas residuales también se reduce considerablemente: 0,8 t/h de retenido que contiene 96 kg de materia seca. Además, como la membrana de nanofiltración retiene el 95% de los azúcares, reciclar las aguas

madres después de la nanofiltración también permite cristalizar cristales intermedios en presencia de un nivel de azúcares comparable al caso base sin el reciclaje de las aguas madres: 18,3 g/kg. En esta configuración, la calidad de los cristales intermedios es comparable a la calidad de los cristales intermedios en el caso base sin reciclaje.

5 Así, la aplicación de nanofiltración sobre las aguas madres antes del reciclaje permite producir la misma calidad de los cristales intermedios con un aumento del rendimiento de recuperación del 12% y un reducido impacto sobre el tratamiento de las aguas residuales (más del 40%).

Ejemplo 4

10 Este ejemplo ilustra los beneficios de aplicar nanofiltración sobre las aguas madres antes del reciclaje en lugar del tratamiento con ozono antes del reciclaje. Los resultados obtenidos en el ejemplo 2 con membrana DL2540 se comparan con los resultados obtenidos después del tratamiento con ozono.

El tratamiento con ozono se realiza en modo por lotes como sigue:

- 50 l de aguas madres se introducen en un tanque agitado,
- El tanque está conectado a un reactor CFS06 OZONIA que genera ozono,
- El caudal de ozono inyectado en el tanque que contiene las aguas madres se fija en 450 g/h,
- 15 – La reducción del color (ICUMSA) se sigue hasta la estabilización,
- Cuando la coloración residual es estable, se analizan las aguas madres tratadas.

Tabla 5

	Unidad	Aguas madres de inicio	Tratamiento con ozono	Nanofiltración
Color	ICUMSA	5.665	3.222	619
Eliminación del color	%	-	55	> 80
Eliminación del nitrógeno total	%	-	2	> 65
Eliminación de azúcares	%	-	6	> 95
Pureza del ácido succínico	%/DM	77	77	88

20 Los resultados muestran que el tratamiento con ozono es menos eficiente que la nanofiltración con respecto a la eliminación de color, nitrógeno y azúcares. Además, el tratamiento con ozono oxida estas impurezas, pero la mayoría de los productos obtenidos permanecen dentro de las aguas madres. Como resultado, la pureza de las aguas madres tratadas con ozono no cambia, mientras que la membrana de nanofiltración retiene físicamente las impurezas y aumenta considerablemente la pureza de las aguas madres (de 77 a 88%/DM).

25 Así, la nanofiltración es más eficiente que el tratamiento con ozono para eliminar azúcares, nitrógeno y aumentar la pureza de la solución tratada.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de ácido succínico que comprende:
- a) proporcionar una solución acuosa de ácido succínico;
 - b) cristalizar el ácido succínico a partir de la solución acuosa para formar cristales intermedios y aguas madres;
 - c) separar los cristales intermedios de las aguas madres;
 - d) tratar las aguas madres por nanofiltración;
 - e) reciclar las aguas madres tratadas a la etapa b);
 - f) purificar los cristales intermedios; y
 - g) recuperar el ácido succínico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución acuosa es un caldo de fermentación.
3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que de 50 a 95% en peso de ácido succínico contenido en las aguas madres se recuperan en las aguas madres tratadas y se reciclan a la etapa b).
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que de 70 a 95% en peso del ácido succínico contenido en las aguas madres se recuperan en las aguas madres tratadas y se reciclan a la etapa b).
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la nanofiltración se lleva a cabo con el uso de membrana de filtración que muestra un punto de corte que varía de 10 a 1.000 D.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la nanofiltración se lleva a cabo con el uso de membrana de filtración que muestra un punto de corte que varía de 100 a 500 D.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la nanofiltración se lleva a cabo con el uso de membrana de filtración que muestra un punto de corte que varía de 100 a 300 D.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la nanofiltración comprende una fase de concentración y una fase de diafiltración.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que durante la nanofiltración la temperatura varía de 10 a 80 °C.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que durante la nanofiltración la temperatura varía de 30 a 50 °C.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que durante la nanofiltración la presión transmembrana está entre 1 y 20 bar.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que durante la nanofiltración la presión transmembrana está entre 5 y 20 bar.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que la etapa b) comprende llevar la solución acuosa de ácido succínico a un pH entre 1 y 4.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que la etapa f) comprende disolver los cristales intermedios obtenidos en la etapa b) y tratar los cristales intermedios disueltos con carbón activado y/o con resinas de intercambio iónico.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por que la etapa g) de recuperación comprende la recristalización de los cristales intermedios purificados.

FIGURA 1

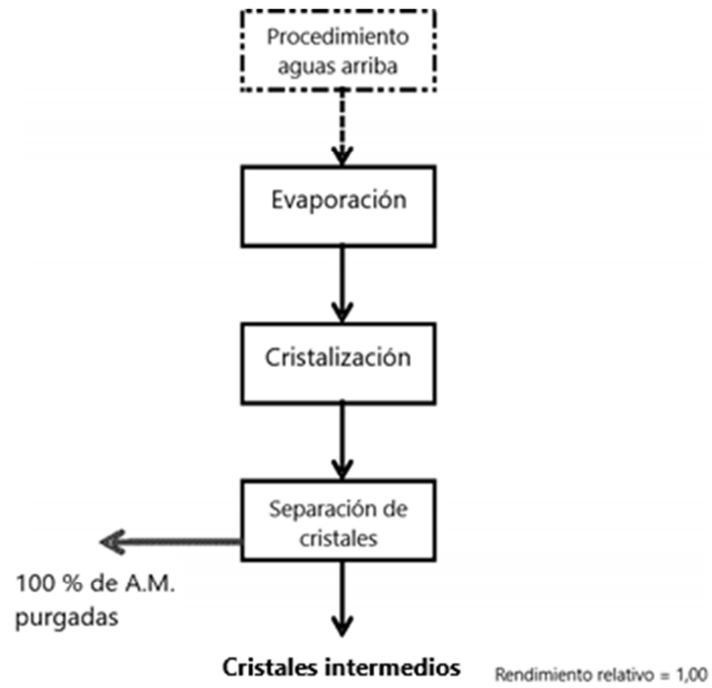


FIGURA 2

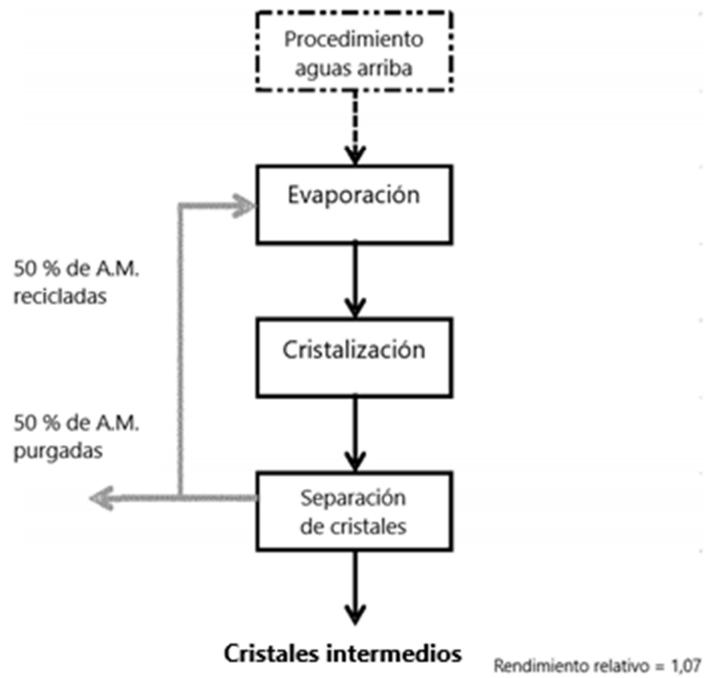


FIGURA 3

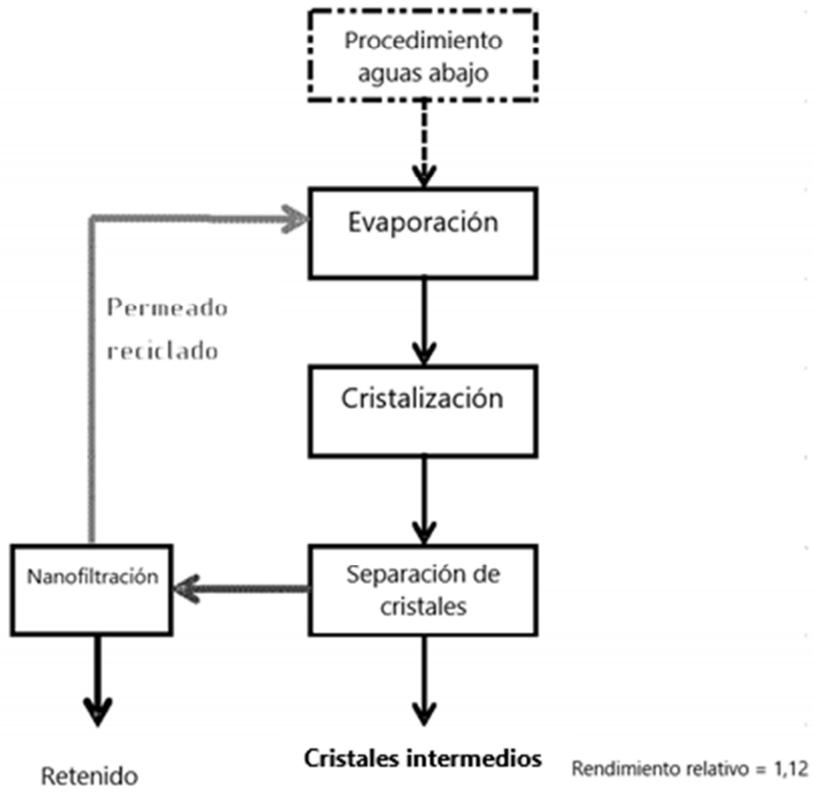


FIGURA 4

