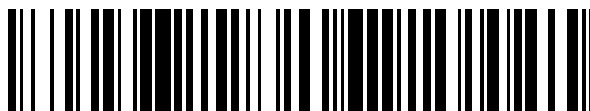


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 598**

51 Int. Cl.:

C01B 7/03 (2006.01)
C01F 5/10 (2006.01)
C07C 51/02 (2006.01)
C07C 51/43 (2006.01)
C07C 55/10 (2006.01)
C01F 5/30 (2006.01)
C07D 307/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2012** **PCT/NL2012/050572**
87 Fecha y número de publicación internacional: **21.02.2013** **WO13025105**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2012** **E 12750876 (0)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019** **EP 2744745**

54 Título: **Recuperación de ácido carboxílico a partir de sus sales de magnesio mediante precipitación usando ácido clorhídrico, útil para el tratamiento de un caldo de fermentación**

30 Prioridad:

16.08.2011 EP 11177633
17.08.2011 US 201161524353 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.06.2020

73 Titular/es:

PURAC BIOCHEM B.V. (100.0%)
Arkelsedijk 46,
4206 AC Gorinchem, NL

72 Inventor/es:

DE HAAN, ANDRÉ BANIER;
VAN BREUGEL, JAN;
VAN DER WEIDE, PAULUS LODUVICUS
JOHANNES;
JANSEN, PETER PAUL;
VIDAL LANCIS, JOSÉ MARÍA y
CERDÀ BARÓ, AGUSTÍN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 767 598 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

Recuperación de ácido carboxílico a partir de sus sales de magnesio mediante precipitación usando ácido clorhídrico, útil para el tratamiento de un caldo de fermentación

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de ácido succínico.

- 5 El ácido succínico puede fabricarse mediante fermentación de carbohidratos por microorganismos. Los procesos de fermentación en los que los microorganismos excretan ácido succínico resultarán en una disminución del pH. Debido a que dicha disminución del pH puede dañar el proceso metabólico de los microorganismos, es una práctica común añadir una base en los medios de fermentación con el fin de neutralizar el pH. Como resultado, el ácido succínico producido en los medios de fermentación está típicamente presente en forma de una sal succinato.
- 10 Una desventaja de obtener ácido succínico a partir de un proceso de fermentación en forma de una sal de succinato es que se requieren una o más etapas adicionales para separar el ácido succínico de la sal, es decir, para convertir la sal en un ácido succínico y posteriormente aislar el ácido succínico. Esto conducirá típicamente a la pérdida de ácido succínico y/o sal de succinato y, de esta manera, a una disminución de la fermentación total y del rendimiento total del proceso.
- 15 El documento US2006/0276674 describe un procedimiento de purificación de ácido succínico producido en un proceso de fermentación, en el que un líquido que contiene ácido succínico y un catión se pone en contacto con una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida de tipo H en una cantidad equivalente o mayor que la cantidad de catión distinto del ion hidrógeno contenido en el líquido que contiene ácido succínico, y precipitando un cristal de ácido succínico a partir del líquido de intercambio iónico obtenido.
- 20 Se afirma que el procedimiento de esta referencia produce ácido succínico con alta pureza y buen rendimiento. Sin embargo, el uso de resinas de intercambio iónico es un procedimiento costoso.
- Una desventaja adicional de dichas etapas es que estas conducen típicamente a un considerable desperdicio de sal. Por ejemplo, las etapas de separación comprenden frecuentemente la acidulación de la sal de succinato usando ácido sulfúrico, resultando en una sal de sulfato como producto de desecho.
- 25 Un ejemplo de un proceso de fermentación en el que una sal de succinato obtenida en un proceso de fermentación se somete a una separación de sal/ácido con el fin de separar el ácido succínico de la sal es el documento KR2010122773. Este documento describe un procedimiento para aislar y purificar ácido succínico a partir de una solución de fermentación. En primer lugar, se obtiene un precipitado de succinato de calcio mediante fermentación o mediante adición de una base después de la fermentación a la solución fermentada. Posteriormente, se añaden ácido clorhídrico y/o ácido nítrico al precipitado para formar ácido succínico cristalino y cloruro de calcio.
- 30 Una desventaja del documento KR2010122773 es que requiere la formación de un precipitado de succinato sólido. Esto puede complicar la separación del succinato.
- desde la biomasa sólida en la solución de fermentación. Además, la forma sólida del precipitado de succinato puede complicar la etapa de acidificación posterior. Pueden requerirse etapas adicionales para tratar el precipitado de succinato antes de que pueda ser acidificado.
- 35 Además, el documento KR2010122773 describe una etapa en la que el sobrenadante producido junto con el ácido succínico cristalino se trata en una región de hidratación a una temperatura comprendida entre 400 y 800°C para producir ácido clorhídrico o ácido nítrico e hidróxido de calcio. Dicha reacción es descrita con más detalle por J.L. Bischoff ("The generation of HCl in the system CaCl₂ - H₂O: Vapor-liquid relations from 380-500°C", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No. 1, p7-17, 1996) y se realiza a una elevada presión comprendida en el intervalo de 25-80 MPa. La presencia
- 40 de agua durante la reacción conduce a la formación directa de Mg(OH)₂.
- Una desventaja del procedimiento del documento KR2010122773 es que puede conducir a un considerable desperdicio de sal. Incluso cuando el sobrenadante se trata tal como se ha descrito anteriormente, todavía permanecerá una cantidad significativa de residuos de sal debido a que la conversión en hidróxido de calcio es incompleta en las circunstancias descritas en el documento KR2010122773.
- 45 Una desventaja adicional del procedimiento del documento KR2010122773 es que requiere costosos equipos de alta presión y altas temperaturas para tratar el sobrenadante.

Un objeto de la invención es proporcionar una etapa de separación en la que el ácido succínico se separa de una solución salina con un rendimiento de conversión adecuado.

Un objeto adicional de la invención es proporcionar un procedimiento sin o sustancialmente sin desperdicio de sal.

Al menos uno de estos objetos se consiguió proporcionando un procedimiento para preparar ácido succínico, cuyo procedimiento comprende las etapas de

- proporcionar una solución de succinato de magnesio;
- 5 – acidificar la solución de succinato de magnesio con cloruro de hidrógeno (HCl), obteniendo de esta manera una solución que comprende ácido succínico y cloruro de magnesio (MgCl_2);
- opcionalmente una etapa de concentración, en la que la solución que comprende ácido succínico y MgCl_2 está concentrada;
- precipitar ácido succínico de la solución que comprende ácido succínico y MgCl_2 , obteniendo de esta manera un precipitado de ácido succínico y una solución de MgCl_2 ; y
- 10 – someter la solución de MgCl_2 a una etapa de descomposición térmica a temperaturas de al menos 300°C , descomponiendo de esta manera el MgCl_2 en óxido de magnesio (MgO) y HCl.

Los inventores encontraron que un proceso basado en las etapas anteriores comenzando con un succinato basado en magnesio, el uso de cloruro de hidrógeno como acidulante y una etapa de descomposición térmica para proporcionar óxido de magnesio crea un proceso con un aislamiento muy eficiente del ácido succínico desde una solución de succinato de magnesio. un alto rendimiento total del proceso, un balance óptimo de masa y agua y pérdidas de producto reducidas.

En particular, se descubrió que el ácido succínico podía precipitarse desde una solución de succinato basada en magnesio acidificada con HCl con una eficacia muy elevada. Sin desear limitarse a ninguna teoría, los inventores esperan que la alta eficiencia de la precipitación se deba a un efecto de elevada precipitación salina particular de MgCl_2 bajo estas circunstancias causadas por la combinación específica de HCl, magnesio y ácido succínico en la solución. Debido a que los efectos de precipitación salina son generalmente difíciles de predecir, el efecto de elevada precipitación salina particular observado en el procedimiento de la invención fue una sorpresa para los inventores.

De esta manera, usando el procedimiento de la invención, puede obtenerse un precipitado de ácido succínico con un alto rendimiento a partir de una solución de succinato de magnesio, cuya solución es, por ejemplo, una mezcla de fermentación obtenida en un proceso de fermentación. Además, el precipitado de ácido succínico obtenido tiene una pureza relativamente alta, ya que la etapa de precipitación en el procedimiento de la invención no resulta en la precipitación de grandes cantidades de compuestos distintos del ácido succínico (por ejemplo, polisacáridos, cloruros tales como MgCl_2 y otras sales). En particular, el precipitado comprenderá al menos el 85% en peso de ácido succínico en base al peso seco del precipitado.

Además, la elección específica para HCl y succinato de magnesio proporciona una reducción en el desperdicio de sal y/o un rendimiento global mejorado del proceso cuando se combina con una etapa de descomposición térmica tal como se ha descrito anteriormente.

Preferentemente, el procedimiento comprende además las etapas de

- someter la solución de MgCl_2 a una etapa de descomposición térmica a temperaturas de al menos 300°C , descomponiendo de esta manera el MgCl_2 en MgO y HCl; y
- 35 – opcionalmente disolver el HCl formado en la etapa de descomposición térmica en agua, obteniendo de esta manera una solución de HCl; y/o
- opcionalmente poner el MgO en contacto con el agua, obteniendo de esta manera hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) cuyo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ opcionalmente se recicla para su uso en un proceso de fermentación.

La ventaja de estas etapas adicionales es que puede obtenerse un procedimiento que no tiene o que no tiene prácticamente ningún desperdicio de sal. La solución de HCl puede reciclarse a la etapa de acidulación del procedimiento de la invención. El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ puede reciclarse para su uso en el proceso de fermentación.

El término "succinato", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a la base conjugada de ácido de ácido succínico (Suc^{2-}). El ácido succínico (H_2Suc) puede obtenerse acidificando succinato. El succinato de magnesio se refiere a la sal de magnesio del ácido succínico (MgSuc).

El término "precipitación", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a la formación de material sólido a partir de un estado completamente disuelto. El ácido succínico puede precipitarse en forma cristalina o en forma amorfa. Al precipitar según el procedimiento de la invención, el ácido succínico también puede purificarse. En el caso en el que la solución de succinato de magnesio comprende impurezas disueltas, la precipitación típicamente separa el ácido succínico de dichas impurezas.

La expresión "solución a ser precipitada", tal como se usa en la presente memoria, se refiere a la solución que se someterá a precipitación. Típicamente, esta expresión se refiere a la solución que comprende ácido succínico y MgCl_2 obtenido después de la acidulación, opcionalmente después de que esta solución ha sido sometida a una etapa de concentración y/o una etapa en la que se añade MgCl_2 adicional. Sin embargo, en el caso de una segunda etapa de precipitación o etapa de precipitación adicional, la expresión "solución a ser precipitada" se refiere a la solución de MgCl_2 obtenida después de la etapa de precipitación final/última, opcionalmente después de que esta solución ha sido sometida a una etapa de concentración y/o una etapa en la que se añade MgCl_2 adicional. Dichas soluciones de MgCl_2 todavía pueden comprender ácido succínico, que puede obtenerse sometiéndolo a una segunda etapa de precipitación o etapa de precipitación adicional.

El ácido succínico tiene una solubilidad de 6,75 g/100 g de agua a 20°C. Debido a que el ácido succínico tiene una solubilidad que es considerablemente más baja que la de MgCl_2 , MgCl_2 no precipitará junto con el ácido succínico desde la solución en la etapa de precipitación.

El succinato de magnesio proporcionado en el procedimiento de la invención puede obtenerse en un proceso de fermentación.

El succinato de magnesio se proporciona en solución. Dicha solución que comprende succinato de magnesio disuelto puede ser acuosa y, en particular, puede obtenerse en un proceso de fermentación. A modo de ejemplo, dicha solución puede ser una parte constituyente de una suspensión que consiste en succinato de magnesio disuelto y biomasa insoluble, como un caldo de fermentación. La solución de succinato de magnesio puede tener una concentración de 1-700 g, preferentemente 100-600 g, más preferentemente 200-500 g de succinato de magnesio por litro de solución. Una concentración de hasta 500 g de succinato de magnesio por litro no conducirá generalmente a la cristalización del succinato de magnesio.

La concentración de succinato de magnesio a la que puede ocurrir la precipitación de ácido succínico tras la acidulación depende de la concentración de HCl. Por ejemplo, cuando se usa una solución de HCl con una alta concentración de HCl, por ejemplo, entre el 20 y el 30% en peso, para acidificar el succinato, puede producirse la precipitación de ácido succínico a concentraciones de succinato relativamente bajas, por ejemplo, aproximadamente del 1 al 10% en peso de succinato. Sin embargo, cuando se usa una concentración de HCl más baja (por ejemplo, entre el 10 y el 20% en peso), puede ser necesaria una concentración de succinato más alta (por ejemplo, entre el 10 y el 50% en peso) para que se produzca la precipitación. Por razones prácticas, el límite superior de la concentración de succinato de magnesio en una solución de succinato de magnesio puede ser del 20% en peso, en base al peso total de la solución. Las concentraciones superiores al 20% en peso requieren que la solución tenga una temperatura de al menos 75°C con el fin de tener el succinato de magnesio en forma completamente disuelta. Sin embargo, dichas altas temperaturas no son favorables para el equipo en términos de sensibilidad a la corrosión debido a la presencia de HCl.

Para producir la mayor cantidad de ácido succínico posible después de la acidulación y la precipitación, la concentración de succinato que entra en acidulación es preferentemente lo más alta posible. El límite superior de la concentración de succinato de magnesio está determinado por la solubilidad del succinato de magnesio y la temperatura a la cual el equipo es todavía suficientemente resistente a la corrosión por HCl. Para soportar un alto rendimiento de ácido succínico después de la acidulación y la precipitación, la concentración de HCl es preferentemente tan alta como sea económicamente factible, ya que la introducción de agua adicional diluirá el sistema. La combinación de las concentraciones de entrada de succinato y HCl mencionadas anteriormente debe resultar favorablemente en una situación en la que el MgCl_2 permanece en solución y la mayor cantidad de ácido succínico posible precipita durante la etapa de precipitación. La persona experta en la materia será capaz de variar las dos concentraciones para obtener el resultado deseado. Por ejemplo, se han obtenido buenos resultados usando una combinación del 15-25% en peso de HCl y una concentración de succinato de magnesio del 20-50% en peso a 40-75°C.

En el caso en el que una solución de succinato de magnesio se obtiene a partir de un proceso de fermentación que no tiene una concentración de succinato de magnesio suficientemente alta, la solución puede concentrarse, por ejemplo, mediante evaporación.

En una realización preferente de la presente invención, el succinato de magnesio se obtiene en una fermentación que usa una base basada en magnesio para la neutralización con el fin de producir directamente succinato de magnesio, en contraste con la realización de la fermentación en primer lugar y a continuación la adición de una base para formar succinato de magnesio, para mantener el proceso lo más simple posible y prevenir el uso de etapas de procesamiento adicionales. El procedimiento de la presente invención comprende además preferentemente una fermentación de succinato de magnesio a 25-60°C, en el que la solución de succinato obtenida al añadir la base en fermentación comprende el 1-30% en peso de succinato de magnesio, de manera que el succinato de magnesio como producto de fermentación no se precipita directamente. Para conseguir que el succinato de magnesio precipite directamente en el caldo de fermentación durante la fermentación se requieren condiciones de fermentación bastante extremas, tales como por ejemplo concentraciones de succinato de magnesio superiores al 40% en peso o incluso superiores al 50% en peso,

que no son favorables para el microorganismo, el rendimiento de la fermentación y/o el equipo. Para conseguir que el succinato de magnesio precipite del caldo de fermentación después de la fermentación, preferentemente se aplica una etapa de precipitación separada. Dicha etapa de precipitación es, por ejemplo, una etapa de concentración tal como se explicó anteriormente o una precipitación por enfriamiento tal como se explica más adelante. Posteriormente, el precipitado obtenido de esta manera puede disolverse en agua para formar una solución acuosa de succinato de magnesio.

El procedimiento de la invención comprende además una etapa de acidulación, en la que el succinato de magnesio se acidifica con HCl, obteniendo de esta manera una solución que comprende ácido succínico y $MgCl_2$. Los inventores descubrieron que el HCl es preferente como agente acidificante sobre otros ácidos, tales como H_2SO_4 . En primer lugar, el uso de HCl permite una precipitación eficiente, tal como el ventajoso efecto de precipitación salina descrito anteriormente. En particular, la presencia de $MgCl_2$ disminuye la solubilidad del ácido succínico, lo que resulta en una precipitación más eficiente del ácido. Además, la reacción de succinato de magnesio con HCl resulta en sal con una solubilidad relativamente alta ($MgCl_2$), en particular en comparación con otras sales de magnesio, incluyendo $MgSO_4$ y en comparación también con el propio ácido succínico. Es deseable una alta solubilidad de la sal obtenida mediante acidificación, ya que debería precipitarse la menor cantidad posible de esta sal en la etapa de precipitación. Por lo tanto, la máxima concentración de ácido succínico en la solución a ser precipitada está determinada en parte por la solubilidad de la sal obtenida en la etapa de acidulación. De esta manera, en el caso en el que la sal tiene una alta solubilidad, puede obtenerse una alta concentración de ácido succínico sin precipitación de la sal, lo que resulta en una precipitación eficiente del ácido succínico.

La acidulación se realiza típicamente usando un exceso de HCl. El exceso es preferentemente pequeño, de manera que la solución de $MgCl_2$ obtenida después de la precipitación no sea altamente ácida, lo que puede no ser deseable en vista de procesar adicionalmente dicha solución. Por ejemplo, el exceso de HCl usado puede ser tal que la solución de $MgCl_2$ resultante después de la precipitación tenga un pH de 1 o superior, tal como un pH de aproximadamente 1,5. La persona experta en la materia sabe cómo calcular, en base a la estequiometría de reacción, el exceso máximo permitido para dicho pH de 1 o superior. Para obtener una acidulación suficientemente completa, la solución de $MgCl_2$ resultante tiene preferentemente un pH inferior a 4, más preferentemente inferior a 3.

La acidulación de HCl puede llevarse a cabo poniendo succinato de magnesio en contacto con HCl, por ejemplo, poniendo succinato de magnesio en solución en contacto con una solución acuosa de HCl o poniendo una solución o suspensión de succinato de magnesio en contacto con gas HCl.

Si se usa una solución de HCl en la etapa de acidulación, esta comprende preferentemente 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 HCl. Dichas concentraciones son suficientes para acidificar el succinato de magnesio. Las altas concentraciones de HCl pueden ser deseables debido al efecto de precipitación salina mencionado anteriormente. Debido al bajo punto de ebullición del HCl y del azeótropo de HCl/ H_2O , la concentración de HCl en una solución de HCl típicamente no será superior al 40%, en particular cuando se usa una solución de HCl a presión atmosférica. Preferentemente, se usa una concentración de HCl con una concentración del 15-25% en peso de HCl, en base al peso total de la solución de HCl. Sin embargo, pueden emplearse también concentraciones de HCl de hasta el 100%, en cuyo caso una solución de HCl se usa típicamente bajo presión aumentada (por ejemplo, por encima de la presión atmosférica) y opcionalmente temperaturas bajas (por ejemplo, por debajo de 20°C).

En caso en el que se usa gas HCl, puede contactarse con el gas HCl poniéndolo en contacto con una solución o suspensión de succinato. En particular, el gas HCl puede soplar a través de la solución. En el caso en el que se usa gas HCl, el HCl puede originarse a partir de una etapa de descomposición térmica, tal como se describe por ejemplo más adelante.

Preferentemente, la acidificación se realiza a una temperatura de 75°C o menos. A temperaturas más altas, resulta poco económico adaptar el equipo a las duras condiciones. En vista del punto de congelación del agua, la acidificación se realiza típicamente a una temperatura superior a 0°C. Las temperaturas superiores a 20°C pueden ser preferentes para evitar el uso de máquinas de enfriamiento. Las temperaturas de 40°C o superiores, o incluso 60°C o superiores son preferentes, ya que puede disolverse más succinato de magnesio a estas temperaturas más altas. Típicamente, la temperatura de la solución de succinato de magnesio está determinada por, y corresponde a, la temperatura a la que se realiza la acidificación.

El procedimiento de la invención puede comprender una etapa de concentración, en la que la solución obtenida después de la acidulación con HCl se concentra. Una concentración más alta de ácido succínico en la solución aumentará la eficiencia de la precipitación del ácido succínico. La etapa de concentración puede realizarse por evaporación. En la etapa de concentración, puede eliminarse el 10-90% de la cantidad total de agua presente en la solución. Sin embargo, preferentemente no se precipita $MgCl_2$ como resultado de la concentración. Por lo tanto, la solución obtenida después de la acidulación se concentra preferentemente a una concentración de $MgCl_2$ que es igual o menor al punto de saturación

del MgCl_2 .

El procedimiento de la invención comprende además precipitar ácido succínico desde la solución obtenida en la etapa de acidulación o, si está presente, desde la solución obtenida en la etapa de concentración mencionada anteriormente. Esta etapa puede denominarse la (primera) etapa de precipitación. La precipitación puede realizarse mediante cualquier procedimiento de precipitación conocido en la técnica, tal como precipitación reactiva o mediante enfriamiento, concentración, evaporación de la solución a ser precipitada o mediante la adición de un antidisolvente a la solución a ser precipitada.

La precipitación se establece preferentemente acidificando el succinato de magnesio con HCl. Este tipo de precipitación puede denominarse precipitación reactiva. En la precipitación reactiva, la precipitación tiene lugar durante la acidulación. Por consiguiente, la acidificación del succinato de magnesio y la precipitación del ácido succínico obtenido de esta manera se llevan a cabo como una sola etapa. Por consiguiente, el procedimiento de la invención comprenderá las etapas de proporcionar succinato de magnesio obtenido opcionalmente en un proceso de fermentación (tal como se ha descrito anteriormente) y acidificar el succinato de magnesio con HCl (por ejemplo, una solución acuosa de HCl), obteniendo de esta manera un precipitado de ácido succínico y una solución de MgCl_2 . Cabe señalar que la etapa de precipitación resulta en una suspensión con el precipitado de ácido succínico presente en la solución de MgCl_2 .

La precipitación reactiva puede realizarse eligiendo las condiciones en la etapa de acidulación de manera que pueda producirse una precipitación inmediata del ácido succínico. La persona experta sabrá cómo establecer dichas condiciones. En particular, la concentración de succinato de magnesio puede elegirse de manera que la acidulación con HCl resulte en una concentración de ácido succínico que sea mayor que el punto de saturación del ácido succínico.

La etapa de precipitación puede realizarse también enfriando la solución a ser precipitada, por ejemplo, la solución formada en la etapa de acidulación o, si está presente, la solución obtenida en la etapa de concentración. Este tipo de precipitación puede denominarse precipitación por enfriamiento. La etapa de enfriamiento puede requerir que la solución a ser precipitada sea calentada primero a una temperatura a la que sustancialmente todo el MgCl_2 y ácido succínico se disuelven. La solución a ser precipitada puede enfriarse desde una temperatura superior a la temperatura de nucleación del ácido succínico en la solución a una temperatura inferior a la temperatura de nucleación del ácido succínico en la solución. La temperatura de nucleación es la temperatura más alta a la que se forman los sólidos, en particular el precipitado. Esta temperatura depende, entre otras cosas, de la concentración de MgCl_2 , de ácido succínico y de la presencia de otros componentes. Por lo tanto, no es posible proporcionar un único valor de temperatura para la temperatura de nucleación. Sin embargo, en general, la solución a ser precipitada se enfría desde una temperatura de al menos 35°C a una temperatura de menos de 30°C , preferentemente al menos 40°C a una temperatura de menos de 25°C . Las diferencias de temperatura más altas hacen posible aumentar el rendimiento del precipitado de ácido succínico. En el caso de una precipitación por enfriamiento, la concentración de ácido succínico antes del enfriamiento es preferentemente tan cercana a la solubilidad como sea económicamente factible. La concentración de ácido succínico puede ser igual al punto de saturación o hasta 5 g/l, preferentemente hasta 10 g/l, inferior al punto de saturación del ácido succínico.

Además, la precipitación puede establecerse concentrando la solución que comprende ácido succínico y MgCl_2 , preferentemente mediante evaporación. La evaporación de parte del solvente de la solución que comprende ácido succínico y MgCl_2 resultará en una mayor concentración de ácido succínico y un efecto de precipitación salina más fuerte, lo que mejora la precipitación.

Además, la precipitación puede establecerse añadiendo un antidisolvente a la solución a ser precipitada. Los ejemplos de antidisolventes son alcoholes, éteres y cetonas.

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

De esta manera, en una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende una primera reacción de precipitación, que es una etapa de precipitación reactiva, después de la cual la solución de MgCl_2 obtenida en esta etapa se somete a una etapa de enfriamiento y/o de evaporación. La etapa de enfriamiento y/o de evaporación son etapas de precipitación adicionales, en las que se precipita ácido succínico adicional y se mejoran de esta manera las pérdidas de

ácido succínico y los rendimientos del procedimiento.

Antes de cualquier etapa de precipitación, puede añadirse cloruro de magnesio a la solución a ser precipitada o a la solución de HCl. Esta solución a ser precipitada puede ser la solución que comprende el succinato de magnesio en la acidulación (por ejemplo, en el caso de precipitación reactiva) o la solución que comprende ácido succínico y cloruro de magnesio tal como se obtiene en la etapa de acidulación). Dicho cloruro de magnesio añadido puede aumentar el efecto de precipitación salina, mejorando de esta manera la precipitación del ácido succínico.

Una etapa importante adicional en el procedimiento de la presente invención comprende la etapa de

- someter la solución de MgCl_2 a una etapa de descomposición térmica a temperaturas de al menos 300°C , descomponiendo de esta manera el MgCl_2 en MgO y HCl.

Preferentemente, el procedimiento de la invención comprende, además:

- disolver el HCl formado en la etapa de descomposición térmica en agua, obteniendo de esta manera una solución de HCl; y
- poner el MgO en contacto con agua, obteniendo de esta manera $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Tal como se ha descrito anteriormente, la ventaja de estas etapas adicionales es que puede obtenerse un procedimiento que no tiene o prácticamente no tiene ningún desperdicio de sal.

La descomposición térmica usada en la invención puede llevarse a cabo pulverizando la solución de MgCl_2 en contacto con una corriente de gas caliente. La temperatura del gas caliente es igual a la temperatura a la que se lleva a cabo la descomposición térmica, tal como se ha descrito a continuación.

Según el conocimiento del solicitante, la combinación de descomposición térmica en una separación de ácido/sal de succinato de magnesio a partir de un proceso de fermentación no ha sido descrita anteriormente. Los inventores se percataron de que el MgCl_2 puede descomponerse térmicamente mediante pirohidrólisis a temperaturas relativamente bajas (en contraste, por ejemplo, en comparación con CaCl_2 , que comienza a descomponerse a aproximadamente 800°C o más). Esto es ventajoso, debido a que el MgO formado seguirá teniendo una reactividad suficientemente alta de manera que pueda usarse eficazmente, por ejemplo, en fermentación.

Los aparatos adecuados para llevar a cabo la descomposición térmica son conocidos en la técnica. La descomposición térmica puede realizarse usando un tostador, por ejemplo, un tostador de pulverización o un tostador de lecho fluido. Dichos aparatos pueden obtenerse, por ejemplo, en SMS Siemag. El uso de un tostador de pulverización es preferente. Un tostador de pulverización tiene bajos costes de energía (también en comparación con un tostador de lecho fluido), ya que requiere temperaturas relativamente bajas (tal como se describe a continuación). Se descubrió además que un tostador de pulverización produce partículas de MgO reactivas, que son muy adecuadas para su uso como agente neutralizante en la fermentación.

Preferentemente, la descomposición térmica se lleva a cabo a una temperatura de al menos 300°C , que es la temperatura mínima a la que se descompone el MgCl_2 . Preferentemente, la descomposición térmica se lleva a cabo a una temperatura de al menos 350°C , por ejemplo 350 – 450°C . Debido a los costes de energía, la temperatura es preferentemente inferior a 1.000°C , más preferentemente inferior a 800°C . Por ejemplo, la temperatura a la que se lleva a cabo la descomposición térmica puede ser 350 – 600°C o 300 – 400°C . Además, el uso de una temperatura demasiado alta para la etapa de descomposición térmica no es deseable, ya que reducirá la reactividad del MgO formado, de manera que es menos adecuado para su uso como agente neutralizante en la fermentación.

La descomposición térmica según se aplica en la presente invención se lleva a cabo preferentemente a una presión de 10 – 1.000 kPa. El uso de presión elevada puede ser no deseable, debido a un mayor riesgo de corrosión debido a que el HCl no puede condensarse. Más preferentemente, la descomposición térmica se lleva a cabo a presión atmosférica, en particular cuando se usa un tostador, para evitar costes de energía innecesarios y la necesidad de costosos equipos de alta presión.

El óxido de magnesio (MgO) es uno de los productos de la descomposición térmica y típicamente se obtiene en forma de polvo. El óxido de magnesio se hidrata preferentemente con agua, por ejemplo, enfriando el MgO con agua, formando de esta manera una suspensión de hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Dicha suspensión de hidróxido de magnesio se recicla preferentemente para su uso en el proceso de fermentación. Por ejemplo, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ puede usarse como agente neutralizante en un proceso de fermentación. En este caso, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ puede lavarse primero con agua para eliminar los iones de cloruro, típicamente a un contenido inferior a 1.000 ppm. La presencia de iones de cloruro no es deseable, ya que pueden causar problemas de corrosión cuando se añaden a un recipiente de fermentación. Debido a que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tiene una baja solubilidad en agua, dicha etapa de lavado no resultará típicamente en la pérdida de cantidades

significativas de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. De manera alternativa, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se convierte primero en carbonato de magnesio (MgCO_3), que a continuación se usa como agente neutralizante en un proceso de fermentación. También puede aplicarse una combinación de estas dos etapas en la que parte del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se lava y se reutiliza y una segunda parte se convierte en MgCO_3 y a continuación se usa en el proceso. Parte del MgO puede incluso usarse directamente en la fermentación.

- 5 El HCl obtenido en la etapa de descomposición térmica puede disolverse en agua, formando de esta manera una solución acuosa de HCl. Preferentemente, el HCl obtenido en la etapa de descomposición térmica se recicla usándolo en la etapa de acidificación en el procedimiento de la invención, por ejemplo, como gas HCl o como una solución acuosa de HCl.

- 10 Tal como se ha indicado anteriormente, el succinato de magnesio proporcionado en el procedimiento de la invención puede obtenerse en un proceso de fermentación. En dicho proceso de fermentación, típicamente un microorganismo fermenta una fuente de carbohidratos para formar un ácido succínico. Posteriormente, se añade una base de magnesio como agente neutralizante durante la fermentación para proporcionar la sal de magnesio del ácido succínico. Los ejemplos de bases de magnesio adecuadas son hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), carbonato de magnesio (MgCO_3) y bicarbonato de magnesio ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$). La ventaja del uso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como base es que este compuesto puede proporcionarse mediante el procedimiento de la invención. El uso de MgCO_3 puede ser también deseable y puede obtenerse fácilmente convirtiendo el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ obtenido en el procedimiento de la invención. Además, el uso de MgCO_3 o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es deseable, ya que no se espera que el hidróxido y el carbonato tengan un efecto negativo sobre el efecto de precipitación salina del procedimiento de la invención (cualquier carbonato restante después de la neutralización puede dejar la solución como CO_2 gaseoso).

- 20 En una realización, el proceso de fermentación puede comprender una etapa de purificación, en la que el succinato de magnesio obtenido durante la fermentación se cristaliza a partir del caldo de fermentación, que a continuación puede disolverse en agua para formar una solución acuosa, que típicamente tiene una mayor concentración de succinato que el caldo de fermentación. Dicha etapa de purificación puede tener la ventaja de que puede obtenerse un mayor rendimiento en la primera etapa de precipitación debido a la mayor concentración de succinato de magnesio.

- 25 Sin embargo, tal como se ha descrito anteriormente, el succinato de magnesio permanece preferentemente en forma disuelta cuando se añade la base de magnesio como agente neutralizante. Esto tiene la ventaja de que el succinato de magnesio es bombeable y puede usarse directamente en la etapa de acidulación. Además, la etapa de acidulación es fácil de controlar cuando el succinato de magnesio está en forma disuelta. En particular, el succinato de magnesio presente en la solución o suspensión de succinato de magnesio obtenida después de añadir la base de magnesio comprende al menos el 95% en peso, más preferentemente al menos el 99% en peso de succinato de magnesio en forma disuelta. Es posible que pequeñas cantidades de sólidos (hasta el 10% en peso) todavía no produzcan los efectos negativos descritos anteriormente. herhalen:

- 30 La cristalización puede comprender al menos una de entre una etapa de concentración, tal como una etapa de evaporación de agua, una etapa de enfriamiento, una etapa de siembra, una etapa de separación, una etapa de lavado y una etapa de recristalización. La concentración puede llevarse a cabo como una etapa separada o junto con la cristalización (por ejemplo, cristalización por evaporación).

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Preparación de succinato de magnesio

Se añadió hidróxido de magnesio (99 g) a una solución de 200 g de ácido succínico en 888 g de agua a temperatura ambiente y se calentó hasta la disolución completa (determinada mediante observación visual).

Ejemplo 2: Precipitación de ácido succínico

- 40 Se añadió una cantidad de 333 g de solución acuosa de HCl (37% en peso) a la solución de succinato de magnesio preparada en el Ejemplo 1. La temperatura de la mezcla obtenida de esta manera estaba inicialmente a 62°C. La mezcla se enfrió a 20°C y se formó un precipitado. Durante el enfriamiento, se tomaron muestras de la solución y el precipitado de la mezcla a 62, 52, 40, 31 y 20°C. Se determinaron la composición de las muestras y la cantidad total de precipitado formado.

Las muestras se tomaron solo a partir de la solución (para el muestreo, el agitador se detuvo unos pocos segundos, y después de la sedimentación del cristal, se tomó una muestra a partir del sobrenadante). El magnesio y el ácido succínico en solución se analizaron y se expresaron como g/g de agua. La cantidad de cristal producido se calculó como la diferencia entre la masa de ácido succínico inicial y la masa de ácido succínico restante en solución.

- 50 Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Temperatura (°C)	Concentración de ácido succínico en la solución (% en peso)	Concentración de Mg en la solución (%)	Cantidad de ácido succínico (g)
62	13,13	2,71	0
52	8,20	1,82	82
40	5,00	3,15	130
31	3,40	3,20	153
20	2,10	3,19	171

Además, se determinó la cantidad de ácido succínico en el precipitado de 182 g formado durante la etapa de enfriamiento, que era el 94,4% en peso correspondiente a 172 g. El resto del precipitado consistía principalmente en agua (4,4% en peso) y cloruro de magnesio. Estos descubrimientos corresponden a una recuperación total de ácido succínico de más del 85%.

Este ejemplo muestra que, durante la precipitación, la mayoría del ácido succínico precipita, mientras que sustancialmente todos los iones de magnesio permanecen en solución. Puede concluirse que la acidulación con HCl y la posterior cristalización resultan en una separación muy eficiente del ácido succínico a partir de la solución de succinato de magnesio.

Ejemplo 3: Precipitación después de la concentración:

A la solución de succinato de magnesio preparada según el Ejemplo 1, se añadió una solución acuosa de HCl (37% en peso), obteniendo de esta manera 500 g de solución que comprendía el 2,1% en peso de ácido succínico y el 12,6% en peso de $MgCl_2$ (correspondiente a una concentración de $MgCl_2$ de 14,8 g por 100 g de agua). A continuación, la solución se concentró mediante evaporación de agua, obteniendo de esta manera 199 g de solución que comprendía el 5,3% en peso de ácido succínico y el 31,7% en peso de cloruro de magnesio (correspondiente a una concentración de $MgCl_2$ de 50,2 g por 100 g de agua, que está cerca del punto de saturación de $MgCl_2$ en agua, que es de 55 g/100 g de agua a 20 grados Celsius). Los valores iniciales y finales de la solución se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

	masa (g)	concentración (% en peso)		Relación de $MgCl_2$ a agua (basado en masa)
		$MgCl_2$	Succínico	g/100 gH ₂ O
inicial	500	12,6	2,1	14,8
final	199	31,7	5,3	50,2

A continuación, la solución se enfrió de 115°C a 20°C. La precipitación comenzó a 82°C y continuó hasta 20°C. El precipitado se separó de la solución mediante filtración usando un filtro de gravedad estándar. La composición del precipitado y la solución se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Contenido succínico (%)	Cl ⁻ (%)	Mg ⁺² (%)	agua (%)
Solución	0,22	25,0	6,6	--

El ácido succínico presente en el filtrado se determinó usando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y fue del 0,22% en peso. Suponiendo que todo el ácido succínico no presente en el filtrado estaría presente en el precipitado, el valor de 0,22% en peso correspondería a un rendimiento de ácido succínico en el precipitado de más del 90%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de recuperación de ácido succínico, que comprende las etapas de

- proporcionar una solución de succinato de magnesio;
- acidificar la solución de succinato de magnesio con cloruro de hidrógeno (HCl), obteniendo de esta manera una solución que comprende ácido succínico y cloruro de magnesio (MgCl_2);
- opcionalmente una etapa de concentración, en la que la solución comprende ácido succínico y MgCl_2 se concentra;
- precipitar ácido succínico de la solución que comprende ácido succínico y MgCl_2 , obteniendo de esta manera un precipitado de ácido succínico y una solución de MgCl_2 ; y,
- someter la solución de MgCl_2 a una etapa de descomposición térmica a temperaturas de al menos 300°C , descomponiendo de esta manera el MgCl_2 en óxido de magnesio (MgO) y HCl.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende, además:

- disolver el HCl formado en la etapa de descomposición térmica en agua, obteniendo de esta manera una solución de HCl; y
- poner el MgO en contacto con agua, obteniendo de esta manera hidróxido de magnesio (Mg(OH)_2), Mg(OH)_2 que opcionalmente se recicla para su uso en un proceso de fermentación.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho HCl obtenido en la etapa de descomposición térmica se usa en dicha etapa de acidificación como gas HCl o como una solución acuosa de HCl, obteniéndose dicha solución mediante la disolución del HCl formado en la etapa de descomposición térmica en agua.

4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que al menos una parte de dicho MgO se recicla para su uso en dicho proceso de fermentación.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además poner al menos una parte de dicho MgO en contacto con agua, obteniendo de esta manera Mg(OH)_2 .

6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que al menos una parte de dicho Mg(OH)_2 se recicla para su uso en dicho proceso de fermentación.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende

- poner al menos una parte de dicho MgO en contacto con agua, obteniendo de esta manera Mg(OH)_2 ; y,
- convertir al menos una parte de dicho Mg(OH)_2 en MgCO_3 , que a continuación se usa como agente neutralizante en dicho proceso de fermentación.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la descomposición térmica se lleva a cabo usando un tostador de pulverización.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la descomposición térmica se lleva a cabo a una temperatura de $300\text{--}450^\circ\text{C}$.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la descomposición térmica se lleva a cabo pulverizando la solución de MgCl_2 en contacto con una corriente de gas caliente.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la acidificación del succinato de magnesio y la precipitación del ácido succínico formado de esta manera se llevan a cabo en o como una etapa.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la solución de MgCl_2 o la solución de MgCl_2 concentrada se somete a una segunda etapa de precipitación para recuperar al menos parte del ácido succínico que queda en la solución de MgCl_2 obtenida en la primera etapa de precipitación.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la segunda precipitación se lleva a cabo enfriando y/o concentrando la solución de MgCl_2 .

14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la segunda precipitación se lleva a cabo enfriando y/o concentrando la solución de MgCl_2 desde una temperatura de al menos 30°C hasta una temperatura inferior a 25°C .

15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que se añade $MgCl_2$ adicional a la solución de $MgCl_2$ antes de la segunda precipitación.
- 5 16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende una etapa de concentración, en la que la solución que comprende ácido succínico y $MgCl_2$ se concentra a una concentración de ácido succínico que es igual al punto de saturación o hasta 5 g/l menor que el punto de saturación del ácido succínico.
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende una etapa de concentración, en la que la solución que comprende ácido succínico y $MgCl_2$ se concentra a una concentración de ácido succínico que es igual al punto de saturación o hasta 10 g/l menor que el punto de saturación del ácido succínico.
- 10 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el succinato de magnesio se acidifica con una solución de HCl.
19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que dicha solución de HCl comprende al menos el 5% en peso de HCl.
20. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que dicha solución de HCl comprende al menos el 10% en peso de HCl.
- 15 21. Procedimiento según la reivindicación 18, en el que dicha solución de HCl comprende al menos el 20% en peso de HCl.
22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que el succinato de magnesio se proporciona en forma disuelta, como parte de una solución acuosa o como parte de una suspensión acuosa obtenida en un proceso de fermentación.
23. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que dicho succinato de magnesio se obtiene mediante la neutralización del ácido succínico obtenido como un producto de fermentación con una base de magnesio.
24. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que, en dicha suspensión acuosa, al menos el 95% en peso de dicho succinato de magnesio está en forma disuelta.
25. El procedimiento según la reivindicación 22, en el que dicha suspensión acuosa consiste en succinato de magnesio disuelto y biomasa insoluble.
- 25 26. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que la solución acuosa o la suspensión acuosa comprende al menos el 10% en peso de succinato de magnesio, en base al peso total de la solución o la suspensión y en el que la solución que comprende ácido succínico y $MgCl_2$ comprende al menos el 5% en peso de $MgCl_2$, en base al peso total de la solución que comprende ácido succínico.
- 30 27. Procedimiento según la reivindicación 22, en el que la solución acuosa o la suspensión acuosa comprende al menos el 15% en peso de succinato de magnesio, en base al peso total de la solución o la suspensión y en el que la solución que comprende ácido succínico y $MgCl_2$ comprende al menos el 10% en peso de $MgCl_2$, en base al peso total de la solución que comprende ácido succínico.
- 35 28. Procedimiento según la reivindicación 22, que comprende una etapa de purificación, en la que el succinato de magnesio se cristaliza a partir del caldo de fermentación y a continuación se disuelve en agua para formar una solución acuosa.