

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201790355** (13) **A2**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2017.06.30

(22) Дата подачи заявки
2012.08.16

(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)
C07C 57/13 (2006.01)
C07C 57/15 (2006.01)
C07C 59/265 (2006.01)

**(54) ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ЕЕ МАГНИЕВЫХ СОЛЕЙ ПУТЕМ
ОСАЖДЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ,
ПРИГОДНОЕ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРОДУКТА РЕАКЦИИ ИЗ ФЕРМЕНТАТИВНОГО
БУЛЬОНА**

(31) 11177633.2; 61/524,353

(32) 2011.08.16; 2011.08.17

(33) EP; US

(62) 201490410; 2012.08.16

(71) Заявитель:
ПУРАК БИОКЕМ Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:
**Де Хан Андрэ Баньер, Ван Брёгел
Ян, Ван Дер Вейде Паулус Лодувикус
Йоханнес, Янсен Петер Паул, Видал
Лансис Хосе Мариа, Серда Баро
Агустин (NL)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Черкас Д.А.,
Игнатьев А.В. (RU)**

(57) Данное изобретение обеспечивает способ получения карбоновой кислоты, включающий следующие стадии: обеспечение карбоксилата магния, где карбоновую кислоту, соответствующую карбоксилату, выбирают из группы, состоящей из 2,5-фурандикарбоновой кислоты, фумаровой кислоты, адипиновой кислоты, итаконовой кислоты, лимонной кислоты, глутаровой кислоты, малеиновой кислоты, малоновой кислоты, щавелевой кислоты и жирных кислот, имеющих более 10 атомов углерода; подкисление карбоксилата магния хлористым водородом (HCl), посредством чего получают раствор, содержащий карбоновую кислоту и хлорид магния (MgCl₂); возможно, стадию концентрирования, на которой раствор, содержащий карбоновую кислоту и MgCl₂, концентрируют; осаждение карбоновой кислоты из раствора, содержащего карбоновую кислоту и MgCl₂, посредством чего получают осадок карбоновой кислоты и раствор MgCl₂. Было обнаружено, что добавление HCl к магниевой соли карбоновой кислоты и последующее осаждение карбоновой кислоты из этого раствора приводит к очень эффективному отделению карбоновой кислоты от раствора карбоксилата магния.

A2

201790355

201790355

A2

**Извлечение карбоновой кислоты из ее магниевых солей путем
осаждения с применением хлористоводородной кислоты, пригодное для
выделения продукта реакции из ферментативного бульона**

Данное изобретение относится к способу получения карбоновой кислоты, выбираемой из группы, состоящей из 2,5-фурандикарбоновой кислоты, фумаровой кислоты, адипиновой кислоты, итаконовой кислоты, лимонной кислоты, глутаровой кислоты, малеиновой кислоты, малоновой кислоты, щавелевой кислоты и жирных кислот, имеющих более 10 атомов углерода.

Получение вышеуказанных карбоновых кислот приводит к образованию различных нежелательных побочных продуктов, особенно если их получают с помощью ферментации. Процессы ферментации, в которых микроорганизмы выделяют карбоновые кислоты, приводят к снижению pH. Так как такое снижение pH может вредить метаболическому процессу микроорганизмов, обычной практикой является добавление основания к ферментационной среде, чтобы нейтрализовать pH. В результате карбоновая кислота, полученная в ферментационной среде, обычно присутствует в форме соли карбоновой кислоты.

Недостатком получения карбоновой кислоты в процессе ферментации в форме соли карбоновой кислоты является то, что требуется одна или более дополнительных стадий для выделения карбоновой кислоты из соли, т.е. превращения соли в карбоновую кислоту, что обычно приводит к потере карбоновой кислоты и/или солей карбоновой кислоты и, таким образом, к снижению общего выхода ферментации или процесса в целом.

Другим недостатком таких стадий является то, что они обычно приводят к значительным отходам соли. Например, стадии разделения часто включают подкисление соли карбоновой кислоты с использованием серной кислоты, что приводит к образованию сульфатной соли в качестве отхода.

Задачей изобретения является обеспечение стадии разделения, на которой карбоновую кислоту отделяют от раствора соли с достаточным выходом реакции.

Другой задачей изобретения является обеспечение способа, в котором отсутствуют, или по существу отсутствуют, отходы солей.

По меньшей мере одна из этих задач решена путем обеспечения способа получения карбоновой кислоты, выбираемой из группы, состоящей из 2,5-фурандикарбоновой кислоты, фумаровой кислоты, адипиновой кислоты, итаконовой кислоты, лимонной кислоты, глутаровой кислоты, малеиновой кислоты, малоновой кислоты, щавелевой кислоты и жирных кислот, имеющих более 10 атомов углерода, включающего стадии:

- обеспечение магниевой соли карбоновой кислоты, выбираемой из группы, состоящей из 2,5-фурандикарбоновой кислоты, фумаровой кислоты, адипиновой кислоты, итаконовой кислоты, лимонной кислоты, глутаровой кислоты, малеиновой кислоты, малоновой кислоты, щавелевой кислоты и жирных кислот, имеющих более 10 атомов углерода;

- подкисление карбоксилата магния хлористым водородом (HCl), посредством чего получают раствор, содержащий карбоновую кислоту и хлорид магния ($MgCl_2$);

- возможно, стадию концентрирования, на которой раствор, содержащий карбоновую кислоту и $MgCl_2$, концентрируют;

- осаждение карбоновой кислоты из раствора, содержащего карбоновую кислоту и $MgCl_2$, посредством чего получают осадок карбоновой кислоты и раствор $MgCl_2$.

Процессы ферментации также могут приводить к профилям распределения примесей, которые трудно удалить на последующих стадиях очистки. Процесс ферментации в принципе зависит от получаемой карбоновой кислоты, и, таким образом, он может приводить к различным профилям распределения примесей (например, по уровням концентрации, но также возможно по типу присутствующих примесей). Таким образом, последующие стадии обработки, применяемые для дополнительного концентрирования и очистки, также могут изменяться в зависимости от карбоновой кислоты. Было обнаружено, что, конкретно для указанных карбоновых кислот, способ по изобретению является эффективным и законченным процессом для получения этих карбоновых кислот, при использовании в качестве исходного материала карбоксилата магния, который можно получить посредством химического синтеза по различным технологическим схемам, но также, при необходимости, посредством ферментации.

Было обнаружено, что добавление HCl к магниевой соли выбранных карбоновых кислот и последующее осаждение карбоновой кислоты из раствора приводит к очень эффективному выделению карбоновой кислоты из указанного раствора карбоксилата магния.

В частности, было обнаружено, что выбранную карбоновую кислоту можно осаждать из раствора карбоксилата, подкисленного HCl, с очень высокой эффективностью. Не желая ограничиваться какой-либо теорией, авторы изобретения полагают, что высокая эффективность осаждения является результатом чрезвычайно высокого высаливающего эффекта $MgCl_2$ в растворе. В частности, предполагают, что высаливающий эффект вызван конкретным сочетанием HCl, магния и карбоновых кислот, выбираемых по изобретению. Так как высаливающие эффекты обычно трудно предсказать, особенно высокий высаливающий эффект для этих кислот, наблюдаемый в способе по изобретению, явился неожиданностью для авторов изобретения.

Таким образом, при использовании способа по изобретению для конкретно указанных карбоновых кислот, можно получить осадок карбоновой кислоты из раствора карбоксилата магния с высоким выходом, и этот раствор может представлять собой, например, ферментационную смесь, полученную в процессе ферментации. Кроме того, полученный осадок карбоновой кислоты имеет относительно высокую чистоту, так как стадия осаждения в способе по изобретению не приводит к осаждению большого количества соединений, отличных от карбоновой кислоты. Кроме того, получают раствор хлорида магния. Этот раствор можно дополнительно переработать, как описано ниже.

Кроме того, конкретный выбор HCl и карбоксилата магния обеспечивает снижение отходов соли, в частности в сочетании со стадией термического разложения.

Предпочтительно способ дополнительно включает стадии:

- проведение термического разложения раствора $MgCl_2$ при температуре по меньшей мере $300^{\circ}C$, в результате чего $MgCl_2$ разлагается до оксида магния (MgO) и HCl, и
- возможно, растворение HCl, полученного на стадии термического разложения, в воде, с получением раствора HCl, и
- возможно, приведение MgO в контакт с водой, с получением $Mg(OH)_2$, который, при необходимости, подают рециклом для использования в процессе

ферментации, предпочтительно в процессе ферментации, с которого поступает карбоксилат магния, используемый на первой стадии.

Преимущество этих дополнительных стадий заключается в том, что можно обеспечить способ, который не имеет (или по существу не имеет) отходов соли. Раствор HCl можно подавать рециклом на стадию подкисления способа по изобретению. $Mg(OH)_2$ можно подавать рециклом для использования в процессе ферментации.

Термин «карбоксилат», как его используют в тексте данного описания, относится к сопряженному основанию карбоновой кислоты, и обычно его можно представить формулой $RCOO^-$. Термин «карбоксилат магния» относится к магниевой соли карбоновой кислоты, получаемой в способе по изобретению.

Термин «карбоновая кислота, соответствующая карбоксилату» относится к карбоновой кислоте, которую можно получить путем подкисления карбоксилата. Следовательно, ее можно также назвать подкисленным карбоксилатом. Карбоновую кислоту, соответствующую карбоксилату, обычно можно представить формулой $RCOOH$.

Термин «осаждение», как его используют в тексте данного описания, относится к образованию твердого материала, исходя из полностью растворенного состояния. Карбоновую кислоту можно осадить в кристаллическом виде и в аморфном виде. При осаждении карбоновой кислоты в соответствии со способом по изобретению, карбоновую кислоту можно также очистить. В случае, когда раствор карбоксилата магния содержит растворенные примеси, осаждение обычно позволяет отделить карбоновую кислоту от таких примесей.

Термин «раствор, из которого проводят осаждение», как его используют в тексте данного описания, относится к раствору, который подвергают осаждению. Обычно этот термин относится к раствору, содержащему карбоновую кислоту и $MgCl_2$, полученному после подкисления, возможно после того, как этот раствор был подвергнут стадии концентрирования и/или стадии, на которой добавляют дополнительное количество $MgCl_2$. Однако, в случае второй или дополнительной стадии осаждения, термин «раствор, из которого проводят осаждение» относится к раствору $MgCl_2$, полученному после окончательной или самой последней стадии осаждения, возможно после того, как этот раствор подвергли стадии концентрирования и/или стадии, на которой

добавляют дополнительное количество $MgCl_2$. Такие растворы $MgCl_2$ могут еще содержать карбоновую кислоту, которая может быть получена, когда раствор подвергают действию второй или дополнительной стадии осаждения.

Было обнаружено, что способ по изобретению эффективен для карбоновых кислот, выбираемых из группы, состоящей из 2,5-фурандикарбоновой кислоты, фумаровой кислоты, адипиновой кислоты, итаконовой кислоты, лимонной кислоты, глутаровой кислоты, малеиновой кислоты, малоновой кислоты, щавелевой кислоты и жирных кислот, имеющих более 10 атомов углерода. Соответственно, карбоксилат магния можно выбирать из магниевых солей этих карбоновых кислот. Хорошие результаты были получены с карбоновой кислотой, выбранной из группы, состоящей из адипиновой кислоты, итаконовой кислоты, 2,5-фурандикарбоновой кислоты и фумаровой кислоты.

Карбоксилат магния, обеспечиваемый в способе по изобретению, можно получить в процессе ферментации.

Карбоксилат магния можно обеспечить в твердой (например, кристаллической) форме. Альтернативно, карбоксилат магния может находиться в растворенной форме, например, в составе раствора или суспензии. Такой раствор или суспензия, содержащие растворенный карбоксилат магния, могут быть водными, и, в частности, могут быть получены в процессе ферментации. Примером суспензии может быть, например, суспензия, содержащая растворенный карбоксилат магния и нерастворимую биомассу, например, ферментативный бульон. В случае, когда карбоксилат магния обеспечен в растворенной форме, раствор или суспензия карбоксилата магния могут иметь концентрацию 1-700 г, предпочтительно 100-600 г, более предпочтительно 200-500 г карбоксилата магния на литр раствора или суспензии.

В случае, когда карбоксилат обеспечен в виде раствора или суспензии, концентрация карбоксилата магния, при которой при подкислении происходит осаждение карбоновой кислоты, может зависеть от концентрации HCl . Например, при использовании для подкисления карбоксилата раствора HCl с высокой концентрацией HCl (например, от 20 до 30% масс.), осаждение карбоновой кислоты может происходить при относительно низких концентрациях карбоксилата (например, от 1 до 10% масс.). Однако при

использовании более низкой концентрации HCl (например, от 10 до 20% масс.), для того, чтобы происходило осаждение, может потребоваться более высокая концентрация карбоксилата (например, от 10 до 50% масс.). Из практических соображений, верхним пределом концентрации карбоксилата магния в растворе карбоксилата магния является максимальная растворимость карбоксилата магния при максимальной температуре 75°C . Эта концентрация обычно составляет примерно 20% масс. карбоксилата магния или менее, в расчете на общую массу раствора. Однако она может изменяться для конкретного используемого карбоксилата. Концентрация выше 20% масс. может потребовать, чтобы раствор имел температуру 75°C или выше, чтобы карбоксилат магния присутствовал в полностью растворенной форме, а эта температура неблагоприятна для оборудования, принимая во внимание чувствительность к коррозии материалов, используемых в присутствии HCl .

Для того, чтобы после подкисления и осаждения получить как можно больше карбоновой кислоты, концентрация карбоксилата, поступающего на подкисление, предпочтительно должна быть как можно более высокой. В случае, когда карбоксилат магния обеспечен в виде раствора, верхний предел концентрации карбоксилата магния определяется растворимостью карбоксилата магния и температурой, при которой оборудование является еще достаточно стойким к коррозии, вызываемой HCl . В случае, когда карбоксилат обеспечивают в виде суспензии, этот верхний предел обычно определяется способностью суспензии к перемешиванию. В случае, когда карбоксилат обеспечен в виде твердого остатка, верхний предел обычно определяют разделение твердое вещество-жидкость и остаточная влага. Для того, чтобы поддерживать высокий выход карбоновой кислоты после подкисления и осаждения, концентрация HCl должна предпочтительно быть настолько высокой, насколько это является экономически целесообразным, так как введение лишней воды разбавляет систему. Сочетание вышеуказанных входных концентраций карбоксилата и HCl должно успешно приводить к ситуации, когда MgCl_2 остается в растворе, и как можно большее количество карбоновой кислоты осаждается в ходе стадии осаждения. Специалист может изменять эти две концентрации, чтобы получить желаемый результат. Например, хорошие результаты были получены с использованием сочетания

15-25% масс. HCl и концентрации карбоксилата магния 20-50% масс., при 40-75°C.

В случае, когда раствор или суспензию карбоксилата магния получают в результате процесса ферментации, который не обеспечивает достаточно высокой концентрации карбоксилата магния, раствор можно сконцентрировать, например, путем выпаривания.

В предпочтительном воплощении изобретения карбоксилат магния получают в процессе ферментации, в котором используют основание на основе магния для нейтрализации, чтобы непосредственно получать карбоксилат магния, в противоположность случаю, когда сначала проводят ферментацию, а затем добавляют основание для получения карбоксилата магния, чтобы поддерживать процесс как можно более простым и избегать использования дополнительных стадий обработки. Способ по изобретению дополнительно предпочтительно включает ферментацию с получением карбоксилата магния при 25-60°C, в ходе которой раствор карбоксилата, полученный при добавлении основания в процессе ферментации, содержит 1-30% масс. карбоксилата магния, так что карбоксилат магния не осаждается непосредственно в качестве продукта ферментации. Для того чтобы получить карбоксилат магния, непосредственно осаждающийся в ферментативном бульоне в ходе ферментации, необходимы значительно более жесткие условия ферментации, например, концентрации карбоксилата магния выше 40% масс., или даже выше 50% масс., которые являются неблагоприятными для микроорганизмов, выхода процесса ферментации и/или для оборудования. Для того, чтобы обеспечить осаждение карбоксилата магния из ферментативного бульона после ферментации, предпочтительно проводят отдельную стадию осаждения. Такая стадия осаждения представляет собой, например, стадию концентрирования, как разъяснено выше, или осаждение при охлаждении, как дополнительно разъяснено ниже. Далее полученный таким образом осадок можно растворить в воде, чтобы получить водный раствор или суспензию карбоксилата магния.

Способ по изобретению далее включает стадию подкисления, на которой карбоксилат магния подкисляют HCl, посредством чего получают раствор, содержащий карбоновую кислоту и $MgCl_2$. Было обнаружено, что HCl является предпочтительным подкисляющим агентом по сравнению с другими кислотами, например, H_2SO_4 . Во-первых, использование HCl обеспечивает эффективное

осаждение, например, преимущественный высаливающий эффект, описанный выше. В частности, присутствие MgCl_2 снижает растворимость карбоновой кислоты, что приводит к более эффективному осаждению кислоты. Кроме того, реакция карбоксилата магния с HCl приводит к образованию соли с относительно высокой растворимостью (MgCl_2), особенно по сравнению с другими магниевыми солями, включая MgSO_4 , а также по сравнению со многими карбоновыми кислотами. Высокая растворимость соли, полученной при подкислении, является желательной, поскольку на стадии осаждения должно выпадать в осадок как можно меньше этой соли. Таким образом, максимальная концентрация карбоновой кислоты в растворе, из которого следует провести осаждение, определяется, в частности, растворимостью соли, полученной на стадии подкисления. Таким образом в случае, когда соль обладает высокой растворимостью, можно получить высокую концентрацию карбоновой кислоты без осаждения соли, что приводит к эффективному осаждению карбоновой кислоты.

Подкисление обычно проводят с использованием избытка HCl . Этот избыток предпочтительно является небольшим, чтобы раствор MgCl_2 , полученный после осаждения, не обладал высокой кислотностью, что может быть нежелательным, принимая во внимание дальнейшую переработку такого раствора. Например, используемый избыток HCl может быть таким, чтобы полученный после осаждения раствор MgCl_2 имел pH 1 или выше, например, pH примерно 1,5. Специалисту известно, как рассчитать максимальный допустимый избыток для такого значения pH, составляющего 1 или выше, исходя из стехиометрии реакции. Для того, чтобы получить достаточно полное подкисление, полученный раствор MgCl_2 предпочтительно имеет pH ниже 4, более предпочтительно, ниже 3.

Подкисление с помощью HCl можно, например, проводить, путем приведения карбоксилата магния в контакт с HCl , например, путем приведения карбоксилата магния (в твердой форме, в виде суспензии или раствора) в контакт с водным раствором HCl , или путем приведения раствора или суспензии карбоксилата магния в контакт с газообразным HCl .

Если на стадии подкисления используют раствор HCl , он предпочтительно содержит по меньшей мере 5% масс., более предпочтительно, по меньшей мере 10% масс., а еще более предпочтительно,

по меньшей мере 20% масс. HCl. Такие концентрации обычно являются достаточными для подкисления карбоксилата магния. Высокие концентрации HCl могут быть предпочтительными из-за вышеупомянутого высаливающего эффекта. Из-за низкой температуры кипения HCl и азеотропа HCl/H₂O, концентрация HCl в растворе HCl обычно не может превышать 40%, особенно при использовании раствора HCl при атмосферном давлении. Предпочтительно используют HCl с концентрацией HCl 15-25% масс. HCl, в расчете на общую массу раствора HCl. Тем не менее, можно также использовать концентрации HCl до 100%; в этом случае раствор HCl обычно используют при повышенном давлении (например, выше атмосферного давления) и, возможно, при низких температурах (например, ниже 20°C).

В случае использования газообразного HCl, газообразный HCl можно приводить в контакт с раствором или суспензией карбоксилата. В частности, газообразный HCl можно продувать через раствор или суспензию. В случае использования газообразного HCl, HCl может быть продуктом стадии термического разложения, такой как, например, дополнительно описана ниже.

Предпочтительно подкисление проводят при температуре 75°C или менее. При более высоких температурах становится неэкономичным приспособлять оборудование к жестким условиям. Учитывая температуру замерзания воды, подкисление обычно проводят при температуре выше 0°C. Температуры выше 20°C могут быть предпочтительными, чтобы избежать применения холодильных установок. Температуры 40°C или более, или даже 60°C или более, являются еще более предпочтительными, поскольку при таких, более высоких, температурах можно растворить большее количество карбоксилата магния. Температура раствора или суспензии карбоксилата магния обычно определяется температурой, при которой проводят подкисление, и соответствует этой температуре.

Способ по изобретению может включать стадию концентрирования, в ходе которой концентрируют раствор, полученный после подкисления HCl. Более высокая концентрация карбоновой кислоты в растворе повышает эффективность осаждения карбоновой кислоты. Стадию концентрирования можно проводить посредством выпаривания. На стадии концентрирования можно удалить 10-90% от общего количества воды, присутствующей в растворе. Однако предпочтительно, чтобы в результате концентрирования не

осаждался MgCl_2 . Следовательно, раствор, полученный после подкисления, предпочтительно концентрируют до концентрации MgCl_2 , которая не превышает точки насыщения для MgCl_2 .

Способ по изобретению также включает осаждение карбоновой кислоты из раствора, полученного на стадии подкисления, или из раствора, полученного на вышеуказанной стадии концентрирования, если она присутствует. Эту стадию можно назвать (первой) стадией осаждения. Осаждение можно проводить любым известным в технике методом осаждения, например, реакционным осаждением, или охлаждением, концентрированием, выпариванием раствора, из которого проводят осаждение, или добавлением антирастворителя к раствору, из которого проводят осаждение.

Осаждение предпочтительно проводят путем подкисления карбоксилата магния HCl . Этот тип осаждения можно назвать реакционным осаждением. При реакционном осаждении, осаждение происходит в ходе подкисления. Следовательно, подкисление карбоксилата магния и осаждение полученной таким образом карбоновой кислоты проводят в одну стадию. Тогда способ по изобретению включает стадии обеспечения карбоксилата магния, полученного, возможно, в процессе ферментации (как описано выше) и подкисления карбоксилата магния HCl (например, водным раствором HCl), посредством чего получают осадок карбоновой кислоты и раствор MgCl_2 . Следует отметить, что в данном случае стадия осаждения фактически приводит к получению суспензии, с осадком карбоновой кислоты, находящимся в растворе MgCl_2 .

Реакционное осаждение можно проводить путем выбора на стадии подкисления таких условий, чтобы могло произойти немедленное осаждение карбоновой кислоты. Специалистам известно, как установить такие условия. В частности, концентрацию карбоксилата магния можно выбрать так, чтобы подкисление HCl приводило к созданию концентрации карбоновой кислоты, которая превышает точку насыщения этой карбоновой кислоты. Как известно специалисту, величина концентрации, соответствующей точке насыщения, зависит от используемой карбоновой кислоты.

Стадию осаждения можно также проводить путем охлаждения раствора, из которого проводят осаждение, например, раствора, полученного на стадии подкисления, или раствора, полученного на стадии концентрирования, если она присутствует. Этот тип осаждения можно назвать осаждением при охлаждении.

Стадия охлаждения может требовать, чтобы раствор, из которого проводят осаждение, сначала нагрели до температуры, при которой по существу весь MgCl_2 и карбоновая кислота растворены. Раствор, из которого проводят осаждение, можно охладить от температуры, превышающей температуру зародышеобразования карбоновой кислоты в этом растворе, до температуры ниже температуры зародышеобразования карбоновой кислоты в этом растворе. Температура зародышеобразования представляет собой самую высокую температуру, при которой образуются твердые вещества, в частности осадки. Эта температура, среди прочего, зависит от концентрации MgCl_2 , карбоновой кислоты и от присутствия других компонентов. Таким образом, невозможно задать единое значение температуры зародышеобразования. Однако в общем, раствор, из которого проводят осаждение, охлаждают от температуры по меньшей мере 35°C до температуры ниже 30°C , предпочтительно, от температуры по меньшей мере 40°C до температуры ниже 25°C . Более значительные разности температур позволяют увеличить выход осадка карбоновой кислоты. В случае осаждения при охлаждении, концентрация карбоновой кислоты перед охлаждением предпочтительно является настолько близкой к растворимости, насколько это является экономически целесообразным. Концентрация карбоновой кислоты может быть равна точке насыщения, или быть вплоть до 5 г/л , предпочтительно, вплоть до 10 г/л ниже, чем точка насыщения карбоновой кислоты.

Кроме того, осаждение можно проводить путем концентрирования раствора, содержащего карбоновую кислоту и MgCl_2 , предпочтительно, путем выпаривания. Испарение части растворителя из раствора, содержащего карбоновую кислоту и MgCl_2 , приводит к более высокой концентрации карбоновой кислоты и к более сильному эффекту высаливания, что улучшает осаждение.

Кроме того, осаждение можно проводить путем добавления антирастворителя к раствору, из которого проводят осаждение. Примерами антирастворителей являются спирты, эфиры и кетоны.

Предпочтительно раствор MgCl_2 , полученный после осаждения, можно подвергнуть второй и/или последующей стадии осаждения, таким образом получая дополнительный осадок карбоновой кислоты и второй и/или последующий раствор MgCl_2 . Вторую или последующую стадию осаждения

можно проводить для того, чтобы извлечь по меньшей мере часть карбоновой кислоты, оставшейся в растворе $MgCl_2$, полученном на предшествующей стадии осаждения. В этом случае эту предшествующую стадию осаждения по данному изобретению можно называть первой стадией осаждения. Раствор $MgCl_2$, полученный при первом осаждении по данному способу может все еще содержать небольшие количества карбоновой кислоты. Для того, чтобы извлечь по меньшей мере часть этой карбоновой кислоты, можно проводить вторую стадию осаждения. Такую вторую стадию осаждения можно проводить при условиях, сходных с условиями первой стадии осаждения, включая стадию концентрирования и/или добавления $MgCl_2$, которые проводят перед стадией осаждения.

В предпочтительном воплощении способ по изобретению включает первую реакцию осаждения, которая представляет собой стадию реакционного осаждения, после чего раствор $MgCl_2$, полученный на этой стадии, подвергают стадии охлаждения и/или выпаривания. Стадии охлаждения и/или выпаривания представляют собой дополнительные стадии осаждения, в ходе которых осаждают дополнительное количество карбоновой кислоты, и, таким образом, потери карбоновой кислоты сокращаются, а выход процесса повышается.

Перед любой стадией осаждения к раствору, из которого проводят осаждение, или к раствору HCl , можно добавить хлорид магния. Этот раствор, из которого проводят осаждение, может представлять собой раствор, содержащий карбоксилат магния (например, в случае реакционного осаждения), или раствор, содержащий карбоновую кислоту и хлорид магния, (полученный на стадии подкисления). Такой добавленный хлорид магния может увеличивать высаливающий эффект, таким образом увеличивая осаждение карбоновой кислоты.

Предпочтительно способ дополнительно содержит следующие стадии:

- проведение термического разложения раствора $MgCl_2$ при температуре по меньшей мере $300^{\circ}C$, в результате чего $MgCl_2$ разлагается до MgO и HCl , и
- растворение HCl , полученной на стадии термического разложения, в воде, с получением раствора HCl , и
- приведение MgO в контакт с водой, с получением $Mg(OH)_2$.

Как описано выше, преимущество этих дополнительных стадий заключается в том, что можно обеспечить способ, не имеющий, или по существу не имеющий отходов соли.

Термическое разложение, как оно описано в тексте данного описания, также можно соответствующим образом применять в способе по изобретению. Соответственно, термическое разложение, используемое в изобретении, можно проводить путем распыления раствора MgCl_2 в контакте с потоком горячего газа. Температура горячего газа равна температуре, при которой проводят термическое разложение, как описано ниже.

Сочетание термического разложения с процессом разделения кислоты/соли для карбоксилата магния, поступающего с процесса ферментации, по мнению заявителя, не описано ранее. Было обнаружено, что MgCl_2 можно термически разложить путем пиролизного гидролиза, при относительно низких температурах (например, в противоположность CaCl_2 , который начинает разлагаться примерно при 800°C или выше). Это является преимуществом, поскольку полученный MgO все еще имеет достаточно высокую реакционную способность для того, чтобы его можно было эффективно использовать, например, при ферментации.

Подходящие устройства для проведения термического разложения известны в технике. Термическое разложение можно проводить с использованием обжиговой печи, например, распылительной обжиговой печи или обжиговой печи с псевдоожиженным слоем. Такие устройства можно получить, например, от SMS Siemag. Предпочтительным является применение распылительной обжиговой печи. Распылительная обжиговая печь имеет низкие затраты на энергию (также по сравнению с обжиговой печью с псевдоожиженным слоем), поскольку она требует относительно низких температур (как описано ниже). Кроме того, было обнаружено, что в распылительной обжиговой печи образуются частицы реакционноспособного MgO , которые в высокой степени пригодны для применения в качестве нейтрализующего агента при ферментации.

Предпочтительно термическое разложение проводят при температуре по меньшей мере 300°C , которая является минимальной температурой, при которой разлагается MgCl_2 . Предпочтительно термическое разложение проводят при температуре по меньшей мере 350°C , например $350\text{--}450^\circ\text{C}$. Из-за

затрат на энергию, температура предпочтительно составляет ниже 1000°C , более предпочтительно, ниже 800°C . Например, температура, при которой проводят термическое разложение, может составлять $350\text{--}600^{\circ}\text{C}$ или $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$. Кроме того, применение слишком высокой температуры на стадии термического разложения является нежелательным, так как это снижает реакционную способность образующегося MgO , так что он становится менее пригодным для использования в качестве нейтрализующего агента при ферментации.

Термическое разложение, используемое в изобретении, предпочтительно проводят при давлении $0,01 - 1$ МПа ($0,1 - 10$ бар). Однако применение повышенного давления может быть нежелательным из-за повышенного риска коррозии под действием не способного сконденсироваться HCl . Наиболее предпочтительно термическое разложение проводят при атмосферном давлении, в частности, при использовании обжиговой печи, чтобы избежать ненужных затрат на энергию и необходимости в дорогостоящем оборудовании, выдерживающем высокое давление.

Оксид магния (MgO) является одним из продуктов термического разложения, и обычно его получают в форме порошка. Оксид магния предпочтительно гидратируют водой, например, посредством быстрого охлаждения MgO водой, в результате чего образуется суспензия гидроксида магния ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Суспензию гидроксида магния предпочтительно подают рециклом для применения в процессе ферментации. Например, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можно использовать в качестве нейтрализующего агента в процессе ферментации. В этом случае $\text{Mg}(\text{OH})_2$ можно сначала промыть водой, чтобы удалить хлорид-ионы, обычно до содержания менее 1000 частей на млн. Присутствие хлорид-ионов является нежелательным, поскольку при введении в ферментационный чан они могут вызвать проблемы, связанные с коррозией. Так как $\text{Mg}(\text{OH})_2$ имеет низкую растворимость в воде, такая стадия промывки обычно не приводит к потере значительного количества $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Альтернативно, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ сначала превращают в карбонат магния (MgCO_3), который затем используют в качестве нейтрализующего агента в процессе ферментации. Можно также использовать сочетание этих двух стадий, когда часть $\text{Mg}(\text{OH})_2$ промывают и используют повторно, а вторую часть превращают в MgCO_3 , а затем повторно используют в процессе. Часть MgO можно даже непосредственно использовать

при ферментации. HCl , полученный на стадии термического разложения, можно растворить в воде, с получением водного раствора HCl . Предпочтительно HCl , полученный на стадии термического разложения, подают рециклом, используя его на стадии подкисления в способе по изобретению, например в виде газообразного HCl , или в виде водного раствора HCl .

Карбоксилат магния, обеспечиваемый в способе по изобретению, можно получить в процессе ферментации. В таком процессе ферментации источник углеводов обычно ферментируют с помощью микроорганизмов, чтобы получить карбоновую кислоту. Далее в ходе ферментации добавляют магниевое основание в качестве нейтрализующего агента, чтобы получить магниевую соль карбоновой кислоты. Примерами подходящих магниевых оснований являются гидроксид магния ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), карбонат магния (MgCO_3) и бикарбонат магния ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$). Преимущество использования $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в качестве основания заключается в том, что это соединение можно обеспечить в способе по изобретению. Применение MgCO_3 также может быть желательным, и его легко можно получить путем превращения $\text{Mg}(\text{OH})_2$, полученного в способе по изобретению. Кроме того, использование MgCO_3 или $\text{Mg}(\text{OH})_2$ является желательным, так как предполагают, что гидроксид и карбонат не оказывают отрицательного влияния на высаливающий эффект в способе по изобретению (любое количество карбоната, оставшегося после нейтрализации, может покидать раствор в виде газообразного CO_2).

В одном из воплощений процесс ферментации может включать стадию очистки, на которой карбоксилат магния, полученный в ходе ферментации, выкристаллизовывают из ферментативного бульона; а затем его можно растворять в воде с получением водного раствора, который обычно имеет более высокую концентрацию карбоксилата, чем ферментативный бульон. Такая стадия очистки может иметь преимущество в том, что на первой стадии осаждения можно получить более высокий выход, благодаря более высокой концентрации карбоксилата магния.

Однако, как описано выше, карбоксилат магния предпочтительно остается в растворенной форме, если магниевое основание добавляют в качестве нейтрализующего агента. Это имеет преимущество в том, что карбоксилат магния поддается перекачке насосом, и его можно непосредственно использовать на стадии подкисления. Кроме того, стадию

подкисления легко регулировать, если карбоксилат магния находится в растворенной форме. В частности, карбоксилат магния, присутствующий в растворе или суспензии карбоксилата магния, полученных после добавления магниевого основания, содержит по меньшей мере 90% масс., предпочтительно, по меньшей мере 95% масс., более предпочтительно, по меньшей мере 99% масс. карбоксилата магния в растворенной форме. Небольшое количество твердых веществ (до 10% масс.) еще не приводит к отрицательным влияниям, описанным выше.

Кристаллизация может включать по меньшей мере одну стадию из стадии концентрирования, например, стадию выпаривания воды, стадии охлаждения, стадии зародышеобразования, стадии разделения, стадии промывки и стадии перекристаллизации. Концентрирование можно проводить в виде отдельной стадии или совместно с кристаллизацией (например, кристаллизация при выпаривании).

Далее изобретение дополнительно проиллюстрировано следующими примерами.

Пример 1: Получение дикарбоксилата магния

Гидроксид магния добавляли к раствору дикарбоновой кислоты в воде и нагревали до полного растворения. Использовали четыре различных карбоновых кислоты: адипиновую кислоту, фумаровую кислоту, итаконовую кислоту и 2,5-фурандикарбоновую кислоту. Количество каждого компонента приведено в таблице 1. Подразумевалось, что полученный раствор дикарбоксилата похож на раствор дикарбоксилата магния, полученный в процессе ферментации. Хотя раствор дикарбоксилата магния, полученный в процессе ферментации, обычно содержит соединения, отличные от карбоксилата магния, например, относительно большое количество примесей, считали, что раствор дикарбоксилата магния, приготовленный для этого примера, в достаточной степени имеет сходство с раствором дикарбоксилата магния, полученным в процессе ферментации, чтобы в принципе подтвердить, возможность реализации изобретения.

Таблица 1

Тип дикарбоновой кислоты	Оксид магния, г	Дикарбоновая кислота, г	Вода, г
Адипиновая кислота	47	171	767
Фумаровая кислота	6,4	18,6	1082
Итаконовая кислота	51	164	745
2,5-фурандикарбоновая кислота	2,4	9,5	528

Пример 2: Осаждение дикарбоновой кислоты

Водный раствор HCl, в количестве, указанном в таблице 2, добавляли к раствору дикарбоксилата магния из примера 1. Температура полученной таким образом смеси также приведена в таблице 2. Смесь охлаждали до 20°C, и образовывался осадок. При охлаждении, из раствора отбирали образцы через каждые 10±1°C. Определяли состав образцов и общее количество образованного осадка.

Таблица 2

Тип дикарбоновой кислоты	Раствор дикарбоксилата магния, г	Концентрация HCl, %(г/г)	HCl, г	T, °C
Адипиновая кислота	985	37	231	80
Фумаровая кислота	1107	34,4	36	60
Итаконовая кислота	960	37	249	60
2,5-фурандикарбоновая кислота	541	37	12	50

Образцы отбирали только из раствора (для отбора образцов мешалку останавливали на несколько секунд, и после осаждения кристаллов отбирали образец из верхнего слоя). Содержание магния и дикарбоновой кислоты в растворе анализировали и выражали в г/г воды. Количество полученных кристаллов рассчитывали как разность между начальной массой дикарбоновой кислоты и оставшейся в растворе массой дикарбоновой кислоты.

Результаты для адипиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты и 2,5-фурандикарбоновой кислоты показаны в таблицах 3-6, соответственно.

Таблица 3

Температура, °C	Концентрация адипиновой кислоты в растворе, % масс.	Концентрация Mg в растворе, % масс.	Количество полученного осадка, г
81	14,2	2,7	0
70	11,5	2,6	37,1
60	6,1	2,7	104,9
51	3,5	2,8	134,8
40	2	2,7	151,3
30	1,2	2,8	160,0
20	0,7	2,8	165,3

Таблица 4

Температура, °C	Концентрация фумаровой кислоты в растворе, % масс.	Концентрация Mg в растворе, мг/кг	Количество полученного осадка, г
60	1,6	3420	0
50	1,1	3450	5,8
39	0,7	3450	10,4
30	0,5	3450	12,6
20	0,5	3470	12,6

Таблица 5

Температура, °C	Концентрация итаконовой кислоты в растворе, % масс.	Концентрация Mg в растворе, % (г/г)	Количество полученного осадка, г
60	13,2	2,6	0
50	9,4	2,8	50,7
41	6,0	2,7	92,6
30	4,1	2,8	114,7
20	2,6	2,4	131,5

Таблица 6

Температура, °C	Концентрация 2,5- фурандикарбоновой кислоты в растворе, % масс.	Концентрация Mg в растворе, % масс.	Количество полученного осадка, г
84	0,52	3260	6,6
72	0,19	3350	8,4
62	0,38	3330	7,3
53	0,25	2930	8,0
42	0,33	3420	7,6
32	0,14	3340	8,6
22	0,06	1190	9,1

Эти результаты соответствуют общему извлечению свыше 97% для адипиновой кислоты, 72% для фумаровой кислоты, 80% для итаконовой кислоты и 96% для 2,5-фурандикарбоновой кислоты.

Этот пример показывает, что можно эффективно получить адипиновую кислоту, фумаровую кислоту, итаконовую кислоту и 2,5-фурандикарбоновую кислоту, используя способ по изобретению. В ходе осаждения большая часть дикарбоновой кислоты осаждается, в то время как по существу все ионы магния остаются в растворе. Можно сделать заключение, что подкисление HCl и последующая кристаллизация приводят к очень эффективному отделению дикарбоновых кислот от раствора дикарбоксилата магния.

Пример 3: Осаждение лимонной кислоты

В первом эксперименте с лимонной кислотой 5 г лимонной кислоты добавили к насыщенному раствору $MgCl_2$.

Во втором эксперименте с лимонной кислотой 15 г лимонной кислоты добавили к насыщенному раствору $MgCl_2$.

В третьем эксперименте с лимонной кислотой 5 г хлорида магния добавили к насыщенному раствору лимонной кислоты.

В четвертом эксперименте с лимонной кислотой 15 г хлорида магния добавили к насыщенному раствору лимонной кислоты.

Во всех четырех экспериментах образовался осадок. Содержание лимонной кислоты и Mg в осадке определяли с использованием жидкостной хроматографии высокого разрешения. Результаты приведены в таблице 7.

Таблица 7

Эксперимент	Лимонная кислота, % масс.	Mg, % масс.	MgCl ₂ , % масс.*
1	97,4	0,76	2,99
2	92,7	1,18	4,62
3	93,0	0,14	0,56
4	86,9	0,93	3,65

*Количество MgCl₂ рассчитывали исходя из обнаруженной концентрации Mg.

Этот эксперимент показывает, что можно осадить лимонную кислоту из раствора хлорида магния.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения карбоновой кислоты, включающий стадии:

- обеспечение карбоксилата магния в растворенной форме в качестве составляющей части водного раствора или суспензии, полученной в процессе ферментации, где карбоновую кислоту, соответствующую карбоксилату магния, выбирают из группы, состоящей из 2,5-фурандикарбоновой кислоты, фумаровой кислоты, адипиновой кислоты, итаконовой кислоты, лимонной кислоты, глутаровой кислоты, малеиновой кислоты, малоновой кислоты, щавелевой кислоты и жирных кислот, имеющих более 10 атомов углерода;
- получение твердого карбоксилата магния из указанного раствора или суспензии и подкисление карбоксилата магния хлористым водородом (HCl), посредством чего получают раствор, содержащий карбоновую кислоту и хлорид магния ($MgCl_2$); и
- осаждение карбоновой кислоты из раствора, содержащего янтарную кислоту и $MgCl_2$, посредством чего получают осадок карбоновой кислоты и раствор $MgCl_2$.

2. Способ по п. 1, в котором карбоновую кислоту выбирают из группы, состоящей из адипиновой кислоты, итаконовой кислоты, 2,5-фурандикарбоновой кислоты и фумаровой кислоты.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором водный раствор или суспензия, полученная в процессе ферментации, дополнительно содержат указанную карбоновую кислоту.

4. Способ по любому из п.п. 1-3, в котором карбоксилат магния получают непосредственно в растворенной форме во время процесса ферментации путем нейтрализации карбоновой кислоты, полученной в качестве продукта ферментации, магниевым основанием.

5. Способ по любому из п.п. 1-4, в котором указанный карбоксилат магния обеспечивают в растворенной форме в качестве составляющей части водной суспензии, полученной в процессе ферментации, путем нейтрализации

карбоновой кислоты магниевым основанием, и где в указанной водной суспензии по меньшей мере 95% масс. указанного карбоксилата магния находится в растворенной форме.

6. Способ по любому из п.п. 1-5, в котором указанная водная суспензия состоит из растворенного карбоксилата магния и нерастворимой биомассы.

7. Способ по любому из п.п. 1-6, в котором твердый карбоксилат магния получают путем концентрирования водного раствора или суспензии путем выпаривания.

8. Способ по любому из п.п. 1-6 в котором твердый карбоксилат магния осаждают при охлаждении водного раствора или суспензии.

9. Способ по любому из п.п. 1-8, в котором указанный карбоксилат магния получают в кристаллической форме.

10. Способ по любому из п.п. 1-9, в котором указанный твердый карбоксилат магния получают в виде осадка после разделения твердое вещество/жидкость.

11. Способ по любому из п.п. 1-10, дополнительно включающий между указанными стадиями подкисления и осаждения промежуточную стадию концентрирования, на которой концентрируют раствор, содержащий карбоновую кислоту и $MgCl_2$.

12. Способ по п. 11, в котором раствор, содержащий карбоновую кислоту и $MgCl_2$, концентрируют до концентрации карбоновой кислоты, которая равна точке насыщения указанной карбоновой кислоты или вплоть до 5 г/л ниже точки насыщения указанной карбоновой кислоты.

13. Способ по п. 11, в котором раствор, содержащий карбоновую кислоту и $MgCl_2$, концентрируют до концентрации карбоновой кислоты, которая равна

точке насыщения указанной карбоновой кислоты или вплоть до 10 г/л ниже точки насыщения указанной карбоновой кислоты.

14. Способ по любому из п.п. 1-10, в котором подкисление карбоксилата магния и осаждение получаемой при этом карбоновой кислоты проводят в одну стадию.

15. Способ по любому из п.п. 1-14, в котором карбоксилат магния подкисляют раствором HCl.

16. Способ по п. 15, в котором указанный раствор HCl содержит по меньшей мере 5% масс. HCl.

17. Способ по п. 16, в котором указанный раствор HCl содержит по меньшей мере 10% масс. HCl.

18. Способ по любому из п.п. 1-17, в котором раствор $MgCl_2$ или концентрированный раствор $MgCl_2$ подвергают второй стадии осаждения, чтобы извлечь по меньшей мере часть карбоновой кислоты, оставшейся в растворе $MgCl_2$, полученном на первой стадии осаждения.

19. Способ по п.18, в котором второе осаждение проводят путем охлаждения и/или концентрирования раствора $MgCl_2$.

20. Способ по п.19, в котором второе осаждение проводят путем охлаждения раствора $MgCl_2$ от температуры по меньшей мере 30°C до температуры ниже чем 25°C.

21. Способ по любому из п.п. 18-20, в котором перед вторым осаждением к раствору $MgCl_2$ добавляют дополнительное количество $MgCl_2$.

22. Способ по любому из п.п.1-21, в котором водный раствор или водная суспензия содержит по меньшей мере 10% масс. карбоксилата магния, в расчете на общую массу раствора или суспензии, и раствор, содержащий

карбоновую кислоту и MgCl_2 , содержит по меньшей мере 5% масс. MgCl_2 , в расчете на общую массу раствора, содержащего карбоновую кислоту.

23. Способ по п. 22, в котором водный раствор или водная суспензия содержит от 10 до 50% масс. карбоксилата магния, в расчете на общую массу раствора или суспензии.

24. Способ по п. 22, в котором водный раствор содержит максимальную концентрацию карбоксилата магния, как определено растворимостью указанного карбоксилата магния при максимальной температуре до 75°C .

25. Способ по любому из п.п. 1-24, дополнительно включающий проведение стадии термического разложения раствора MgCl_2 при температуре по меньшей мере 300°C , в результате чего MgCl_2 разлагается до оксида магния (MgO) и HCl .

26. Способ по п. 25, в котором указанный HCl , полученный на стадии термического разложения, используют на указанной стадии подкисления либо в виде газообразного HCl , либо в виде водного раствора HCl , причем указанный раствор получают растворением HCl , образованного на стадии термического разложения, в воде.

27. Способ по п. 25 или 26, в котором по меньшей мере часть указанного MgO подают рециклом для использования в указанном процессе ферментации.

28. Способ по любому из п.п. 25-27, дополнительно включающий приведение по меньшей мере части указанного MgO в контакт с водой с получением $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

29. Способ по п. 28, в котором по меньшей мере часть указанного $\text{Mg}(\text{OH})_2$ подают рециклом для использования в указанном процессе ферментации.

30. Способ по любому из п.п. 25-29, включающий

- приведение по меньшей мере части указанного MgO в контакт с водой с получением Mg(OH)_2 ; и

- превращение по меньшей мере части указанного Mg(OH)_2 в MgCO_3 , который затем используют в качестве нейтрализующего агента в указанном процессе ферментации.

31. Способ по любому из п.п. 25 - 30, в котором термическое разложение проводят с использованием распылительной обжиговой печи.

32. Способ по любому из п.п. 25 - 31, в котором термическое разложение проводят при давлении от 0,01 до 1 МПа (0,1 – 10 бар).

33. Способ по п.32, в котором термическое разложение проводят при атмосферном давлении.

34. Способ по любому из п.п. 25-33, в котором термическое разложение проводят при температуре 300-450°C.

35. Способ по любому из п.п. 25-34, в котором термическое разложение проводят путем распыления раствора MgCl_2 в контакте с потоком горячего газа.