

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202090543** (13) **A2**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.06.30

(22) Дата подачи заявки
2012.08.16

(51) Int. Cl. *C07C 51/43* (2006.01)
C07C 55/10 (2006.01)
C07C 55/14 (2006.01)
C07C 57/13 (2006.01)
C07C 57/15 (2006.01)
C07C 59/265 (2006.01)
C07D 307/56 (2006.01)
C01B 7/03 (2006.01)
C01F 5/10 (2006.01)
C07C 51/02 (2006.01)
C12P 7/40 (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) **201790354; 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., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)**

(57) Данное изобретение обеспечивает способ получения карбоновой кислоты, который включает следующие стадии: обеспечение карбоксилата магния, где карбоновая кислота, соответствующая карбоксилату, имеет растворимость в воде при 20°C 80 г/100 г воды или менее; подкисление карбоксилата магния HCl с получением раствора, содержащего карбоновую кислоту и хлорид магния (MgCl₂); возможно, стадию концентрирования, где раствор, содержащий карбоновую кислоту и MgCl₂, концентрируют; осаждение карбоновой кислоты из раствора, содержащего карбоновую кислоту и MgCl₂, с получением осадка карбоновой кислоты и раствора MgCl₂. Было обнаружено, что добавление HCl к магниевой соли карбоновой кислоты и последующее осаждение карбоновой кислоты из раствора приводит к очень эффективному отделению карбоновой кислоты от раствора карбоксилата магния.

A2

202090543

202090543

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. Получение карбоновых кислот приводит к образованию различных нежелательных побочных продуктов, особенно если их получают путем ферментации. Процессы ферментации, в которых микроорганизмы выделяют карбоновые кислоты, приводят к снижению рН. Так как такое снижение рН может нарушить метаболический процесс микроорганизмов, обычной практикой является добавление основания в ферментативную среду, чтобы нейтрализовать рН. В результате карбоновая кислота, полученная в ферментативной среде, обычно присутствует в форме соли карбоновой кислоты.

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

Еще одним недостатком таких стадий является то, что это обычно приводит к получению значительных отходов солей. Например, стадии выделения часто включают подкисление соли карбоновой кислоты с использованием серной кислоты, что приводит к образованию сульфатной соли в качестве отходов.

Целью данного изобретения является обеспечение стадии выделения, на которой карбоновую кислоту выделяют из раствора соли с подходящим выходом.

Еще одной целью изобретения является обеспечение способа, не дающего, или по существу не дающего, отходов соли.

Данное изобретение также обеспечивает очень надежный в эксплуатации способ, который дает возможность выделить целевую карбоновую кислоту из растворов соли, имеющих существенно низкое качество.

По меньшей мере одной из этих целей достигают путем обеспечения способа получения карбоновой кислоты, который включает следующие стадии:

- обеспечение карбоксилата магния, где карбоновая кислота, соответствующая карбоксилату, обладает растворимостью в воде при 20°C 80 г/100 г воды или менее;

- подкисление карбоксилата магния хлористым водородом HCl , например, соляной кислотой, с получением раствора, содержащего 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 с получением осадка карбоновой кислоты и раствора MgCl_2 .

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

В частности, было обнаружено, что карбоновую кислоту можно осадить из раствора карбоксилата, подкисленного HCl , с очень высокой эффективностью. Не желая ограничиваться какой-либо теорией, авторы изобретения предполагают, что высокая эффективность осаждения является результатом особенно высокого высаливающего эффекта MgCl_2 в растворе. В частности предполагают, что высаливающий эффект вызван конкретным сочетанием HCl , магния и карбоновой кислоты. Так как эффект высаливания обычно трудно предсказать, особенно высокий эффект высаливания для этих кислот, наблюдаемый в способе по данному изобретению, является неожиданным.

Таким образом, при использовании способа по изобретению, осадок карбоновой кислоты можно получить с высоким выходом из раствора карбоксилата магния, которым является, например, ферментативная смесь, полученная в процессе ферментации. Кроме того, полученный осадок карбоновой кислоты обладает относительно высокой чистотой, 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 уменьшение отходов соли, особенно при сочетании со стадией термического разложения.

Предпочтительно способ дополнительно включает следующие стадии:

- 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 , и

- возможно, растворение образованного на стадии термического разложения HCl в воде с получением раствора HCl , и

- возможно, приведение MgO в контакт с водой с получением раствора $\text{Mg}(\text{OH})_2$, который можно подавать рециклом для использования в процессе ферментации,

предпочтительно в процессе ферментации, с помощью которого обеспечивают карбоксилат магния на первой стадии.

Преимущество этих дополнительных стадий заключается в том, что можно получить 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, которое обычно представляют формулой $RCOO^-$. Термин «карбоксилат магния» относится к магниевой соли карбоновой кислоты, получаемой способом по изобретению.

Термин «карбоновая кислота, соответствующая карбоксилату» относится к карбоновой кислоте, которую можно получить путем подкисления карбоксилата. Также она представляет собой карбоновую кислоту, которая является продуктом способа по изобретению. Этот термин может также относиться к подкисленному карбоксилату. Карбоновую кислоту, соответствующую данному карбоксилату, можно в общем представить формулой $RCOOH$.

Термин «осаждение», как его используют в тексте данного описания, относится к образованию твердого материала из полностью растворенного состояния. Карбоновую кислоту можно осадить в кристаллической форме или в аморфной форме. Путем осаждения карбоновой кислоты по способу изобретения карбоновую кислоту можно также очистить. В случае карбоксилата магния раствор содержит растворенные примеси; осаждение карбоновой кислоты обычно отделяет 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 подвергли 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 конечной или самой последней стадии осаждения, возможно после того, как раствор прошел стадию концентрирования и/или стадию, на которой добавляют дополнительное количество $MgCl_2$. Такие растворы $MgCl_2$ могут все же содержать карбоновую кислоту, которая может быть получена при проведении второй или дополнительной стадии осаждения.

Можно использовать любой карбоксилат магния, который в подкисленной форме (т.е. где присутствует соответствующая карбоновая кислота) имеет растворимость в воде, близкую к растворимости $MgCl_2$ или ниже. Следовательно, карбоновая кислота, осаждаемая в способе по изобретению, имеет растворимость в воде при $20^{\circ}C$ 80 г/100 г воды или менее. Карбоновая кислота, обладающая растворимостью в воде, значительно превышающей растворимость $MgCl_2$, непригодна для осаждения способом по изобретению, поскольку в этом случае при осаждении карбоновой кислоты будет осаждаться $MgCl_2$ в большом количестве, поэтому не получится соответствующего разделения.

Предпочтительно карбоновая кислота, соответствующая карбоксилату, обладает растворимостью, которая ниже, чем растворимость $MgCl_2$, измеренная в воде при $20^{\circ}C$, т.е. обладает растворимостью в воде при $20^{\circ}C$ менее 54,5 г/100 г воды (для дегидратированного вещества). Более предпочтительно карбоновая кислота обладает растворимостью, которая значительно ниже, чем у $MgCl_2$, так что $MgCl_2$ не осаждается из раствора вместе с карбоновой кислотой на стадии осаждения. Поэтому карбоновая кислота предпочтительно имеет растворимость в воде при $20^{\circ}C$ менее 60 г/100 г воды, более предпочтительно, менее 50 г/100 г воды, еще более предпочтительно, менее 40 г/100 г воды, еще более предпочтительно, менее 30 г/100 г воды, еще более предпочтительно, менее 10 г/100 г воды, еще более предпочтительно, менее 7 г/100 г воды. Нижняя граница для растворимости карбоновой кислоты не является определяющим признаком.

Карбоновая кислота, получаемая способом по изобретению, может быть выбрана из группы, состоящей из янтарной кислоты, адипиновой кислоты, итаконовой кислоты, 2,5-фурандикарбоновой кислоты, фумаровой кислоты, лимонной кислоты, малеиновой кислоты, глутаровой кислоты, малоновой кислоты, щавелевой кислоты и жирных кислот, имеющих более 10 атомов углерода. Хорошие результаты получены с использованием карбоновой кислоты, выбранной из группы, состоящей из адипиновой кислоты, итаконовой кислоты, 2,5-фурандикарбоновой кислоты и фумаровой кислоты. В одном из примеров воплощения карбоновая кислота не является янтарной кислотой.

Карбоксилат магния, используемый в изобретении, может быть выбран из магниевых солей вышеупомянутых групп карбоновых кислот.

Карбоксилат магния может быть обеспечен в твердой (т.е. кристаллической) форме. В альтернативном случае, карбоксилат магния может быть представлен в растворенной форме, например, как составляющая часть раствора или суспензии. Такой раствор или суспензия, содержащие растворенный карбоксилат магния, может быть водным, и его, в частности, можно получить в процессе ферментации. Примером

суспензии может быть, например, суспензия, содержащая растворенный карбоксилат магния и нерастворенную биомассу, такая как, например, ферментативный бульон. В случае, когда карбоксилат магния обеспечен в растворенной форме, раствор или суспензия карбоксилата магния может иметь концентрацию 1-700 г, предпочтительно, 100-600 г, более предпочтительно, 200-500 г карбоксилата магния на литр раствора или суспензии.

В случае, если карбоксилат обеспечен в виде раствора или суспензии, концентрация карбоксилата магния, при которой происходит осаждение карбоновой кислоты при подкислении, 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, около или в диапазоне 1 – 10% масс.). Однако при использовании более низкой концентрации HCl (например, от 10 до 20% масс.) для протекания осаждения может потребоваться более высокая концентрация карбоксилата (например, от 10 до 50% масс.). Из практических соображений, верхним пределом концентрации карбоксилата магния в растворе или суспензии карбоксилата магния является максимальная растворимость карбоксилата магния при максимальной температуре 75 градусов Цельсия. Эта концентрация обычно составляет около 20% масс. карбоксилата магния или менее, в расчете на общую массу раствора или суспензии. Однако она может изменяться для конкретного используемого карбоксилата. Концентрации выше 20% масс. могут потребовать, чтобы раствор имел температуру 75°C или выше, чтобы иметь карбоксилат магния в полностью растворенном виде, а эта температура не является благоприятной для оборудования, с точки зрения чувствительности 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, если карбоксилат магния обеспечен в виде раствора, верхний предел концентрации карбоксилата магния определяется растворимостью карбоксилата магния и температурой, при которой оборудование все еще является достаточно стойким к коррозии под воздействием HCl. В случае, если карбоксилат обеспечен в виде суспензии, верхний предел обычно определяет способность суспензии к перемешиванию. В случае, если карбоксилат обеспечен в виде твердого осадка, верхний предел обычно определяют разделение твердое вещество/жидкость и полученное количество остаточной влаги. Чтобы поддержать высокий выход карбоновой кислоты после подкисления и осаждения, концентрация HCl

предпочтительно является настолько высокой, насколько это возможно с экономической точки зрения, так как введение излишнего количества воды приводит к разбавлению системы. Сочетание вышеупомянутых исходных концентраций карбоксилата и HCl должно благотворно сказываться в том, что MgCl₂ остается в растворе, а в ходе стадии осаждения осаждается как можно больше карбоновой кислоты. Специалист может изменить 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.

В случае, когда раствор или суспензию карбоксилата магния получают из процесса ферментации, и этот раствор не имеет достаточно высокой концентрации карбоксилата магния, его можно сконцентрировать, например, выпариванием.

В предпочтительном воплощении данного изобретения карбоксилат магния получают при ферментации с использованием основания на основе магния для нейтрализации, чтобы непосредственно получить карбоксилат магния, в противоположность проведению сначала ферментации, а затем добавления основания для получения карбоксилата магния, чтобы обеспечить наиболее простой способ и избежать дополнительных стадий обработки.

Вышеупомянутую ферментацию на основе магния также можно осуществлять в таких условиях, что полученный продукт ферментации представляет собой смесь карбоновой кислоты и карбоксилата магния, что приводит к меньшему количеству подкисляемого и осаждаемого карбоксилата.

Способ по изобретению дополнительно включает стадию подкисления, на которой карбоксилат магния подкисляют HCl с получением раствора, содержащего карбоновую кислоту и MgCl₂. Было обнаружено, что HCl является предпочтительным подкисляющим агентом по сравнению с другими кислотами, например, H₂SO₄. Во-первых, использование HCl обеспечивает эффективное осаждение, например, преимущественный эффект высаливания, описанный выше. В частности, присутствие MgCl₂ 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 (MgCl₂), особенно по сравнению с другими солями магния, включая MgSO₄, а также по сравнению со многими карбоновыми кислотами. Высокая растворимость соли, полученной при подкислении, является желательной, так как на стадии осаждения должно осаждаться как можно меньше этой соли. Следовательно, максимальную концентрацию карбоновой кислоты в растворе, из которого проводят осаждение, определяет, в частности, растворимость соли, полученной на стадии

подкисления. Таким образом, если соль имеет высокую растворимость, высокую концентрацию карбоновой кислоты можно получить без осаждения соли, что приводит к эффективному осаждению карбоновой кислоты.

Подкисление обычно проводят с использованием избытка HCl. Избыток предпочтительно является небольшим, так что раствор MgCl₂, полученный после подкисления, не является сильно кислым, что может быть нежелательным с точки зрения дополнительной обработки этого раствора. Например, используемое избыточное количество HCl может быть таким, что полученный раствор MgCl₂ после осаждения имеет pH, равный 1 или выше, например, pH около 1,5. Специалистам известно, как на основе стехиометрии реакции рассчитать максимально допустимый избыток для получения pH, равного 1 или выше. Для получения достаточно полного подкисления полученный раствор MgCl₂ предпочтительно имеет pH ниже 4, более предпочтительно, ниже 3.

Подкисление HCl можно, например, провести, приводя карбоксилат магния в контакт с HCl, например, приводя карбоксилат магния (в твердом виде, в виде суспензии или раствора) в контакт с водным раствором HCl, или приводя раствор или суспензию карбоксилата магния в контакт с газообразным HCl.

Если раствор HCl используют на стадии подкисления, он предпочтительно содержит по меньшей мере 5% масс., более предпочтительно, по меньшей мере 10% масс., и еще более предпочтительно, по меньшей мере 20% масс. HCl. Такие концентрации обычно являются достаточными для подкисления карбоксилата магния. Из-за вышеупомянутого эффекта высаливания может быть желательна высокая концентрация HCl. Из-за низкой температуры кипения HCl и азеотропа HCl/H₂O, концентрация HCl в растворе обычно составляет не выше 40% масс, особенно если раствор HCl используют при атмосферном давлении. Предпочтительно используют HCl с концентрацией 15-25% масс., в расчете на общую массу раствора HCl. Тем не менее, можно также использовать HCl с концентрацией до 100%; в этом случае раствор HCl обычно используют при повышенном давлении (например, выше атмосферного давления) и/или при низких температурах (например, ниже 20°C).

В случае использования газообразного HCl, его 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 получен на стадии термического разложения, как, например, описано 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. Температура выше 20°C может быть предпочтительной для того, чтобы избежать применения холодильных установок. Температуры порядка 40°C или выше, или даже 60°C или выше, являются еще более предпочтительными, поскольку при этих высоких температурах можно растворить большее количество карбоксилата магния. Температура раствора или суспензии карбоксилата магния обычно определяется температурой, при которой проводят подкисление, и соответствует ей.

Способ по изобретению может включать стадию концентрирования, на которой концентрируют раствор, полученный после подкисления HCl. Более высокая концентрация карбоновой кислоты в растворе увеличивает эффективность осаждения карбоновой кислоты. Стадию концентрирования можно проводить путем выпаривания. На стадии концентрирования можно удалить 10-90% от общего количества воды, присутствующей в растворе. Однако предпочтительно, чтобы в результате концентрирования MgCl₂ не осаждался. Поэтому полученный после подкисления раствор предпочтительно концентрирован до содержания MgCl₂, равного или ниже предела растворимости MgCl₂.

Способ по изобретению дополнительно включает осаждение карбоновой кислоты из раствора, полученного на стадии подкисления, или из раствора, полученного на стадии концентрирования, если она присутствует. Эту стадию можно назвать (первой) стадией осаждения. Осаждение можно проводить посредством любого метода осаждения, известного в уровне техники, например реакционного осаждения или путем охлаждения, концентрирования, выпаривания раствора, из которого должно быть проведено осаждение; или путем добавления антирастворителя к раствору, из которого проведут 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. Соответственно, 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), с получением осадка карбоновой кислоты и раствора MgCl₂. Отмечено, что в результате стадии осаждения фактически получают суспензию с осадком карбоновой кислоты, находящимся в растворе MgCl₂.

Реакционное осаждение можно проводить, выбирая такие условия на стадии подкисления, чтобы могло происходить мгновенное осаждение карбоновой кислоты. Специалистам известно, как установить такие условия. В частности, концентрацию карбоксилата магния можно выбрать таким образом, чтобы подкисление HCl приводило к концентрации карбоновой кислоты, превышающей предел растворимости карбоновой кислоты. Точная концентрация карбоновой кислоты при пределе растворимости может изменяться в зависимости от применяемой 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 потребовать, чтобы раствор, из которого проводят осаждение, сначала нагрели до температуры, при которой по существу растворяются весь $MgCl_2$ и карбоновая кислота. Раствор, из которого проводят осаждение, можно охладить от температуры выше температуры зародышеобразования для карбоновой кислоты в растворе до температуры ниже температуры зародышеобразования карбоновой кислоты в растворе. Температура зародышеобразования является самой высокой температурой, при которой образуются твердые вещества, в частности, осадок. Эта температура, помимо прочего, зависит от концентрации $MgCl_2$, карбоновой кислоты и от присутствия других компонентов. Поэтому невозможно привести единственное значение температуры зародышеобразования. Однако в общем, раствор, из которого проводят осаждение, охлаждают от температуры по меньшей мере $35^{\circ}C$ до температуры ниже $30^{\circ}C$, предпочтительно, от по меньшей мере $40^{\circ}C$ до температуры ниже $25^{\circ}C$. Более значительные разности температур дают возможность увеличить выход осадка карбоновой кислоты. В случае осаждения при охлаждении, концентрация карбоновой кислоты перед охлаждением предпочтительно должна быть настолько близкой к растворимости, насколько это целесообразно из экономических соображений. Концентрация карбоновой кислоты может быть равна точке насыщения для карбоновой кислоты, или быть вплоть до 5, предпочтительно, вплоть до 10 г/л ниже точки насыщения для карбоновой кислоты.

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

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

Предпочтительно раствор $MgCl_2$, полученный после осаждения, можно подвергнуть второй и/или дополнительной стадии осаждения, формируя, таким образом, дополнительный осадок карбоновой кислоты и второй и/или дополнительный раствор $MgCl_2$. Вторую или дополнительную стадию осаждения можно провести для извлечения по меньшей мере части карбоновой кислоты, оставшейся в растворе $MgCl_2$, полученном на предыдущей 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 небольшое количество карбоновой кислоты. Чтобы извлечь по меньшей мере часть этой карбоновой кислоты, можно провести вторую стадию осаждения. Такую вторую стадию осаждения можно проводить при условиях, сходных с условиями первой стадии осаждения, включая стадию концентрирования и/или добавления $MgCl_2$, осуществляемые перед стадией осаждения.

В предпочтительном воплощении способ по изобретению включает первую реакцию осаждения, которая представляет собой стадию реакционного осаждения, после которой 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, снижают потери карбоновой кислоты и повышают выход процесса.

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 раствор карбоксилата магния (например, в случае реакционного осаждения) или раствор, содержащий карбоновую кислоту и хлорид магния (полученные на стадии подкисления). Такой добавленный хлорид магния может увеличивать эффект высаливания, улучшая, таким образом, осаждение карбоновой кислоты.

Предпочтительно способ дополнительно включает следующие стадии:

- проведение стадии 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 , образованного 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 получить способ, который не имеет (или по существу не имеет) отходов солей.

Термическое разложение хлоридов в общем известно из сталеплавильной промышленности, где хлорид железа (III) (FeCl₃) термически разлагают на хлорид железа (II) (FeCl₂) и газообразный хлор (Cl₂). В этой отрасли известно также термическое разложение MgCl₂ до HCl и MgO, например, из GB 793700. Термическое разложение, описанное в этом документе, можно также соответственным образом применять к способу по изобретению. Соответственно, термическое разложение, используемое в изобретении, можно провести путем распыления раствора MgCl₂ в контакте с потоком горячего газа. Температура горячего газа равна температуре, при которой проводят термическое разложение, как описано ниже.

Насколько известно заявителю, сочетание термического разложения с отделением кислоты от соли для карбоксилата магния, полученного в процессе ферментации, не было описано ранее. Было обнаружено, что MgCl₂ можно термически разложить путем пиролизного гидролиза, при относительно низких температурах (например, в противоположность CaCl₂, который начинает разлагаться примерно при 800°C или выше). Это является преимуществом, так как образованный MgO все еще обладает достаточно высокой реакционной способностью для того, чтобы его можно было использовать, например, при ферментации.

На существующем уровне техники известны подходящие устройства для проведения термического разложения. Термическое разложение можно проводить с использованием обжиговой печи, например, распылительной обжиговой печи или обжиговой печи с псевдооживленным слоем. Такое оборудование можно получить, например, от SMS Siemag. Предпочтительным является применение распылительной обжиговой печи. Распылительная обжиговая печь имеет низкие затраты на энергию (также в сравнении с обжиговой печью с псевдооживленным слоем), поскольку она требует относительно низких температур (как описано ниже). В распылительных обжиговых печах дополнительно получают реакционноспособные частицы MgO, которые очень подходят для использования в качестве нейтрализующего агента при ферментации.

Предпочтительно термическое разложение проводят при температуре по меньшей мере 300°C, которая представляет собой минимальную температуру, при которой разлагается MgCl₂. Предпочтительно термическое разложение проводят при температуре по меньшей мере 350°C, например 350-450°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 350-600°C или 300-400°C. Кроме того, использование слишком высокой температуры для стадии термического разложения является нежелательным, поскольку это снижает реакционную способность образованного MgO, так что он становится менее пригодным для использования в качестве нейтрализующего агента при ферментации.

Термическое разложение, применяемое в способе по изобретению, предпочтительно проводят при давлении 0,01-1 МПа (0,1 – 10 бар). Однако использование повышенного давления может быть нежелательным по причине повышенного риска коррозии, из-за не способного сконденсироваться HCl. Предпочтительно термическое разложение проводят при атмосферном давлении, в частности, при использовании обжиговой печи, чтобы избежать ненужных затрат на энергию и необходимости применять дорогостоящее оборудование, работающее при высоком давлении.

Оксид магния (MgO) является одним из продуктов термического разложения, и обычно его получают в форме порошка. Оксид магния гидратируют водой, например, при быстром охлаждении MgO водой, посредством чего образуется суспензия гидроксида магния (Mg(OH)₂). Суспензию гидроксида магния предпочтительно подают рециклом для использования в процессе ферментации. Например, Mg(OH)₂ можно использовать в качестве нейтрализующего агента в процессе ферментации. В этом случае Mg(OH)₂ можно сначала промыть водой, для удаления хлорид-ионов, обычно до содержания менее 1000 частей на млн. Присутствие хлорид-ионов является нежелательным, так как они могут вызывать коррозионные проблемы при введении в ферментационный чан. Так как Mg(OH)₂ имеет низкую растворимость в воде, такая стадия промывки обычно не приводит к потере значительного количества Mg(OH)₂. Альтернативно, Mg(OH)₂ сначала превращают в карбонат магния (MgCO₃), который затем используют в качестве нейтрализующего агента в процессе ферментации. Можно также использовать сочетание этих двух стадий, при котором часть Mg(OH)₂ промывают и повторно используют, а вторую часть превращают в MgCO₃, 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 посредством микроорганизмов, чтобы получить карбоновую кислоту. Впоследствии в ходе ферментации добавляют магниевое основание в качестве нейтрализующего агента, чтобы получить магниевую соль карбоновой кислоты. Примерами подходящих магниевых оснований являются гидроксид магния $Mg(OH)_2$, карбонат магния ($MgCO_3$) и бикарбонат магния ($Mg(HCO_3)_2$). Преимущество использования $Mg(OH)_2$ в качестве основания заключается в том, что это соединение можно получить в способе по изобретению. Использование $MgCO_3$ также может быть желательным, и его легко можно получить путем превращения $Mg(OH)_2$, полученного в способе по изобретению. Кроме того, использование $MgCO_3$ или $Mg(OH)_2$ является желательным, так как полагают, что гидроксид и карбонат не оказывают отрицательного влияния на эффект высаливания в способе по изобретению (любой карбонат, оставшийся после нейтрализации, может выходить из раствора в виде газообразного CO_2).

Процесс ферментации может включать стадию очистки, на которой карбоксилат магния, полученный в ходе или после кристаллизации, выкристаллизовывают из ферментативного бульона, и впоследствии его можно растворить в воде с получением водного раствора, который обычно имеет более высокую концентрацию карбоксилата, чем в ферментативном бульоне. Такая стадия очистки может обладать тем преимуществом, что на первой стадии осаждения можно получить более высокий выход из-за более высокой концентрации карбоксилата магния.

Однако, как описано выше, карбоксилат магния предпочтительно остается в растворенном виде при добавлении магниевого основания в качестве нейтрализующего агента. Это имеет то преимущество, что карбоксилат магния поддается перекачке насосом, и его можно непосредственно использовать на стадии подкисления. Кроме того, стадию подкисления легко регулировать, когда карбоксилат магния находится в растворенном виде. В частности, карбоксилат магния, присутствующий в растворе или суспензии карбоксилата магния, полученных после добавления магниевого основания, содержит по меньшей мере 95% масс., предпочтительно по меньшей мере 99% масс. карбоксилата магния в растворенном виде. Небольшое количество твердых веществ (до 10% масс.) еще не приводит к отрицательным эффектам, описанным выше.

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

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-фурандидикарбоновая 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 карбоновой 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-фурандидикарбоновой 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, °С	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, °С	Концентрация итакановой 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, °С	Концентрация 2,5- фурандикарбоновой кислоты в растворе, % масс.	Концентрация Mg в растворе, % (г/г)	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

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

Этот пример показывает, что с использованием способа по изобретению можно эффективно получить адипиновую кислоту, фумаровую кислоту, итаконовую кислоту и 2,5-фурандикарбоновую кислоту. При осаждении осаждается большая часть дикарбоновой кислоты, в то время как по существу все ионы магния остаются в растворе. Можно заключить, что подкисление HCl и последующая кристаллизация приводят к очень эффективному выделению дикарбоновых кислот из раствора дикарбоксилата магния.

Пример 3: Осаждение лимонной кислоты

В первом эксперименте с лимонной кислотой 5 г лимонной кислоты добавили к насыщенному раствору MgCl₂.

Во втором эксперименте с лимонной кислотой 15 г лимонной кислоты добавили к насыщенному раствору MgCl₂.

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 образовывался осадок. Содержание лимонной кислоты и Mg в осадке анализировали 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 показал, что лимонную кислоту можно осадить из раствора хлорида магния.

Пример 4: Получение янтарной кислоты

Гидроксид магния (99 г) добавляли к раствору 200 г янтарной кислоты в 888 г воды при комнатной температуре, и нагревали до полного растворения (по визуальному наблюдению). К приготовленному таким образом раствору сукцината магния добавляли 333 г водного раствора HCl (37% масс.). Температура полученной таким образом смеси изначально составляла 62°C. Смесь охлаждали до 20°C, и образовывался осадок. В ходе охлаждения из смеси отбирали образцы раствора и осадка при 62°C, 52°C, 40°C, 31°C и 20°C. Определяли состав образцов и общее количество образованного осадка.

Образцы отбирали только из раствора (для отбора пробы мешалку отключали на несколько секунд, и после осаждения кристаллов отбирали образец из осветленной жидкости). Анализировали содержание магния и янтарной кислоты в растворе и выражали его в г/г воды. Количество полученных кристаллов рассчитывали как разность между исходной массой янтарной кислоты и массой янтарной кислоты, оставшейся в растворе.

Результаты приведены в таблице 8.

Таблица 8

Температура, °C	Концентрация янтарной кислоты в растворе, % масс.	Концентрация Mg в растворе, % масс.	Количество полученной янтарной кислоты, г
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

Кроме того, определяли количество янтарной кислоты в 182 г осадка, образованного в ходе стадии охлаждения, которое составило 94,4%, что соответствует 172 г. Остальная часть осадка состояла в основном из воды (4,4%) и хлорида магния. Эти данные соответствуют общему извлечению янтарной кислоты свыше 85%.

Этот пример показывает, что в ходе осаждения основная часть янтарной кислоты осаждается, в то время как по существу все ионы магния остаются в растворе. Можно заключить, что подкисление HCl и последующая кристаллизация приводят к очень эффективному выделению янтарной кислоты из раствора сукцината магния.

Пример 5: Осаждение после концентрирования

К раствору сукцината магния, полученному в примере 4, добавляли водный раствор HCl (37% масс.), получая при этом 500 г раствора, содержащего 2,1% масс. янтарной кислоты и 12,6% масс. MgCl₂ (что соответствует концентрации MgCl₂ 14,8 г на

100 г воды). Этот раствор затем концентрировали с помощью выпаривания воды, получая таким образом 199 г раствора, содержащего 5,3% масс. янтарной кислоты и 31,7% масс. хлорида магния (что соответствует концентрации MgCl_2 50,2 г на 100 г воды, близкой к точке насыщения MgCl_2 в воде, которая составляет 55 г/100 г воды при 20°C). Начальные и конечные величины для этого раствора сведены в Таблице 9.

Таблица 9

	Масса, г	Концентрация, % масс.		Отношение MgCl_2 к воде (массовое), г/100 г H_2O
		MgCl_2	Янтарная кислота	
Исходный	500	12,6	2,1	14,8
Конечный	199	31,7	5,3	50,2

Затем раствор охлаждали от 115°C до 20°C. Осаждение начиналось при 82°C и продолжалось до 20°C. Осадок отделяли от раствора путем фильтрования, с использованием стандартного безнапорного фильтра. Состав осадка и раствора показан в таблице 10.

Таблица 10

	Содержание янтарной кислоты, %	СГ, (% масс.)	Mg^{+2} , % масс.	Вода, % масс.
Раствор	0,22	25,0	6,6	-

Содержание янтарной кислоты, присутствующей в фильтрате, определяли с использованием жидкостной хроматографии высокого разрешения; оно составило 0,22% масс. При условии, что вся янтарная кислота, которая не находится в фильтрате, находится в осадке, величина 0,22% масс. может соответствовать выходу янтарной кислоты в осадке свыше 90%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ извлечения карбоновой кислоты, включающий стадии:
 - обеспечение карбоксилата магния, где карбоновая кислота, соответствующая карбоксилату, имеет растворимость в воде при 20°C 80 г/100 г воды или менее, при этом указанная карбоновая кислота является 2,5-фурандикарбоновой кислотой;
 - подкисление карбоксилата магния хлористым водородом (HCl) с получением раствора, содержащего карбоновую кислоту и хлорид магния (MgCl₂); и
 - осаждение карбоновой кислоты из раствора, содержащего карбоновую кислоту и MgCl₂, с получением осадка карбоновой кислоты и раствора MgCl₂.
2. Способ по п. 1, в котором карбоксилат магния обеспечивают в растворенной форме в качестве составляющей части водного раствора или суспензии.
3. Способ по п. 2, в котором концентрация карбоксилата магния в водном растворе или водной суспензии составляет от 1 до 700 г/л раствора или суспензии.
4. Способ по п. 2, в котором водный раствор имеет максимальную концентрацию карбоксилата магния, определенную растворимостью указанного карбоксилата магния, вплоть до максимальной температуры 75°C.
5. Способ по п. 2 или 3, в котором карбоксилат магния обеспечивают в растворенной форме в качестве составляющей части водного раствора или суспензии, полученных в процессе ферментации.
6. Способ по п. 5, в котором указанный водный раствор или суспензия, полученные в процессе ферментации, дополнительно содержат указанную карбоновую кислоту.
7. Способ по п. 5, в котором карбоксилат магния получают непосредственно в растворенной форме во время процесса ферментации путем нейтрализации карбоновой кислоты, полученной в качестве продукта ферментации, магниевым основанием.
8. Способ по п. 5, 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.
9. Способ по п. 5, в котором указанная водная суспензия состоит из растворенного карбоксилата магния и нерастворимой биомассы.
10. Способ по п. 5, в котором, когда указанный карбоксилат магния обеспечивают на стадии а) в составе водной суспензии, эта суспензия содержит менее 10% масс. твердых веществ.

11. Способ по п. 1, содержащий стадии:

- обеспечение карбоксилата магния в растворенной форме в качестве составляющей части водного раствора или суспензии, полученных в процессе ферментации, где карбоновая кислота, соответствующая карбоксилату, имеет растворимость в воде при 20°C 80 г/100 г воды или менее, при этом указанная карбоновая кислота является 2,5-фурандикарбоновой кислотой;

- получение твердого карбоксилата магния из указанного раствора или суспензии и подкисление карбоксилата магния хлористым водородом (HCl) с получением раствора, содержащего карбоновую кислоту и хлорид магния (MgCl₂); и

- осаждение карбоновой кислоты из раствора, содержащего карбоновую кислоту и MgCl₂, с получением осадка карбоновой кислоты и раствора MgCl₂.

12. Способ по п. 11, в котором указанный карбоксилат магния получают в кристаллической форме.

13. Способ по п. 11, в котором указанный карбоксилат магния получают в виде осадка после разделения твердое вещество/жидкость.

14. Способ по любому из пп. 1-13, дополнительно включающий промежуточную стадию концентрирования между указанными стадиями подкисления и осаждения, в которой концентрируют раствор, содержащий карбоновую кислоту и MgCl₂.

15. Способ по п. 14, в котором раствор, содержащий карбоновую кислоту и MgCl₂, концентрируют до концентрации карбоновой кислоты, которая равна или составляет вплоть до 5 г/л ниже, чем точка насыщения указанной карбоновой кислоты.

16. Способ по п. 14, в котором раствор, содержащий карбоновую кислоту и MgCl₂, концентрируют до концентрации карбоновой кислоты, которая равна или составляет вплоть до 10 г/л ниже, чем точка насыщения указанной карбоновой кислоты.

17. Способ по любому из пп. 1-13, в котором подкисление карбоксилата магния и осаждение получаемой при этом карбоновой кислоты проводят в одну стадию.

18. Способ по любому из пп. 1-17, в котором карбоксилат магния подкисляют раствором HCl.

19. Способ по п. 18, в котором указанный раствор HCl содержит по меньшей мере 5% масс. HCl.

20. Способ по п. 18, в котором указанный раствор HCl содержит по меньшей мере 10% масс. HCl.

21. Способ по любому из пп. 1-20, в котором на указанной стадии b) подкисления используют водный раствор хлористого водорода (HCl) и дополнительно, в котором

указанный хлористый водород обеспечивают в стехиометрическом избытке для получения водного раствора с рН от 1 до 4, содержащего карбоновую кислоту и хлорид магния (MgCl_2).

22. Способ по любому из пп. 1-21, в котором раствор MgCl_2 или концентрированный раствор MgCl_2 подвергают второй стадии осаждения с целью извлечения по меньшей мере части карбоновой кислоты, оставшейся в растворе MgCl_2 , полученном на стадии первого осаждения.

23. Способ по п. 22, в котором второе осаждение проводят путем охлаждения и/или концентрирования раствора MgCl_2 .

24. Способ по п. 22, в котором второе осаждение проводят путем охлаждения раствора MgCl_2 от температуры по меньшей мере 40°C до температуры менее чем 25°C .

25. Способ по любому из пп. 22-24, в котором перед вторым осаждением к раствору MgCl_2 добавляют дополнительное количество MgCl_2 .

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

27. Способ по п. 26, в котором указанный HCl , полученный на стадии термического разложения, используют на указанной стадии b) 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.

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

29. Способ по любому из п.п. 26-28, дополнительно включающий приведение по меньшей мере части указанного MgO в контакт с водой с получением $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

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

31. Способ по любому из пп. 26-30, включающий

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

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

32. Способ по любому из пп. 26-31, в котором термическое разложение проводят с использованием распылительной обжиговой печи.

33. Способ по любому из пп. 26-32, в котором термическое разложение проводят при давлении от 0,01 до 1 МПа (0,1 – 10 бар).

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

35. Способ по любому из пп. 26-34, в котором термическое разложение проводят при температуре 300-450°C.

36. Способ по любому из пп. 26-35, в котором термическое разложение проводят путем распыления раствора $MgCl_2$ в контакте с потоком горячего газа.