



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월21일
(11) 등록번호 10-1991705
(24) 등록일자 2019년06월17일

(51) 국제특허분류(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)
(21) 출원번호 10-2014-7006790
(22) 출원일자(국제) 2012년08월16일
심사청구일자 2017년03월07일
(85) 번역문제출일자 2014년03월13일
(65) 공개번호 10-2014-0064870
(43) 공개일자 2014년05월28일
(86) 국제출원번호 PCT/NL2012/050572
(87) 국제공개번호 WO 2013/025105
국제공개일자 2013년02월21일
(30) 우선권주장
11177633.2 2011년08월16일
유럽특허청(EPO)(EP)
61/524,353 2011년08월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100122773 A
W02000017378 A2
JP2009079057 A

(73) 특허권자
푸락 바이오캡 비.브이.
네덜란드, 엔엘-4206 에이씨 고린캡, 아르켈세디
이크 46
(72) 발명자
데 한 안드러 바니르
네덜란드 엔엘-4206 에이씨 고린캡 아르켈세데이
크 46 푸락 바이오캡 비.브이.
판 브뢰헬 안
네덜란드 엔엘-4206 에이씨 고린캡 아르켈세데이
크 46 푸락 바이오캡 비.브이.
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 33 항

심사관 : 이수재

(54) 발명의 명칭 발효 브로스 후처리에 유용한, 염산을 사용하는 침전에 의한 카복실산 마그네슘염으로부터의 카복실산의 회수

(57) 요약

본 발명은, 석신산의 제조 방법을 제공하고, 상기 방법은, - 마그네슘 석시네이트를 제공하는 단계; - 상기 마그네슘 석시네이트를 염화수소(HCl)로 산성화시켜, 석신산과 염화마그네슘(MgCl₂)을 포함하는 용액을 수득하는 단계; - 석신산과 MgCl₂를 포함하는 상기 용액을 농축하는, 임의의 농축 단계; - 석신산과 MgCl₂를 포함하는 상기 용액으로부터 석신산을 침전시켜, 석신산 침전물 및 MgCl₂ 용액을 수득하는 단계를 포함한다. 본 발명자들은 석신산의 마그네슘 염에 HCl을 첨가한 후 상기 용액으로부터 석신산을 침전시키면 마그네슘 석시네이트 용액으로부터의 석신산의 매우 효율적인 분리가 초래됨을 밝혀내었다.

(72) 발명자

판 데르 베이더 파울뤼스 로뒤비퀴스 요하너스

네덜란드 엔엘-4206 에이씨 고린험 아르켈세테이크
46 푸락 바이오캠 비.브이.

안선 페터르 파울

네덜란드 엔엘-4206 에이씨 고린험 아르켈세테이크
46 푸락 바이오캠 비.브이.

비달 란시스 호세 마리아

네덜란드 엔엘-4206 에이씨 고린험 아르켈세테이크
46 푸락 바이오캠 비.브이.

세르다 바로 아구스틴

네덜란드 엔엘-4206 에이씨 고린험 아르켈세테이크
46 푸락 바이오캠 비.브이.

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 마그네슘 석시네이트를 제공하는 단계;
- b) 상기 마그네슘 석시네이트를 염화수소(HCl)로 산성화시켜, 석신산과 염화마그네슘(MgCl₂)을 포함하는 용액을 수득하는 단계;
- c) 상기 석신산과 MgCl₂를 포함하는 용액으로부터 석신산을 침전시켜, 석신산 침전물 및 MgCl₂ 용액을 수득하는 단계; 및
- d) 상기 MgCl₂ 용액을 적어도 300℃의 온도에서 열 분해 단계에 적용시켜, 상기 MgCl₂를 산화마그네슘(MgO) 및 HCl로 분해시키는 단계
- 를 포함하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 마그네슘 석시네이트가, 발효 공정에서 수득된 수용액의 일부로서 또는 수성 현탁액의 일부로서, 용해된 형태로 제공되는, 석신산의 회수 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 마그네슘 석시네이트가, 마그네슘 염기와의 발효 생성물로서 수득된 석신산의 중화를 통해 수득되는, 석신산의 회수 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 수성 현탁액 중에서, 상기 마그네슘 석시네이트의 적어도 95중량%가 용해된 형태인, 석신산의 회수 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 수성 현탁액이, 용해된 마그네슘 석시네이트 및 불용성 바이오매스(biomass)로 이루어지는, 석신산의 회수 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 상기 발효 공정에서 수득된 수용액 또는 수성 현탁액이 상기 석신산을 추가로 포함하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 수용액 또는 수성 현탁액이, 상기 수용액 또는 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 하여, 마그네슘 석시네이트를 적어도 10중량% 포함하고, 상기 석신산과 MgCl₂를 포함하는 용액이, 석신산을 포함하는 용액의 총 중량을 기준으로 하여, MgCl₂를 적어도 5중량% 포함하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 8

제2항에 있어서, 상기 수용액 또는 수성 현탁액이, 상기 수용액 또는 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 하여, 마그네슘 석시네이트를 적어도 15중량% 포함하고, 상기 석신산과 MgCl₂를 포함하는 용액이, 석신산을 포함하는 용액의 총 중량을 기준으로 하여, MgCl₂를 적어도 10중량% 포함하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 9

제2항에 있어서, 상기 수용액 또는 수성 현탁액으로부터 고체 마그네슘 석시네이트를 수득하는 단계와 수득된

마그네슘 석시네이트를 산성화하는 단계를 포함하고, 여기서, 상기 고체 마그네슘 석시네이트가 결정질 형태로 수득되는, 석신산의 회수 방법.

청구항 10

제2항에 있어서, 상기 수용액 또는 수성 현탁액으로부터 고체 마그네슘 석시네이트를 수득하는 단계와 수득된 마그네슘 석시네이트를 산성화하는 단계를 포함하고, 여기서, 상기 고체 마그네슘 석시네이트가 고체-액체 분리 후에 케이크(cake)로서 수득되는, 석신산의 회수 방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 정제 단계를 포함하고, 여기서, 상기 마그네슘 석시네이트를 발효 브로스(fermentation broth)로부터 결정화시킨 다음, 물에 용해시켜 수용액을 형성하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 마그네슘 석시네이트를 HCl 용액으로 산성화하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 HCl 용액이 HCl을 적어도 5중량% 포함하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 HCl 용액이 HCl을 적어도 10중량% 포함하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 HCl 용액이 HCl을 적어도 20중량% 포함하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 16

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산성화 단계 b)와 상기 침전 단계 c) 사이에 중간 농축 단계를 포함하고, 여기서, 상기 석신산과 $MgCl_2$ 를 포함하는 용액을 농축시키는, 석신산의 회수 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 석신산과 $MgCl_2$ 를 포함하는 용액을 석신산의 포화점과 동일하거나 이보다 5g/L까지 더 낮은 석신산 농도로 농축시키는, 석신산의 회수 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 석신산과 $MgCl_2$ 를 포함하는 용액을 석신산의 포화점과 동일하거나 이보다 10g/L까지 더 낮은 석신산 농도로 농축시키는, 석신산의 회수 방법.

청구항 19

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 마그네슘 석시네이트를 산성화시키는 것과 이렇게 하여 형성된 석신산을 침전시키는 것이 하나의 단계에서 또는 하나의 단계로서 수행되는, 석신산의 회수 방법.

청구항 20

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 침전 단계 c)에서 수득된 $MgCl_2$ 용액 중에 잔존하는 상기 석신산의 적어도 일부를 회수하기 위해, 상기 $MgCl_2$ 용액 또는 농축된 $MgCl_2$ 용액을 제2 침전 단계에 적용시키는, 석신산의 회수 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 제2 침전이, 상기 $MgCl_2$ 용액을 냉각 및/또는 농축시킴으로써 수행되는, 석신산의 회수

방법.

청구항 22

제20항에 있어서, 상기 제2 침전이, 상기 $MgCl_2$ 용액을 적어도 30℃의 온도로부터 25℃ 미만의 온도로 냉각 및/또는 농축시킴으로써 수행되는, 석신산의 회수 방법.

청구항 23

제20항에 있어서, 상기 제2 침전 이전에 추가의 $MgCl_2$ 를 상기 $MgCl_2$ 용액에 첨가하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 24

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열 분해 단계에서 형성된 HCl을 물에 용해시켜 HCl 용액을 수득하는 것; 및

상기 MgO를 물과 접촉시켜 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)을 수득하는 것으로서, 여기서, 상기 $Mg(OH)_2$ 가 발효 공정에 사용하기 위해 재순환되는 것

을 추가로 포함하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 25

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열 분해 단계에서 수득된 HCl이 상기 산성화 단계에서 HCl 기체로서 또는 HCl 수용액으로서 사용되고, 상기 수용액이 상기 열 분해 단계에서 형성된 HCl을 물에 용해시켜 수득되는, 석신산의 회수 방법.

청구항 26

제2항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 MgO의 적어도 일부를 상기 발효 공정에서 사용하기 위해 재순환시키는, 석신산의 회수 방법.

청구항 27

제2항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 MgO의 적어도 일부를 물과 접촉시켜 $Mg(OH)_2$ 를 수득하는 것을 추가로 포함하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 $Mg(OH)_2$ 의 적어도 일부를 상기 발효 공정에서 사용하기 위해 재순환시키는, 석신산의 회수 방법.

청구항 29

제2항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

- 상기 MgO의 적어도 일부를 물과 접촉시켜 $Mg(OH)_2$ 를 수득하는 것; 및

- 상기 $Mg(OH)_2$ 의 적어도 일부를, 이후에 상기 발효 공정에서 중화제로서 사용되는 $MgCO_3$ 으로 전환시키는 것

을 포함하는, 석신산의 회수 방법.

청구항 30

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열 분해가 스프레이 로스터(spray roaster)를 사용하여 수행되는, 석신산의 회수 방법.

청구항 31

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열 분해가 0.1 내지 10bar의 압력에서 수행되는, 석신산의 회수 방법.

수 방법.

청구항 32

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열 분해가 300 내지 450℃의 온도에서 수행되는, 석신산의 회수 방법.

청구항 33

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열 분해가, 상기 $MgCl_2$ 용액을 고온 기체 스트림과 접촉하도록 분무시킴으로써 수행되는, 석신산의 회수 방법.

발명의 설명

발명의 내용

- [0001] 본 발명은 석신산의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0002] 석신산은 미생물에 의한 탄수화물의 발효를 통해 제조될 수 있다. 미생물에 의해 석신산이 배설되는 발효 공정은 pH의 감소를 초래할 것이다. 이러한 pH의 감소는 미생물의 대사 과정을 손상시킬 수 있기 때문에, pH를 중화시키기 위해 발효 배지에 염기를 첨가하는 것이 일반적인 관례이다. 그 결과, 발효 배지 중에 생성된 석신산은 통상적으로 석시네이트 염의 형태로 존재한다.
- [0003] 석신산이 발효 공정으로부터 석시네이트 염의 형태로 수득되는 것의 단점은, 상기 염으로부터 석신산을 분리하기 위해서는, 즉 상기 염을 석신산으로 전환시키고 이어서 석신산을 단리하기 위해서는, 하나 이상의 추가 단계가 요구된다는 것이다. 이는, 통상적으로 석신산 및/또는 석시네이트 염의 손실 및 이에 따른 전체 발효 수율 및 전체 공정 수율의 감소를 초래할 것이다.
- [0004] 이러한 단계들의 추가의 단점은, 이들이 통상적으로 상당량의 염 폐기물을 발생시킨다는 것이다. 예를 들어, 분리 단계들은 종종 황산을 사용한 석시네이트 염의 산성화를 포함하는데, 이로 인해 폐기물로서의 설페이트 염이 발생한다.
- [0005] 발효 공정에서 수득된 석시네이트 염을 염/산 분리에 적용시켜 상기 염으로부터 석신산을 분리하는 발효 공정의 일례는 KR 제2010122773호이다. 이 특허문헌은 발효 용액으로부터 석신산을 단리하고 정제하는 방법을 기술한다. 먼저, 발효시킴으로써, 또는 발효 후 발효된 용액에 염기를 첨가함으로써, 석신산칼슘 침전물을 수득한다. 후속적으로, 상기 침전물에 염산 및/또는 질산을 첨가하여 결정질 석신산 및 염화칼슘을 형성한다.
- [0006] KR 제2010122773호의 단점은, 고체 석시네이트 침전물의 형성을 필요로 한다는 것이다. 이 때문에, 발효 용액 중의 고체 바이오매스로부터의 석시네이트의 분리가 복잡해질 수 있다. 또한, 석시네이트 침전물의 고체 형태는 후속의 산성화 단계를 복잡하게 할 수 있다. 석시네이트 침전물이 산성화될 수 있기 전에 이것을 처리하기 위한 추가 단계들이 요구될 수 있다.
- [0007] 또한, KR 제2010122773호는 결정질 석신산과 함께 생성된 상청액을 수화 영역에서 400 내지 800℃의 온도로 처리하여 염산 또는 질산 및 수산화칼슘을 생성하는 단계를 기술한다. 이러한 반응은 문헌[참조: J.L. Bischoff, "The generation of HCl in the system $CaCl_2 - H_2O$: Vapor-liquid relations from 380-500℃", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No. 1, p7-17, 1996]에 더욱 상세히 기재되어 있으며, 이러한 반응은 250 내지 800bar 범위의 높은 압력에서 수행된다. 상기 반응 과정 동안의 물의 존재는 $Mg(OH)_2$ 의 직접적인 형성을 유도한다.
- [0008] KR 제2010122773호의 방법의 단점은, 상당량의 염 폐기물을 발생시킬 수 있다는 것이다. 상술된 바와 같이 상청액을 처리하는 경우에도, KR 제2010122773호에 기술된 바와 같은 환경하에서는 수산화칼슘으로의 전환이 불완전하기 때문에 상당량의 염 폐기물이 여전히 남게될 것이다.
- [0009] KR 제2010122773호의 방법의 추가의 단점은, 상청액의 처리를 위한 고가의 고압 장치 및 고온을 필요로 한다는 것이다.
- [0010] 본 발명의 목적은, 적절한 전환 수율로, 염 용액으로부터 석신산을 분리하는 분리 단계를 제공하는 것이다.

- [0011] 본 발명의 추가의 목적은 염 폐기물을 전혀 또는 실질적으로 전혀 갖지 않는 방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 이들 목적 중 적어도 하나는 하기 단계들을 포함하는 석신산의 제조 방법을 제공함으로써 충족되었는데, 상기 방법은,
- [0013] - 마그네슘 석시네이트를 제공하는 단계;
- [0014] - 상기 마그네슘 석시네이트를 염화수소(HCl)로 산성화시켜, 석신산과 염화마그네슘(MgCl₂)을 포함하는 용액을 수득하는 단계;
- [0015] - 석신산과 MgCl₂를 포함하는 상기 용액을 농축하는, 임의의 농축 단계;
- [0016] - 석신산과 MgCl₂를 포함하는 상기 용액으로부터 석신산을 침전시켜, 석신산 침전물 및 MgCl₂ 용액을 수득하는 단계; 및
- [0017] - 상기 MgCl₂ 용액을 적어도 300℃의 온도에서 열 분해에 적용시켜, MgCl₂를 산화마그네슘(MgO) 및 HCl로 분해시키는 단계
- [0018] 를 포함한다.
- [0019] 본 발명자들은, 마그네슘계 석시네이트로부터 출발하는 상기 단계들, 산성화제로서의 염화수소의 사용, 및 산화 마그네슘을 제공하기 위한 열 분해 단계에 기초하는 공정이, 마그네슘 석시네이트 용액으로부터의 석신산의 매우 효율적인 단리, 높은 전체 공정 수율, 최적의 물질 및 수분 균형(optimal mass and water balance) 및 감소된 생성물 손실을 갖는 공정을 생성하는 것을 밝혀내었다.
- [0020] 특히, 석신산은 HCl로 산성화된 마그네슘계 석시네이트 용액으로부터 매우 높은 효율로 침전될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 어떠한 이론에 결부시키려는 것은 아니나, 본 발명자들은 상기 높은 효율의 침전이 상기 용액 중의 HCl, 마그네슘 및 석신산의 특정 조합에 의해 야기되는 이들 환경하에서의 MgCl₂의 특히 높은 염석 효과(salting out effect) 때문인 것으로 예상한다. 염석 효과는 일반적으로 예측이 어렵기 때문에, 본 발명의 방법에서 관찰되는 특히 높은 염석 효과는 본 발명자들에게는 놀라운 일이었다.
- [0021] 따라서, 본 발명의 방법을 사용하여, 마그네슘 석시네이트 용액(상기 용액은, 예를 들어, 발효 공정에서 수득되는 발효 혼합물이다)으로부터 석신산 침전물을 고수율로 수득할 수 있다. 또한, 수득된 석신산 침전물은 비교적 높은 순도를 갖는데, 그 이유는, 본 발명의 방법에서의 침전 단계가 석신산 이외의 다량의 화합물들(예를 들면, 폴리사카라이드, MgCl₂와 같은 염화물 및 기타 염)의 침전을 초래하지 않기 때문이다. 특히, 상기 침전물은, 상기 침전물의 건조 중량을 기준으로 하여 적어도 85중량%의 석신산을 포함할 것이다.
- [0022] 또한, HCl 및 마그네슘 석시네이트에 대한 특정 선택은, 상술된 바와 같은 열 분해 단계와 조합되는 경우, 염 폐기물의 감소 및/또는 전체 공정 수율의 개선을 제공한다.
- [0023] 바람직하게는, 당해 방법은 추가로,
- [0024] - 상기 MgCl₂ 용액을 적어도 300℃의 온도에서 열 분해 단계에 적용시켜, MgCl₂를 MgO 및 HCl로 분해시키는 단계; 및
- [0025] - 임의로, 상기 열 분해 단계에서 형성된 HCl을 물에 용해시켜 HCl 용액을 수득하는 단계; 및/또는
- [0026] - 임의로, 상기 MgO를 물에 접촉시켜 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)을 수득하는 단계(여기서, Mg(OH)₂는 발효 공정에 사용하기 위해 임의로 재순환된다)
- [0027] 를 포함한다.
- [0028] 이들 추가 단계의 이점은, 염 폐기물을 전혀 또는 실질적으로 전혀 갖지 않는 방법을 수득할 수 있다는 것이다. 상기 HCl 용액은 본 발명의 방법의 산성화 단계로 재순환될 수 있다. 상기 Mg(OH)₂는 발효 공정에 사용하기 위해 재순환될 수 있다.
- [0029] 본 명세서에서 사용되는 용어 "석시네이트"는 석신산의 짝염기(conjugate base)(Suc²⁻)를 지칭한다. 석신산(H₂Suc)은 석시네이트를 산성화시킴으로써 수득할 수 있다. 마그네슘 석시네이트는 석신산의 마그네슘 염

(MgSuc)을 지칭한다.

- [0030] 본 명세서에서 사용되는 용어 "침전시키는"은, 완전히 용해된 상태에서 출발하여 고체 물질을 형성하는 것을 지칭한다. 석신산은 결정질 형태 또는 비결정질 형태로 침전될 수 있다. 본 발명의 방법에 따라 침전시킴으로써, 석신산을 또한 정제할 수 있다. 마그네슘 석시네이트 용액이 용해된 불순물들을 포함하는 경우, 침전은 통상적으로, 이러한 불순물들로부터 석신산을 분리시킨다.
- [0031] 본 명세서에서 사용되는 용어 "침전시키고자 하는 용액"은 침전에 적용시키고자 하는 용액을 지칭한다. 통상적으로, 이 용어는 산성화 후에(임의로, 이 용액을 농축 단계 및/또는 여분의 $MgCl_2$ 첨가 단계에 적용시킨 후에) 수득된, 석신산과 $MgCl_2$ 를 포함하는 용액을 지칭한다. 그러나, 제2 또는 추가의 침전 단계의 경우, 용어 "침전시키고자 하는 용액"은 최종의/최근의 침전 단계 후에(임의로, 이 용액을 농축 단계 및/또는 여분의 $MgCl_2$ 첨가 단계에 적용시킨 후에) 수득된 $MgCl_2$ 용액을 지칭한다. 이러한 $MgCl_2$ 용액들은 여전히 석신산을 포함할 수 있고, 이것은 제2 또는 추가의 침전 단계에 적용시킴으로써 수득할 수 있다.
- [0032] 석신산은 20℃에서 6.75g/100g(물)의 용해도를 갖는다. 석신산은 $MgCl_2$ 의 용해도보다 훨씬 더 낮은 용해도를 갖기 때문에, $MgCl_2$ 는 침전 단계에서 상기 용액으로부터 석신산과 함께 침전되지 않을 것이다.
- [0033] 본 발명의 방법에서 제공되는 마그네슘 석시네이트는 발효 공정에서 수득될 수 있다.
- [0034] 마그네슘 석시네이트는 고체(예를 들어, 결정질) 형태로 제공될 수 있다. 또는, 마그네슘 석시네이트는 용해된 형태, 예를 들어, 용액 또는 현탁액의 일부일 수 있다. 용해된 마그네슘 석시네이트를 포함하는 이러한 용액 또는 현탁액은 수성일 수 있으며, 특히 발효 공정에서 수득될 수 있다. 이러한 현탁액의 일례는, 예를 들어, 발효 브로스(fermentation broth)와 같은, 용해된 마그네슘 석시네이트 및 불용성 바이오매스를 포함하는 현탁액일 수 있다. 마그네슘 석시네이트가 용해된 형태로 제공되는 경우, 마그네슘 석시네이트 용액 또는 현탁액은 당해 용액 또는 현탁액 1ℓ 당 1 내지 700g, 바람직하게는 100 내지 600g, 더욱 바람직하게는 200 내지 500g의 마그네슘 석시네이트의 농도를 가질 수 있다. 1ℓ 당 500g 이하의 마그네슘 석시네이트의 농도는 일반적으로 마그네슘 석시네이트의 결정화를 초래하지 않을 것이다.
- [0035] 마그네슘 석시네이트가 용액 또는 현탁액으로서 제공되는 경우, 산성화시킬 때, 석신산의 침전이 발생할 수 있는 마그네슘 석시네이트 농도는 HCl 농도에 의존한다. 예를 들어, 석시네이트를 산성화시키기 위해 높은 HCl 농도, 예를 들어, 20 내지 30중량%를 갖는 HCl 용액을 사용하는 경우, 비교적 낮은 석시네이트 농도, 예를 들어, 약 1 내지 10중량% 석시네이트 농도에서 석신산의 침전이 발생할 수 있다. 그러나, 더 낮은 HCl 농도(예를 들어, 10 내지 20중량%)를 사용하는 경우, 침전을 발생시키기 위해 더 높은 석시네이트 농도(예를 들어, 10 내지 50중량%)가 요구될 수 있다. 실무적인 이유로, 마그네슘 석시네이트 용액 중의 마그네슘 석시네이트 농도의 상한치는, 상기 용액의 총 중량을 기준으로 하여 20중량%일 수 있다. 20중량%를 초과하는 농도는, 완전히 용해된 형태의 마그네슘 석시네이트를 갖기 위해, 적어도 75℃의 온도를 갖는 용액을 요구한다. 그러나, 이러한 높은 온도는 HCl의 존재로 인한 부식 감수성 측면에서 장치에 유리하지 않다.
- [0036] 산성화 및 침전 후 가능한 한 다량의 석신산을 수득하기 위해, 산성화에 도입되는 석시네이트 농도는 가능한 한 높은 것이 바람직하다. 마그네슘 석시네이트가 용액으로서 제공되는 경우, 마그네슘 석시네이트 농도의 상한치는, 마그네슘 석시네이트의 용해도와, 장치가 HCl로 인한 부식에 여전히 충분히 내성인 온도에 의해 결정된다. 석시네이트가 현탁액으로서 제공되는 경우, 상기 현탁액의 교반능(stirrability)이 통상적으로 상한치를 결정한다. 석시네이트가 고체 케이크(cake)로서 제공되는 경우, 고체-액체 분리 및 이로 인한 부착하는 물이 통상적으로 상한치를 결정한다. 여분의 물의 도입이 상기 시스템을 회식시킬 것이기 때문에, 산성화 및 침전 후의 높은 석신산 수율을 유지하기 위해, HCl 농도는 경제적으로 실현 가능한 만큼 높은 것이 바람직하다. 석시네이트 및 HCl의 상기 언급된 유입 농도들의 조합은 유리하게는, 침전 단계 동안 $MgCl_2$ 가 여전히 용해되어 있으면서 가능한 한 다량의 석신산이 침전되는 상황을 초래해야 한다. 당업자는 목적하는 결과를 수득하기 위해 상기 2가지의 농도들을 변화시킬 수 있을 것이다. 예를 들어, 40 내지 75℃에서 15 내지 25중량%의 HCl 및 20 내지 50중량%의 마그네슘 석시네이트 농도 조합을 사용한 경우 우수한 결과가 수득되었다.
- [0037] 충분히 높은 마그네슘 석시네이트 농도를 갖지 않는 마그네슘 석시네이트 용액 또는 현탁액이 발효 공정으로부터 수득되는 경우, 상기 용액은, 예를 들어 증발에 의해 농축될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 바람직한 양태에서는, (먼저 발효를 수행한 다음에 염기를 첨가하여 마그네슘 석시네이트를 형성하는

것과는 달리) 마그네슘 석시네이트를 직접 생성하기 위해 중화에 마그네슘계 염기를 사용하는 발효에서 마그네슘 석시네이트를 수득하여, 상기 공정을 가능한 한 간단하게 유지하며 추가 공정 단계들의 사용을 방지한다. 본 발명의 방법은 바람직하게는 25 내지 60℃에서의 마그네슘 석시네이트 발효를 추가로 포함하는데, 여기서, 발효에서 염기를 첨가할 때 수득되는 석시네이트 용액은 1 내지 30중량%의 마그네슘 석시네이트를 포함하여, 발효 생성물로서의 마그네슘 석시네이트가 직접 침전되지 않는다. 발효 과정에서 발효 브로스 중에 마그네슘 석시네이트를 직접 침전시키기 위해, 예를 들어, 40중량% 초과 또는 심지어 50중량% 초과 마그네슘 석시네이트 농도와 같은 다소 극한의 발효 조건들을 요구하는데, 이것은 미생물, 발효 수율 및/또는 장치에 유리하지 않다. 발효 후에 발효 브로스로부터 마그네슘 석시네이트를 침전시키기 위해, 바람직하게는 별도의 침전 단계를 적용한다. 이러한 침전 단계는, 예를 들어, 상술된 바와 같은 농축 단계 또는 추가로 후술되는 바와 같은 냉각 침전이다. 이어서, 이에 따라 수득된 침전물을 물에 용해시켜 마그네슘 석시네이트 수용액 또는 수성 현탁액을 형성할 수 있다.

[0039] 본 발명의 방법은, 마그네슘 석시네이트를 HCl로 산성화시켜, 석신산과 $MgCl_2$ 를 포함하는 용액을 수득하는 산성화 단계를 추가로 포함한다. 본 발명자들은, HCl이 H_2SO_4 와 같은 다른 산들에 비해 산성화제로서 더 바람직함을 밝혀내었다. 우선, HCl의 사용은 상술된 유리한 염석 효과와 같은 효율적인 침전을 제공한다. 특히, $MgCl_2$ 의 존재는 석신산의 용해도를 감소시키는데, 이것은 상기 산의 더 효율적인 침전을 유도한다. 또한, 마그네슘 석시네이트와 HCl의 반응에 의해, 특히 $MgSO_4$ 를 포함하는 다른 마그네슘 염들에 비해 그리고 또한 석신산 자체에 비해 비교적 높은 용해도를 갖는 염($MgCl_2$)이 생성된다. 산성화에 의해 수득되는 높은 용해도의 염이 바람직한데, 그 이유는, 침전 단계에서 가능한 한 적은 양의 염이 침전되어야 하기 때문이다. 따라서, 침전시키고자 하는 용액 중의 석신산의 최대 농도는, 부분적으로는, 산성화 단계에서 수득되는 염의 용해도에 의해 결정된다. 따라서, 상기 염이 높은 용해도를 갖는 경우, 상기 염의 침전 없이 높은 석신산 농도를 수득할 수 있는데, 이것은 석신산의 효율적인 침전을 초래한다.

[0040] 산성화는 통상적으로 과량의 HCl을 사용하여 수행한다. 상기 과량은, 침전 후에 수득되는 $MgCl_2$ 용액이 높은 산성(이것은 이러한 용액의 추가 가공의 관점에서 바람직하지 않을 수 있다)이 아니도록, 소량인 것이 바람직하다. 예를 들어, 사용되는 과량의 HCl은, 침전 후에 수득되는 $MgCl_2$ 용액이 1 이상의 pH, 예를 들어 약 1.5의 pH를 갖도록 하는 양일 수 있다. 당업자는 반응 화학량론을 근거로 하여 이러한 pH 1 이상을 위한 최대의 허용되는 과량을 산출하는 방법을 알고 있다. 충분히 완전한 산성화를 수득하기 위해, 수득되는 $MgCl_2$ 용액은 바람직하게는 4 미만, 더욱 바람직하게는 3 미만의 pH를 갖는다.

[0041] HCl 산성화는 마그네슘 석시네이트를 HCl에 접촉시킴으로써, 예를 들어, 마그네슘 석시네이트(고체 형태, 용액 또는 현탁액)를 HCl 수용액과 접촉시킴으로써, 또는 마그네슘 석시네이트 용액 또는 현탁액을 HCl 기체에 접촉시킴으로써 수행할 수 있다.

[0042] 산성화 단계에서 HCl 용액을 사용하는 경우, 이것은 바람직하게는 적어도 5중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 10중량%, 특히 더 바람직하게는 적어도 20중량%의 HCl을 포함한다. 이러한 농도는 마그네슘 석시네이트를 산성화 시키기에 충분하다. 높은 HCl 농도는 상기 언급된 염석 효과 때문에 바람직할 수 있다. HCl 및 HCl/ H_2O 공비 혼합물의 낮은 비점으로 인해, HCl 용액 중의 HCl 농도는, 특히 대기압에서 HCl 용액을 사용하는 경우, 통상적으로 40%를 초과하지 않을 것이다. 바람직하게는, HCl 농도는, HCl 용액의 총 중량을 기준으로 하여 15 내지 25중량% HCl의 농도로 사용된다. 그럼에도, 100% 이하의 HCl 농도도 사용될 수 있으며, 이 경우 HCl 용액은 통상적으로는 증가된 압력(예를 들어, 대기압 초과 압력)하에 그리고 임의로 낮은 온도(예를 들어, 20℃ 미만)에서 사용된다.

[0043] HCl 기체를 사용하는 경우, HCl 기체를 석시네이트 용액 또는 현탁액에 접촉시킴으로써 접촉을 수행할 수 있다. 특히, HCl 기체를 용액 또는 현탁액을 통해 취입(blowing)할 수 있다. HCl 기체를 사용하는 경우, HCl은, 예를 들어 후술되는 바와 같은 열 분해 단계로부터 유래될 수 있다.

[0044] 바람직하게는, 산성화는 75℃ 이하의 온도에서 수행된다. 이보다 더 높은 온도에서는, 장치를 혹독한 조건들에 적응시키는 것이 비경제적이게 된다. 물의 빙점을 고려할 때, 산성화는 통상적으로 0℃ 초과 온도에서 수행된다. 냉각기의 사용을 방지하기 위해 20℃ 초과 온도가 바람직할 수 있다. 40℃ 이상, 또는 심지어 60℃ 이상의 온도가 특히 더 바람직한데, 그 이유는, 이들 더 높은 온도에서는 더 많은 마그네슘 석시네이트가 용해될 수 있기 때문이다. 마그네슘 석시네이트 용액 또는 현탁액의 온도는 통상적으로 산성화가 수행되는 온도

의해 결정되고 이와 일치한다.

- [0045] 본 발명의 방법은, HCl에 의한 산성화 후에 수득되는 용액을 농축시키는 농축 단계를 포함할 수 있다. 상기 용액 중의 석신산의 더 높은 농도는 석신산 침전의 효율을 증가시킬 것이다. 상기 농축 단계는 증발에 의해 수행될 수 있다. 상기 농축 단계에서, 상기 용액 중에 존재하는 물의 총량의 10 내지 90%가 제거될 수 있다. 그러나, 농축 결과로서 바람직하게 $MgCl_2$ 는 침전되지 않는다. 따라서, 산성화 후에 수득되는 용액은 바람직하게는 $MgCl_2$ 의 포화점 이하인 $MgCl_2$ 농도로 농축된다.
- [0046] 본 발명의 방법은 산성화 단계에서 수득된 용액으로부터, 또는, 존재하는 경우, 상기 언급된 농축 단계에서 수득된 용액으로부터 석신산을 침전시킴을 추가로 포함한다. 이 단계는 (제1) 침전 단계로 지칭될 수 있다. 침전은 반응성 침전(reactive precipitation)과 같은 당업계에 공지된 임의의 침전 방법에 의해, 또는 침전시키고자 하는 용액을 냉각, 농축, 증발시킴으로써, 또는 침전시키고자 하는 용액에 반응매(antisolvent)를 첨가함으로써 수행할 수 있다.
- [0047] 침전은 바람직하게는 마그네슘 석시네이트를 HCl로 산성화시킴으로써 확립된다. 이러한 유형의 침전은 반응성 침전으로 지칭될 수 있다. 반응성 침전에서, 침전은 산성화 과정에서 발생한다. 결과적으로, 마그네슘 석시네이트의 산성화 및 이렇게 하여 수득된 석신산의 침전은 하나의 단계로서 수행된다. 따라서, 본 발명의 방법은, 임의로 발효 공정에서 수득된 마그네슘 석시네이트를 제공하는 단계(상술된 바와 같음), 및 상기 마그네슘 석시네이트를 HCl(예를 들어, HCl 수용액)로 산성화시켜 석신산 침전물 및 $MgCl_2$ 용액을 수득하는 단계를 포함할 것이다. 따라서, 상기 침전 단계는 실제로 $MgCl_2$ 용액 중에 존재하는 석신산 침전물을 갖는 현탁액을 초래한다는 것에 주목해야 한다.
- [0048] 반응성 침전은, 석신산의 즉각적인 침전이 발생할 수 있도록 산성화 단계에서의 조건들을 선택함으로써 수행될 수 있다. 당업자는 이러한 조건들을 확립하는 방법을 알고 있을 것이다. 특히, 마그네슘 석시네이트 농도는, HCl에 의한 산성화가 석신산의 포화점을 초과하는 석신산 농도를 유도하도록 선택할 수 있다.
- [0049] 또한 상기 침전 단계는 침전시키고자 하는 용액, 예를 들어, 산성화 단계에서 형성된 용액, 또는, 존재하는 경우, 농축 단계에서 수득된 용액을 냉각시킴으로써 수행할 수 있다. 이러한 유형의 침전은 냉각 침전으로 지칭될 수 있다. 냉각 단계는, 침전시키고자 하는 용액을 실질적으로 모든 $MgCl_2$ 및 석신산이 용해되는 온도로 우선 가열하는 것을 요구할 수 있다. 침전시키고자 하는 용액은, 상기 용액 중의 석신산의 핵생성(nucleation) 온도를 초과하는 온도로부터, 상기 용액 중의 석신산의 핵생성 온도 미만의 온도까지 냉각시킬 수 있다. 상기 핵생성 온도는 고체, 특히 침전물이 형성되는 최고 온도이다. 이 온도는 특히, $MgCl_2$ 의 농도, 석신산 및 다른 성분들의 존재에 의존한다. 따라서, 상기 핵생성 온도에 대한 단일 온도값을 제공하는 것은 가능하지 않다. 그러나, 일반적으로, 침전시키고자 하는 용액은, 적어도 35°C의 온도로부터 30°C 미만의 온도로, 바람직하게는 적어도 40°C로부터 25°C 미만의 온도로 냉각된다. 더 높은 온도차는, 석신산 침전물의 수율의 증가를 가능하게 한다. 냉각 침전의 경우, 냉각 이전의 석신산 농도는 바람직하게는 경제적으로 실현 가능한 만큼 용해도에 가깝다. 석신산 농도는 석신산의 포화점과 동일하거나 이보다 5g/L까지, 바람직하게는 10g/L까지 더 낮을 수 있다.
- [0050] 또한, 침전은, 석신산과 $MgCl_2$ 를 포함하는 용액을, 바람직하게는 증발에 의해 농축시킴으로써 확립될 수 있다. 석신산과 $MgCl_2$ 를 포함하는 용액의 용매 부분의 증발은 더 높은 농도의 석신산 및 더 강력한 염석 효과를 초래할 것이고, 이것은 침전을 증진시킨다.
- [0051] 또한, 침전은 침전시키고자 하는 용액에 반응매를 첨가함으로써 확립될 수 있다. 반응매의 예는 알코올, 에테르 및 케톤이다.
- [0052] 바람직하게는, 침전 후에 수득된 $MgCl_2$ 용액을 제2 및/또는 추가의 침전 단계에 적용시켜, 추가의 석신산 침전물 및 제2 및/또는 추가의 $MgCl_2$ 용액을 형성할 수 있다. 상기 제2 또는 추가의 침전 단계는 선행하는 침전 단계에서 수득된 $MgCl_2$ 용액 중에 잔존하는 석신산의 적어도 일부를 회수하기 위해 수행할 수 있다. 이 경우, 본 발명의 이러한 선행하는 침전 단계는 제1 침전 단계로 지칭될 수 있다. 당해 방법의 제1 침전에서 수득된 $MgCl_2$ 용액은 여전히 소량의 석신산을 포함할 수 있다. 이 석신산의 적어도 일부를 회수하기 위해, 제2 침전 단계를 수행할 수 있다. 이러한 제2 침전 단계는, 침전 단계 이전에 수행되는 농축 단계 및/또는 $MgCl_2$ 첨가를

포함하여, 상기 제1 침전 단계와 유사한 조건하에서 수행할 수 있다.

- [0053] 따라서, 바람직한 양태에서, 본 발명의 방법은 반응성 침전 단계인 제1 침전 반응을 포함하고, 이후 이 단계에서 수득된 $MgCl_2$ 용액을 냉각 및/또는 증발 단계에 적용시킨다. 상기 냉각 및/또는 증발 단계는 추가 침전 단계들이며, 여기서, 추가의 석신산이 침전되고, 이에 따라 석신산 손실 및 공정 수율이 개선된다.
- [0054] 임의의 침전 단계 이전에, 침전시키고자 하는 용액에 또는 HCl 용액에 염화마그네슘을 첨가할 수 있다. 상기 침전시키고자 하는 용액은 (예를 들어, 반응성 침전의 경우) 산성화에서 마그네슘 석시네이트를 포함하는 용액 또는 (산성화 단계에서 수득된 바와 같은) 석신산 및 염화마그네슘을 포함하는 용액일 수 있다. 이러한 첨가된 염화마그네슘은 염석 효과를 증가시킬 수 있고, 이에 의해 석신산의 침전을 증진시킬 수 있다.
- [0055] 본 발명의 방법에서 추가의 중요한 단계는,
- [0056] - 상기 $MgCl_2$ 용액을 적어도 300℃의 온도에서 열 분해 단계에 적용시켜, $MgCl_2$ 를 MgO 및 HCl로 분해시키는 단계
- [0057] 를 포함한다.
- [0058] 바람직하게는, 본 발명의 방법은,
- [0059] - 상기 열 분해 단계에서 형성된 HCl을 물에 용해시켜 HCl 용액을 수득하는 단계; 및
- [0060] - 상기 MgO를 물에 접촉시켜 $Mg(OH)_2$ 를 수득하는 단계
- [0061] 를 추가로 포함한다.
- [0062] 상술한 바와 같이, 이들 추가 단계의 이점은 염 폐기물을 전혀 또는 실질적으로 전혀 갖지 않는 방법을 수득할 수 있다는 것이다.
- [0063] 본 발명에서 사용되는 열 분해는 $MgCl_2$ 용액을 고온 기체 스트림과 접촉하도록 분무시킴으로써 수행할 수 있다. 상기 고온 기체의 온도는, 후술되는 바와 같은, 열 분해가 수행되는 온도와 동일하다.
- [0064] 발효 공정으로부터의 마그네슘 석시네이트의 산/염 분리에서의 열 분해의 조합은, 본 출원인이 알고 있는 바로는 선행 기술에서 기술되지 않았다. 본 발명자들은 (예를 들어, 약 800℃ 이상에서 분해되기 시작하는 $CaCl_2$ 와는 달리) $MgCl_2$ 는 비교적 낮은 온도에서 열가수분해(pyrohydrolysis)에 의해 열 분해될 수 있다는 것을 인지하였다. 이것은, 형성된 MgO가 여전히 충분히 높은 반응성을 가져서, 예를 들어 발효에서 효율적으로 사용될 수 있을 것이기 때문에 유리하다.
- [0065] 열 분해를 수행하기에 적합한 장치들은 당업계에 공지되어 있다. 열 분해는 로스터(roaster), 예를 들어 스프레이 로스터(spray roaster) 또는 유동층 로스터를 사용하여 수행할 수 있다. 이러한 장치들은, 예를 들어 에스엠에스 지마그(SMS Siemag)에서 수득할 수 있다. 스프레이 로스터의 사용이 바람직하다. 스프레이 로스터는 (유동층 로스터에 비해서도) 낮은 에너지 비용을 갖는데, 그 이유는, 이것이 (후술되는 바와 같이) 비교적 낮은 온도들을 필요로 하기 때문이다. 스프레이 로스터는, 발효에서 중화제로서 사용하기에 매우 적합한 반응성 MgO 입자들을 생성하는 것으로 추가로 밝혀졌다.
- [0066] 바람직하게는, 열 분해는 적어도 300℃의 온도(이것은 $MgCl_2$ 가 분해되는 최저 온도이다)에서 수행한다. 바람직하게는, 열 분해는 적어도 350℃, 예를 들어 350 내지 450℃의 온도에서 수행한다. 에너지 비용으로 인해, 상기 온도는 바람직하게는 1000℃ 미만, 더욱 바람직하게는 800℃ 미만이다. 예를 들어, 열 분해가 수행되는 온도는 350 내지 600℃ 또는 300 내지 400℃일 수 있다. 추가로, 열 분해 단계를 위해 지나치게 높은 온도를 사용하는 것은 바람직하지 않은데, 그 이유는, 이것은, 형성된 MgO의 반응성을 감소시켜, 발효에서 중화제로서 사용하기에 덜 적합하게 되기 때문이다.
- [0067] 본 발명의 방법에서 적용되는 바와 같은 열 분해는 바람직하게는 0.1 내지 10bar의 압력에서 수행한다. 승압의 사용은 바람직하지 않을 수 있는데, 그 이유는, 농축될 수 없는 HCl로 인한 부식의 위험이 증가하기 때문이다. 가장 바람직하게는, 열 분해는, 특히 로스터를 사용하는 경우, 불필요한 에너지 비용 및 고가의 고압 장치의 필요성을 방지하기 위해 대기압에서 수행한다.
- [0068] 산화마그네슘(MgO)은 열 분해 생성물들 중의 하나이며, 통상적으로 분말 형태로 수득된다. (예를 들어, MgO를

물로 켄칭시킴으로써) 산화마그네슘을 바람직하게는 물로 수화시켜, 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$) 현탁액을 형성한다. 이러한 수산화마그네슘 현탁액은 바람직하게는 발효 공정에 사용하기 위해 재순환된다. 예를 들어, $Mg(OH)_2$ 는 발효 공정에서 중화제로서 사용될 수 있다. 이 경우, $Mg(OH)_2$ 를 우선 물로 세척하여 염화물 이온들을 통상적으로 1000ppm 미만의 함량까지 제거할 수 있다. 염화물 이온들의 존재는 바람직하지 않은데, 그 이유는, 이들이 발효 용기에 첨가될 때 부식 문제들을 일으킬 수 있기 때문이다. $Mg(OH)_2$ 는 낮은 수용해도를 갖기 때문에, 이러한 세척 단계는 통상적으로 상당량의 $Mg(OH)_2$ 의 손실을 초래하지 않을 것이다. 또는, $Mg(OH)_2$ 를 우선 탄산마그네슘($MgCO_3$)으로 전환시킨 다음, 이것을 발효 공정에서 중화제로서 사용한다. 이들 2개의 단계의 조합을 적용할 수도 있는데, 여기서, $Mg(OH)_2$ 의 일부는 세척하여 재사용하고, 제2 부분은 $MgCO_3$ 으로 전환시킨 다음 상기 공정에서 재사용한다. 심지어 MgO 의 일부를 발효에 직접 사용할 수 있다.

[0069] 열 분해 단계에서 수득된 HCl 을 물에 용해시켜 HCl 수용액을 형성할 수 있다. 바람직하게는, 열 분해 단계에서 수득된 HCl 은, 이를 예를 들어 HCl 기체로서 또는 HCl 수용액으로서 본 발명의 방법의 산성화 단계에 사용함으로써 재순환된다.

[0070] 앞서 언급한 바와 같이, 본 발명의 방법에서 제공되는 마그네슘 석시네이트는 발효 공정에서 수득될 수 있다. 이러한 발효 공정에서는, 탄수화물 공급원을 통상적으로 미생물을 사용하여 발효시켜 석신산을 형성한다. 이어서, 발효 과정에서 마그네슘 염기를 중화제로서 첨가하여 석신산의 마그네슘 염을 제공한다. 적합한 마그네슘 염기의 예는 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 탄산마그네슘($MgCO_3$) 및 중탄산마그네슘($Mg(HCO_3)_2$)이다. $Mg(OH)_2$ 를 염기로서 사용하는 것의 이점은, 당해 화합물이 본 발명의 방법에 의해 제공될 수 있다는 것이다. $MgCO_3$ 의 사용도 바람직할 수 있으며, 이것은 본 발명의 방법에서 수득된 $Mg(OH)_2$ 를 켄칭시킴으로써 용이하게 수득될 수 있다. 또한, 수산화물 및 탄산염은 본 발명의 방법의 염석 효과에 부정적인 영향을 주지 않을 것으로 예상되기 때문에, $MgCO_3$ 또는 $Mg(OH)_2$ 의 사용이 바람직하다(중화 후에 잔류하는 임의의 탄산염은 기체상 CO_2 로서 용액으로부터 방출될 수 있다).

[0071] 하나의 양태에서, 발효 공정은 정제 단계를 포함할 수 있는데, 여기서, 발효 과정에서 수득된 마그네슘 석시네이트를 발효 브로스로부터 결정화시킨 다음, 이것을 후속적으로 물에 용해시켜, 통상적으로 발효 브로스보다 더 높은 농도의 석시네이트를 갖는 수용액을 형성할 수 있다. 이러한 정제 단계는, 마그네슘 석시네이트의 농도가 더 높기 때문에 제1 침전 단계에서 더 높은 수율이 수득될 수 있다는 이점을 가질 수 있다.

[0072] 그러나, 상술한 바와 같이, 마그네슘 석시네이트는 바람직하게는 마그네슘 염기를 중화제로서 첨가하는 경우 용해된 형태로 잔존한다. 이것은, 마그네슘 석시네이트가 펄핑 가능하고 산성화 단계에 직접 사용될 수 있다는 이점을 갖는다. 또한, 마그네슘 석시네이트가 용해된 형태인 경우 산성화 단계는 제어하기가 용이하다. 특히, 마그네슘 염기를 첨가한 후에 수득되는 마그네슘 석시네이트 용액 또는 현탁액 중에 존재하는 마그네슘 석시네이트는 용해된 형태의 마그네슘 석시네이트를 적어도 95중량%, 바람직하게는 적어도 99중량% 포함한다. 소량의 고형분(10중량% 이하)은 아직은 상술된 부정적 효과를 초래하지 않을 수 있다.

[0073] 결정화는 농축 단계, 예를 들어 물 증발 단계, 냉각 단계, 씨딩(seeding) 단계, 분리 단계, 세척 단계 및 재결정화 단계 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 농축은 별도의 단계로서 또는 결정화와 함께(예를 들어, 증발-결정화) 수행될 수 있다.

[0074] 본 발명을 하기 실시예에 의해 추가로 예시한다.

도면의 간단한 설명

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0075] 실시예 1: 마그네슘 석시네이트 제조

[0076] 수산화마그네슘(99g)을 실온에서 물 888g 중의 석신산 200g의 용액에 첨가하고, (육안 관찰에 의해) 완전히 용해될 때까지 가열하였다.

[0077] 실시예 2: 석신산의 제조

- [0078] 실시예 1에서 제조된 마그네슘 석시네이트 용액에 HCl 수용액(37중량%) 333g을 첨가하였다. 이렇게 하여 수득된 혼합물의 온도는 초기에 62℃였다. 상기 혼합물을 20℃로 냉각시켜 침전물이 형성되었다. 냉각 과정에서, 62℃, 52℃, 40℃, 31℃ 및 20℃에서 상기 용액에서 그리고 혼합물의 침전물에서 샘플들을 채취하였다. 상기 샘플들의 조성 및 형성된 침전물의 총량을 측정하였다.
- [0079] 상기 샘플들은 상기 용액으로부터만 채취되었다(샘플링을 위해, 교반기를 수초간 중지시키고, 결정 침강 후, 상등액으로부터 샘플을 채취하였다). 용액 중의 마그네슘 및 석신산을 분석하고 g/g(물)로서 표시하였다. 생성된 결정의 양은, 초기의 석신산의 질량과, 여전히 용해되어 있는 석신산의 질량 사이의 차이로서 산출하였다.
- [0080] 상기 결과가 표 1에 기재되어 있다.

표 1

온도 (°C)	용액 중의 석신산 농도 (중량%)	용액 중의 Mg 농도 (중량%)	형성된 석신산의 양 (g)
62	13,13	2,71	0
52	8,20	1,82	82
40	5,00	3,15	130
31	3,40	3,20	153
20	2,10	3,19	171

- [0081]
- [0082] 또한, 냉각 단계 중에 형성된 침전물 182g 중의 석신산의 양을 측정하였는데, 이것은 172g에 상응하는 94.4중량%였다. 상기 침전물의 나머지는 주로 물(4.4중량%) 및 염화마그네슘으로 구성되었다. 이들 발견은 85%를 초과하는 석신산의 총 회수율에 상응한다.
- [0083] 당해 실시예는, 침전 과정에서 실질적으로 모든 마그네슘 이온들은 여전히 용해되어 있는 반면, 대부분의 석신산은 침전된다는 것을 나타낸다. HCl에 의한 산성화 및 후속의 결정화는 마그네슘 석시네이트 용액으로부터의 석신산의 매우 효율적인 분리를 초래한다는 결론을 내릴 수 있다.
- [0084] 실시예 3: 농축 후의 침전
- [0085] 실시예 1에서 제조된 마그네슘 석시네이트 용액에 HCl 수용액(37중량%)을 첨가하여, 2.1중량% 석신산 및 12.6중량% MgCl₂(물 100g당 14.8g의 MgCl₂ 농도에 상응함)를 포함하는 용액 500g을 수득하였다. 이어서, 상기 용액을 수 증발에 의해 농축시켜, 5.3중량% 석신산 및 31.7중량% 염화마그네슘(물 100g당 50.2g의 MgCl₂ 농도에 상응하며, 이것은 20℃에서 55g/100g(물)인 물 중 MgCl₂의 포화점에 가깝다)을 포함하는 용액 199g을 수득하였다. 상기 용액의 초기 및 최종 값들이 표 2에 요약되어 있다.

표 2

	질량 (g)	농도(중량%)		물에 대한 MgCl ₂ 비 (질량 기준) g/100 gH ₂ O
		MgCl ₂	석신산	
초기	500	12,6	2,1	14,8
최종	199	31,7	5,3	50,2

- [0086]
- [0087] 이어서, 상기 용액을 115℃로부터 20℃로 냉각시켰다. 82℃에서 침전이 시작되었고 20℃까지 계속되었다. 표준 중력 필터를 사용하는 여과에 의해 침전물을 상기 용액으로부터 분리하였다. 상기 침전물 및 상기 용액의 조성이 표 3에 기재되어 있다.

표 3

	석신산 함량(%)	Cl ⁻ (중량%)	Mg ⁺² (중량%)	물 (중량%)
용액	0.22	25.0	6.6	--

[0088]

[0089]

상기 여액 중에 존재하는 석신산을 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 사용하여 측정한 바, 0.22중량%였다. 상기 여액에 존재하지 않는 모든 석신산이 상기 침전물 중에 존재한다고 가정하면, 0.22중량%의 값은, 90%를 초과하는, 상기 침전물 중의 석신산 수율에 상응한다.