



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107835798 B

(45) 授权公告日 2021.11.23

(21) 申请号 201680041175.4

T·德基奇夫科维奇 A·D·孔

(22) 申请日 2016.07.14

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(65) 同一申请的已公布的文献号

11247

申请公布号 CN 107835798 A

代理人 王丹丹 刘金辉

(43) 申请公布日 2018.03.23

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C07C 51/02 (2006.01)

15176659.9 2015.07.14 EP

C07C 51/43 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07C 51/47 (2006.01)

2018.01.12

C01B 9/02 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C01B 7/03 (2006.01)

PCT/EP2016/066806 2016.07.14

C01F 5/10 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C01F 5/30 (2006.01)

W02017/009433 EN 2017.01.19

C12P 7/46 (2006.01)

(73) 专利权人 普拉克生化公司

(56) 对比文件

地址 荷兰霍林赫姆

WO 2013025105 A1, 2013.02.21

(72) 发明人 J·范布鲁盖尔 P·P·扬森

WO 2008010373 A1, 2008.01.24

J·M·维达尔兰西斯

CN 1887843 A, 2007.01.03

审查员 安艳妮

权利要求书2页 说明书6页 附图2页

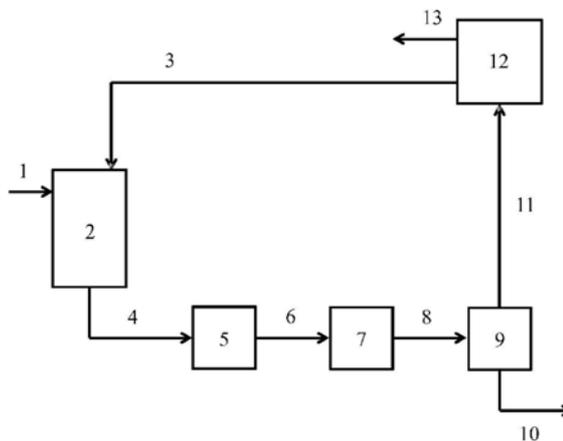
(54) 发明名称

制造琥珀酸的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备琥珀酸的方法,其包括如下步骤:-将琥珀酸镁水溶液供往酸化步骤,其中通过添加氯化氢将琥珀酸镁溶液酸化,由此获得包含琥珀酸和氯化镁的水溶液;-使源自酸化步骤的包含琥珀酸和氯化镁的水溶液经受活性炭处理步骤,-在沉淀步骤中从来自活性炭处理步骤的包含琥珀酸和氯化镁的水性混合物中沉淀琥珀酸以形成固体琥珀酸和氯化镁溶液,-将固体琥珀酸与氯化镁溶液分离,-使氯化镁溶液经受在至少300°C的温度下的热分解,由此将氯化镁分解成氧化镁和氯化氢,和-将在热分解步骤中生成的氯化氢再循环至酸化步骤。已经发现,根据本发明的方法产生具有比不使用活性炭处理的比较方法好的性能的琥珀酸晶体。

CN 107835798 B



1. 制备琥珀酸的方法,其包括如下步骤:

-将琥珀酸镁水溶液供往酸化步骤,其中通过添加氯化氢将琥珀酸镁溶液酸化,由此获得包含琥珀酸和氯化镁的水溶液,其中酸化步骤进行到1至2的pH;

-使源自酸化步骤的包含琥珀酸和氯化镁的水溶液经受活性炭处理步骤,

-在沉淀步骤中从来自活性炭处理步骤的包含琥珀酸和氯化镁的水性混合物中沉淀琥珀酸以形成固体琥珀酸和氯化镁溶液,

-将固体琥珀酸与氯化镁溶液分离

-使氯化镁溶液经受在至少300°C的温度下的热分解,由此将氯化镁分解成氧化镁和氯化氢,和

-将在热分解步骤中生成的氯化氢再循环至酸化步骤。

2. 整合方法,其包括如下步骤:

-使碳源经受发酵步骤以形成琥珀酸,所述发酵步骤包括如下步骤:在发酵液中借助能够生产琥珀酸的微生物发酵碳源以形成琥珀酸和通过添加选自氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁和碳酸氢镁的镁碱中和至少部分琥珀酸,由此获得琥珀酸镁溶液,

-任选在生物质脱除步骤和/或浓缩步骤后将琥珀酸镁水溶液供往酸化步骤、其中通过添加氯化氢将琥珀酸镁溶液酸化,由此获得包含琥珀酸和氯化镁的水溶液,其中酸化步骤进行到1至2的pH;

-使源自酸化步骤的包含琥珀酸和氯化镁的水溶液经受活性炭处理步骤,

-在沉淀步骤中从来自活性炭处理步骤的包含琥珀酸和氯化镁的水性混合物中沉淀琥珀酸以形成固体琥珀酸和氯化镁溶液,

-将固体琥珀酸与氯化镁溶液分离

-使氯化镁溶液经受在至少300°C的温度下的热分解,由此将氯化镁分解成氧化镁和氯化氢,和

-将在热分解步骤中生成的氯化氢再循环至酸化步骤。

3. 根据权利要求1的方法,其中供往酸化步骤的琥珀酸镁溶液具有5-50重量%的琥珀酸镁浓度。

4. 根据权利要求2的方法,其中供往酸化步骤的琥珀酸镁溶液具有5-50重量%的琥珀酸镁浓度。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中供往酸化步骤的琥珀酸镁溶液具有15-40重量%的琥珀酸镁浓度。

6. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中经受活性炭处理的溶液具有至少10重量%的琥珀酸浓度。

7. 根据权利要求5的方法,其中经受活性炭处理的溶液具有至少10重量%的琥珀酸浓度。

8. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中经受活性炭处理的溶液具有至少15重量%的琥珀酸浓度。

9. 根据权利要求6的方法,其中经受活性炭处理的溶液在至少60°C的温度下琥珀酸浓度为至少18重量%。

10. 根据权利要求6的方法,其中经受活性炭处理的溶液在至少75°C的温度下琥珀酸浓

度为至少18重量%。

11. 根据权利要求6的方法,其中经受活性炭处理的溶液在至少85°C的温度下琥珀酸浓度为至少18重量%。

12. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中通过使溶液经过包含活性炭的柱,或通过将活性炭添加到溶液中并通过介质将其混合且随后将其除去来进行活性炭处理。

13. 根据权利要求12的方法,其中通过使溶液经过包含活性炭的柱,或通过将活性炭添加到溶液中并通过介质将其混合且随后通过过滤将其除去来进行活性炭处理。

14. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中活性炭处理过程中的接触时间在1分钟至24小时的范围内。

15. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中活性炭处理过程中的接触时间在10分钟至3小时的范围内。

16. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中活性炭处理过程中的接触时间在60分钟至150分钟的范围内。

17. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中活性炭处理在50-120°C的温度下进行。

18. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中供往沉淀步骤的水性混合物具有至少15重量%的琥珀酸浓度。

19. 根据权利要求17的方法,其中供往沉淀步骤的水性混合物具有15重量%至30重量%的琥珀酸浓度。

20. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中结晶过程中的温度为小于30°C。

21. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中进行活性炭处理的温度为5-150°C的范围内。

制造琥珀酸的方法

[0001] 本发明涉及制造琥珀酸,特别是结晶形式的琥珀酸的方法。

[0002] 琥珀酸,也称作丁二酸,具有许多工业用途。其用于例如食品和饮料工业。其也用作生产琥珀酸酯的原材料,琥珀酸酯可例如用作生产丁二醇的原材料,丁二醇又可用作塑料制造中的单体。

[0003] 制造琥珀酸的有吸引力的方式是通过发酵工艺,其中借助微生物将碳源发酵以形成琥珀酸。在其中发酵碳水化合物源的液体被称作发酵液或发酵介质。发酵过程中的琥珀酸形成导致发酵液的pH降低。由于pH的这种降低会破坏微生物的代谢过程,常见做法是将中和剂,即碱添加到发酵介质中以使pH保持在微生物可发挥作用的范围内。因此,产生的琥珀酸以琥珀酸盐形式存在于发酵介质中,该盐的阳离子是在发酵过程中添加的碱的阳离子。

[0004] 为了在发酵后从发酵液中回收琥珀酸,需要下游加工。在这样的加工中,需要将发酵液中的琥珀酸盐转化成琥珀酸。也需要从发酵液中分离琥珀酸(或如果尚未转化,琥珀酸盐)。由于发酵液包含许多化合物,包括显著量的生物质(如微生物)和盐(源自中和剂),回收和分离琥珀酸相当复杂。

[0005] W02013025105描述了一种制备琥珀酸的方法,所述方法包括如下步骤:特别通过发酵工艺提供琥珀酸镁,用氯化氢酸化琥珀酸镁以获得包含琥珀酸和氯化镁的溶液,浓缩包含琥珀酸和氯化镁的溶液,和从溶液中沉淀琥珀酸。可以使该氯化镁溶液经受热分解步骤以形成氯化氢和氧化镁,将氯化氢再循环至酸化步骤。

[0006] 但是,已经发现,如W02013025105中描述的方法需要进一步改进。更具体地,已经发现,从氯化镁溶液中沉淀琥珀酸有待改进。已经发现,在W02013025105的方法中,琥珀酸以难分离的针状晶体的形式沉淀。这产生难以通过过滤分离、难以洗涤的产物,且其中分离的产物的收率和纯度可以改进。

[0007] 已经发现,可以通过根据本发明的方法解决W02013025105中描述的方法的产物性能。

[0008] 相应地,本发明涉及一种制备琥珀酸的方法,其包括如下步骤:

[0009] -将琥珀酸镁水溶液供往酸化步骤,其中通过添加氯化氢将琥珀酸镁溶液酸化,由此获得包含琥珀酸和氯化镁的水溶液;

[0010] -使源自酸化步骤的包含琥珀酸和氯化镁的水溶液经受活性炭处理步骤,

[0011] -在沉淀步骤中从来自活性炭处理步骤的包含琥珀酸和氯化镁的水性混合物中沉淀琥珀酸以形成固体琥珀酸和氯化镁溶液,

[0012] -将固体琥珀酸与氯化镁溶液分离

[0013] -使氯化镁溶液经受在至少300°C的温度下的热分解,由此将氯化镁分解成氧化镁和氯化氢,和

[0014] -将在热分解步骤中生成的氯化氢再循环至酸化步骤。

[0015] 已经发现,在酸化步骤后和沉淀步骤前的特定位置提供活性炭处理步骤带来具有改进性能的沉淀过程。更特别地,已经发现,根据本发明的方法产生块状晶体而非在

W02013/025105的方法中形成的针状晶体。块状晶体更容易分离,例如通过过滤。这带来更容易的加工和改进的收率。该晶体也更容易洗涤,以产生具有更低氯含量的最终产物。该晶体也更大。

[0016] 下面更详细论述根据本发明的方法。

[0017] 也参考附图图解根据本发明的方法,但不限于此或受此限制。

[0018] 图1图解本发明的第一实施方案。

[0019] 图2显示在根据本发明的方法中获得的琥珀酸晶体。

[0020] 图3显示在非根据本发明的方法中获得的琥珀酸晶体。

[0021] 在图1中,琥珀酸镁水溶液经管线(1)供往酸化反应器(2),在此其与经管线(3)提供的HCl接触。经管线(4)取出包含琥珀酸和氯化镁的水溶液,并供往碳处理步骤(5)。从碳处理步骤(5)中取出的溶液经管线(6)供往至沉淀反应器(7)。在沉淀反应器(7)中形成固体琥珀酸的浆料,将其经管线(8)供往分离器(9)。在分离器(9)中,例如通过过滤分离固体琥珀酸产物,并经管线(10)取出。经管线(11)取出氯化镁溶液,并供往热分解步骤(12)。在热分解步骤(12)中,将氯化镁溶液分解以形成HCl气体和固体MgO。经管线(13)取出固体MgO,并且如果需要,直接或在转化成氢氧化镁或碳酸镁或碳酸氢镁后作为碱供往发酵反应器(未显示),特别是在其中通过碳源的发酵生产琥珀酸的发酵反应器。HCl直接或在溶解在水性液体中后供往酸化反应器(2)。

[0022] 本发明以将琥珀酸镁水溶液供往酸化步骤开始。

[0023] 该琥珀酸镁水溶液可源自各种料源。在一个实施方案中,该琥珀酸镁水溶液源自发酵工艺。在这样的发酵工艺中,碳源在发酵介质中借助能够生产琥珀酸的微生物发酵以形成琥珀酸,并用选自氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁和碳酸氢镁的镁碱中和至少部分琥珀酸。一旦发酵完成,通常使包含溶解的琥珀酸镁的发酵介质经受通过本领域中已知的方法除去生物质的步骤。所得琥珀酸镁溶液可作为本发明的方法中的原材料提供。发酵工艺是本领域中已知的并且在此不需要进一步阐明。

[0024] 供往酸化步骤的琥珀酸镁溶液通常具有5-50重量%的琥珀酸镁浓度。在这一范围内,较高浓度是优选的,因为这在沉淀步骤中带来改进的琥珀酸收率。另一方面,较高浓度可能导致琥珀酸镁的结晶或不受控过程。合适的琥珀酸镁浓度也取决于HCl的浓度。在实践中,15-50重量%,特别是15-40重量%的琥珀酸镁浓度可能优选。在较高浓度下,可能必须在较高温度下提供琥珀酸镁溶液以防止沉淀。该溶液因此优选在20-140°C,特别是60-120°C,更特别是80-120°C的温度下。如技术人员显而易见,在该溶液的温度为100°C以上时,该溶液应该在足够高的压力下以确保该溶液为液相。

[0025] 源自发酵工艺的琥珀酸镁溶液的浓度通常在1-17重量%的范围内,特别在5-14重量%的范围内。优选在酸化前使该琥珀酸镁溶液经受浓缩步骤,其中通过蒸发除去水,如果需要,在提高的温度和/或降低的压力下,以获得具有在所需范围内的琥珀酸镁浓度的琥珀酸镁溶液。

[0026] 在酸化步骤中,使琥珀酸镁溶液与氯化氢(HCl)接触。HCl酸化可以例如用HCl水溶液或HCl气体进行。在使用HCl溶液时,其优选具有相对较高的HCl浓度以防止将不必要的水添加到该系统中。HCl溶液因此优选包含至少5重量%,更优选至少10重量%,再更优选至少20重量%HCl。

[0027] 也有可能使用气态HCl料流。在一个实施方案中,该气态HCl料流源自氯化镁的热分解。这将在下文更详细论述。

[0028] 在酸化步骤中添加的HCl量取决于将琥珀酸镁转化成琥珀酸所必需的量。供给该方法的HCl总量与供给该方法的琥珀酸镁总量的比率优选使得HCl轻微过量。例如,所用的过量HCl可能使包含琥珀酸和氯化镁的最终水性混合物具有pH 2或更低,优选pH 1-2。

[0029] HCl的温度可在宽范围内,例如在5至130°C之间变化,也取决于HCl以气体形式还是以水溶液形式提供。较高温度可能优选,因为该酸化反应优选在较高温度下进行。此外,如果HCl源自氯化镁的热分解,如下文更详细论述,其本身具有较高温度。HCl的合适温度可以在50-120°C,特别是70-120°C的范围内。

[0030] 该酸化步骤可以视需要在单个步骤或多于一个步骤中进行。

[0031] 酸化步骤的产物是包含琥珀酸和氯化镁的水溶液。

[0032] 在根据本发明的方法中,在酸化步骤后进行碳处理步骤。由此对在酸化步骤(任选随后浓缩步骤)后获得的包含琥珀酸和氯化镁的水溶液进行碳处理,其中这种溶液优选包含至少10重量%,更优选至少15重量%的浓度的琥珀酸和至少10重量%,更优选至少15重量%的浓度的氯化镁。

[0033] 为防止干扰碳处理,要求经受碳处理的水溶液中的琥珀酸和氯化镁的浓度使得这些化合物完全溶解。这可通过琥珀酸浓度、氯化镁浓度、pH和温度的合适选择实现。以下述方式进行酸化步骤或此后的任选浓缩步骤并不违反本发明:显著量的琥珀酸(显著量优选是基于酸化和任选浓缩的包含琥珀酸和氯化镁的水溶液中的琥珀酸总量计至少10重量%的量)沉淀,此后将该沉淀晶体-直接或在首先从液体中分离后-再溶解(通过例如添加稀释剂,例如水),然后用碳处理。在这方面特别优选的是,通过控制工艺参数,如氯化镁的浓度、琥珀酸的浓度、pH和温度,以使得最多5重量%,更优选最多1重量%,再更优选最多0.1重量%的琥珀酸在进行碳处理前从酸化和任选浓缩的溶液中沉淀的方式进行酸化和此后的任选浓缩步骤,这些量仍基于酸化和任选浓缩的包含琥珀酸和氯化镁的水溶液中的琥珀酸总量计。根据本发明的方法的一个特别优选的实施方案,以几乎完全没有琥珀酸在进行碳处理前从酸化和任选浓缩的溶液中沉淀的方式进行酸化和此后的任选浓缩步骤。

[0034] 在一个实施方案中,经受碳处理的获自酸化步骤的溶液(或任选在后续浓缩步骤后由其获得的溶液)具有至少10重量%,特别是至少15重量%的琥珀酸浓度。当使用升高的温度,例如至少60°C,特别是至少75°C或甚至至少85°C时也可以使用更高浓度,例如至少18重量%。在甚至更高浓度,例如至少20重量%下,可能需要更高温,例如至少90°C或至少100°C。当在100°C以上工作时,必须在压力下工作以确保该溶液为液相。作为最高温度,可以提到180°C的值。琥珀酸浓度的上限取决于该溶液的温度、pH和氯化镁浓度。作为一般最大值,可以提到25重量%的值。选择合适的琥珀酸浓度在技术人员的范围内。

[0035] 该水性混合物的氯化镁浓度通常在10-25重量%,更特别15-25重量%的范围内,取决于之前溶液中的琥珀酸镁浓度。由于氯化镁具有相对较高的溶解度,氯化镁浓度不如琥珀酸浓度重要。

[0036] 该溶液通常具有2以下,特别是1至2的pH。

[0037] 如果需要,可以在酸化步骤后和碳处理前对包含琥珀酸和氯化镁的水溶液进行浓缩步骤,只要满足对碳处理步骤过程中琥珀酸和氯化镁的溶解度的上述要求。可以通过本

领域中已知的方法进行浓缩步骤,并通常涉及在升高的压力和/或降低的温度下除去水。

[0038] 已经发现,在该方法中的这一特定位置进行碳处理使得固体琥珀酸的性能改进,特别是改进的晶体结构。

[0039] 可以通过使酸化步骤(无论是否在进一步浓缩步骤后)的产物与活性炭接触进行碳处理。这可以通过本领域中已知的方法进行,例如通过使溶液经过包含活性炭的柱,或通过将活性炭添加到溶液中并通过介质将其混合且随后例如通过过滤或通过其它合适的方法将其除去。接触时间可在宽范围内变化。其例如在1分钟至24小时,特别是10分钟至3小时,更尤其是60分钟至150分钟的范围。

[0040] 进行碳处理的温度不重要,只要其足够高以使琥珀酸不从该溶液中沉淀。这也取决于琥珀酸浓度。该温度可以适当地在5-150°C的范围内,特别是在20-130°C的范围内,更特别在50-120°C的范围内。

[0041] 碳量可以在宽范围内变化,例如0.01至10克碳/升要处理的水溶液,更特别是0.1至2克碳/升要处理的水溶液。

[0042] 该碳处理中所用的碳是活性炭。该活性炭可以是例如具有0.2-3毫米直径的粒子形式。其也可以是粉末形式。

[0043] 活性炭是本领域中已知的。其可购得并且在此不需要进一步阐明。

[0044] 该碳处理步骤生成包含琥珀酸和氯化镁的水溶液,将其供往沉淀步骤。

[0045] 如果需要,可以在碳处理后和浓缩步骤前进行浓缩步骤,通常通过蒸发除去水。该溶液中的较高琥珀酸浓度会提高琥珀酸沉淀效率。

[0046] 在浓缩步骤的过程中可能一些琥珀酸已沉淀。这不干扰进一步沉淀步骤。应该选择在浓缩步骤中除去的水量以使氯化镁不沉淀。但是,由于氯化镁的高溶解度,这容易避免。

[0047] 供往沉淀步骤的产物因此可以是水溶液,其中琥珀酸和氯化镁处于溶解状态。其也可以是包含溶解状态的氯化镁和部分溶解状态且部分固态的琥珀酸的水性浆料。在本说明书中,术语水性混合物意在包含溶液和浆料。

[0048] 供往沉淀步骤的水性混合物优选具有至少15重量%,特别是至少18重量%,更特别至少20重量%的琥珀酸浓度。较高琥珀酸浓度是有利的,因为它们导致沉淀步骤中的较高琥珀酸收率。作为一般最大值,可以提到30重量%的值。难以获得高于30重量%的浓度。该琥珀酸浓度优选为最多25重量%。

[0049] 该水性混合物的氯化镁浓度通常在10-25重量%,更特别是15-25重量%的范围内,取决于之前溶液中的琥珀酸镁浓度。

[0050] 如上所述,该混合物通常具有2以下,特别是1至2的pH。

[0051] 在沉淀步骤中,从该溶液中沉淀琥珀酸,以形成固体形式的琥珀酸,其可与氯化镁溶液分离。

[0052] 在沉淀步骤中,通过本领域中已知的方法从该水性混合物中沉淀琥珀酸,包括降低该混合物的温度,例如通过自然冷却结晶、控制冷却结晶或快速冷却结晶,从该混合物中除去水以提高琥珀酸浓度,和添加抗溶剂。后一实施方案较不优选,因为其包括将另外的组分添加到该系统中。

[0053] 在一个实施方案中,如果该水性混合物已含有一些在沉淀步骤过程中生成的固体

形式的琥珀酸,可以有利地首先将该混合物的温度提高到使所有琥珀酸溶解存在的值,然后降低温度以引发琥珀酸的结晶。在一个实施方案中,将要从中沉淀琥珀酸的溶液从至少35°C的温度冷却到小于30°C的温度,优选从至少40°C的温度冷却到小于25°C的温度。较高温度差有可能提高琥珀酸沉淀物的收率。

[0054] 可通过本领域中已知的方法将沉淀的琥珀酸与氯化镁溶液分离。合适的方法包括过滤技术,也包括膜过滤,沉降技术、基于重力分离的技术,如滗析,和包含离心步骤的技术。也可以使用各种方法的组合,例如离心,接着滗析。

[0055] 如上所述,通过根据本发明的方法获得的晶体具有规则的块形,这使它们可通过过滤分离并且容易洗涤。此外,通过根据本发明的方法获得的晶体可以洗涤到比使用W02013/025105的方法获得的针状晶体低得多的氯化物含量。

[0056] 来自分离步骤的氯化镁溶液可以按需要加工。在一个实施方案中,如果仍有显著量的琥珀酸留在氯化镁溶液中,可以进行一个或多个进一步琥珀酸沉淀步骤,接着一个或多个进一步分离步骤。这些步骤可以通过上文论述的方式进行。

[0057] 将衍生自将固体琥珀酸与氯化镁溶液分离的步骤的氯化镁溶液供往热分解步骤。在该热分解步骤中,氯化镁在至少300°C,特别是350至600°C的温度下在水存在下分解以形成固体形式的氧化镁和气体形式的氯化氢。合适的热分解方法是本领域中已知的并且在此不需要进一步阐明。它们例如描述在W02013/025105、W02015/00956和未预公开的PCT申请PCT/EP2015/056895中。

[0058] 将在热分解步骤中生成的氯化氢再循环至酸化步骤。HCl可以以气体形式或在溶解在水中以形成HCl水溶液后提供。

[0059] 在一个实施方案中,起始琥珀酸镁水溶液源自发酵工艺。在这样的发酵工艺中,碳源在发酵介质中借助能够生产琥珀酸的微生物发酵以形成琥珀酸,同时用选自氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁和碳酸氢镁的镁碱中和至少部分琥珀酸。一旦发酵完成,通常使包含溶解的琥珀酸镁的发酵介质经受通过本领域中已知的方法除去生物质的步骤。所得琥珀酸镁溶液可作为本发明的方法中的原材料提供,无论是否在经过浓缩步骤以除去水后。

[0060] 发酵工艺是本领域中已知的并且在此不需要进一步阐明。

[0061] 除HCl外,热分解步骤还生成氧化镁。这可以按需要加工。在一个实施方案中,在热分解步骤中生成的氧化镁直接或在转化成氢氧化镁、碳酸镁或碳酸氢镁后作为中和剂供往生成琥珀酸的发酵工艺。

[0062] 在一个实施方案中,本发明涉及一种整合方法,其包括如下步骤:

[0063] -使碳源经受发酵步骤以形成琥珀酸,所述发酵步骤包括如下步骤:在发酵液中借助能够生产琥珀酸的微生物发酵碳源以形成琥珀酸和通过添加选自氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁和碳酸氢镁的镁碱中和至少部分琥珀酸,由此获得琥珀酸镁溶液,

[0064] -任选在生物质脱除步骤和/或浓缩步骤后将琥珀酸镁水溶液供往酸化步骤,其中通过添加氯化氢将琥珀酸镁溶液酸化,由此获得包含琥珀酸和氯化镁的水溶液;

[0065] -使源自酸化步骤的包含琥珀酸和氯化镁的水溶液经受活性炭处理步骤,

[0066] -在沉淀步骤中从来自活性炭处理步骤的包含琥珀酸和氯化镁的水性混合物中沉淀琥珀酸以形成固体琥珀酸和氯化镁溶液,

[0067] -将固体琥珀酸与氯化镁溶液分离

[0068] -使氯化镁溶液经受在至少300℃的温度下的热分解,由此将氯化镁分解成氧化镁和氯化氢,和

[0069] -将在热分解步骤中生成的氯化氢再循环至酸化步骤和任选地

[0070] -将氧化镁本身或在转化成氢氧化镁、碳酸镁或碳酸氢镁后作为中和剂供往发酵步骤,

[0071] 根据本发明的这一实施方案的方法的各种步骤可以如上文更详细描述进行。

[0072] 技术人员显而易见,上文在不同段落中描述的本发明的各方面可以组合,除非它们互相排斥。

[0073] 通过下列实施例和/或实施方案例示本发明和本发明的某些方面,但不限于此或受此限制。

[0074] 实施例1

[0075] 实施例1a:根据本发明的方法

[0076] 通过添加HCl,将具有22.5重量%的琥珀酸镁浓度的琥珀酸镁水溶液酸化。HCl以含HCl的气体形式提供。该HCl气体料流源自热分解步骤,其中使源自琥珀酸盐沉淀步骤的氯化镁溶液经受热分解步骤。选择HCl的量以使所得水溶液的pH为1.1。所得酸化溶液具有19重量%的琥珀酸浓度和14重量%的氯化镁浓度。该溶液具有92℃的温度。

[0077] 通过将其以每小时1个床体积的流速供往充满活性炭的柱,使该水溶液经受碳处理。

[0078] 使源自碳处理的水溶液经受沉淀步骤,其中在用磁搅拌器搅拌的同时允许该溶液冷却至室温,没有额外冷却。

[0079] 通过过滤取出沉淀的琥珀酸。图2是所得琥珀酸晶体的显微照片(放大程度50x)。

[0080] 从图2中可以看出,通过根据本发明的方法获得的晶体具有规则的盒状结构。它们容易通过过滤分离并洗涤以实现高纯度。

[0081] 实施例1b:对比方法

[0082] 重复实施例1a,只是在酸化步骤和沉淀步骤之间不进行碳处理。图3是所得琥珀酸晶体的显微照片(放大程度10x)。

[0083] 从图3中可以看出,通过对比方法获得的晶体具有极细的针状结构。这使它们难以分离和洗涤。

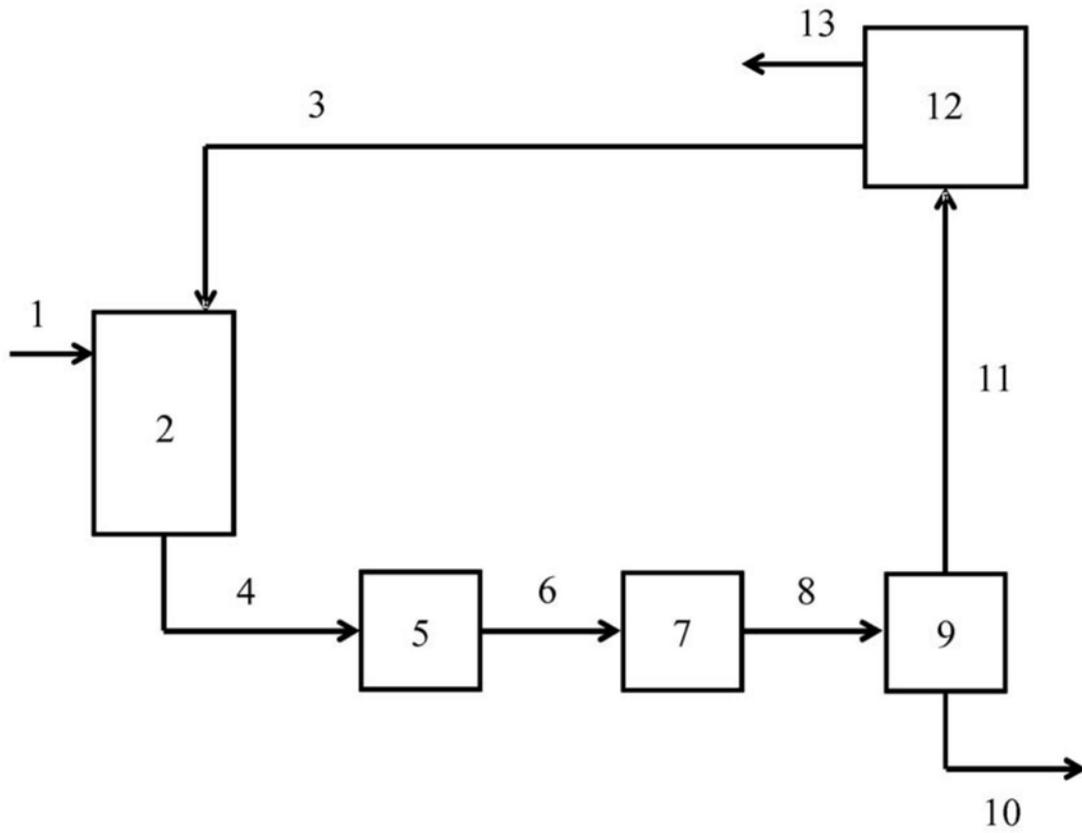


图1

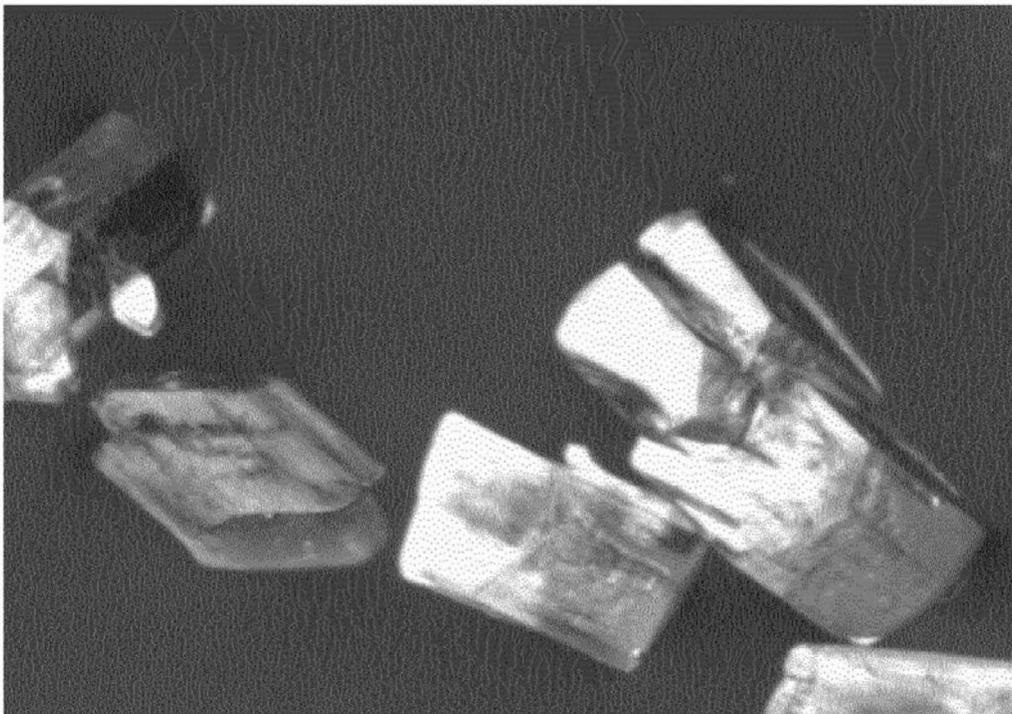


图2

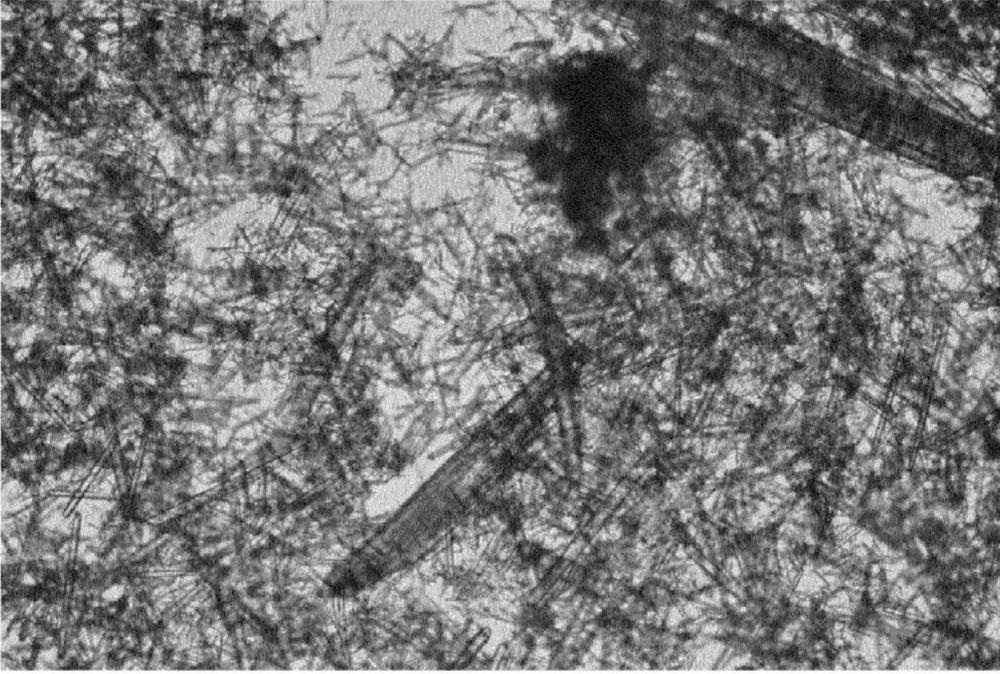


图3