



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2015/11/26
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2016/06/02
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2023/08/29
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2017/05/19
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2015/053226
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2016/083749
(30) Priorité/Priority: 2014/11/26 (FR14 61470)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07C 51/43* (2006.01),
C07C 51/47 (2006.01), *C07C 55/10* (2006.01),
C12P 7/46 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
DUFLOT, PIERRICK, FR;
LANOS, PIERRE, FR;
BOIT, BAPTISTE, FR;
DEHAY, FREDERICK, FR;
ROSSI, LAURENT, FR
(73) Propriétaire/Owner:
ROQUETTE FRERES, FR
(74) Agent: SMART & BIGGAR LP

(54) Titre : PROCEDE DE RECUPERATION DE CRISTAUX D'ACIDE SUCCINIQUE AVEC MISE EN OEUVRE DE TENSIOACTIFS AU COURS DE LA CRISTALLISATION ET CRISTAUX OBTENUS
(54) Title: METHOD FOR RECOVERING SUCCINIC ACID CRYSTALS USING SURFACTANTS DURING CRYSTALLISATION, AND RESULTING CRYSTALS

(57) Abrégé/Abstract:

L'invention a pour objet un procédé de fabrication de cristaux d'acide succinique, comprenant une double cristallisation et dans lequel on met en œuvre au moins un tensioactif au cours de la première étape de cristallisation. L'invention concerne également des cristaux d'acide succinique obtenus à partir d'un milieu de fermentation, caractérisés en ce qu'ils présentent un indice de coloration b , mesuré dans le référentiel L , a , b , inférieur ou égal à 1,00 préférentiellement inférieur ou égal à 0,90, très préférentiellement inférieur ou égal à 0,80.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
2 juin 2016 (02.06.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/083749 A1(51) Classification internationale des brevets :
C07C 51/43 (2006.01) C07C 51/02 (2006.01)
C07C 55/10 (2006.01) C07C 51/47 (2006.01)
C12P 7/46 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/053226(22) Date de dépôt international :
26 novembre 2015 (26.11.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
14 61470 26 novembre 2014 (26.11.2014) FR(71) Déposant : ROQUETTE FRERES [FR/FR]; 1 rue de la
Haute Loge, 62136 Lestrem (FR).(72) Inventeurs : DUFLOT, Pierrick; 773, rue de la Neuve
Voie, 62136 La Couture (FR). LANOS, Pierre; 3 rue des
Remparts, 59480 La Basse (FR). BOIT, Baptiste; 2 rue
de Béthune, 59253 La Gorgue (FR). DEHAY, Frédéric;
34B, rue des Monts, 62840 Laventie (FR). ROSSI,
Laurent; 35 A Boulevard Faidherbe, 62000 Arras (FR).(74) Mandataires : CABINET PLASSERAUD et al.; 31 rue
des Poissonceaux, 59044 Lille (FR).(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR RECOVERING SUCCINIC ACID CRYSTALS USING SURFACTANTS DURING CRYSTALLISATION, AND RESULTING CRYSTALS

(54) Titre : PROCEDE DE RECUPERATION DE CRISTAUX D'ACIDE SUCCINIQUE AVEC MISE EN ŒUVRE DE TENSIO-ACTIFS AU COURS DE LA CRISTALLISATION ET CRISTAUX OBTENUS

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing succinic acid crystals, comprising double crystallisation and the use of at least one surfactant during the first crystallisation step. The invention also relates to the succinic acid crystals obtained from a fermentation medium, characterised in that they have a colour index b, measured in the reference system L, a, b, that is less than or equal to 1.00, preferably less than or equal to 0.90, and, better still, less than or equal to 0.80.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de fabrication de cristaux d'acide succinique, comprenant une double cristallisation et dans lequel on met en œuvre au moins un tensioactif au cours de la première étape de cristallisation. L'invention concerne également des cristaux d'acide succinique obtenus à partir d'un milieu de fermentation, caractérisés en ce qu'ils présentent un indice de coloration b, mesuré dans le référentiel L, a, b, inférieur ou égal à 1,00 préférentiellement inférieur ou égal à 0,90, très préférentiellement inférieur ou égal à 0,80.



WO 2016/083749 A1

PROCEDE DE RECUPERATION DE CRISTAUX D'ACIDE SUCCINIQUE AVEC MISE EN ŒUVRE DE TENSIOACTIFS AU COURS DE LA CRISTALLISATION ET CRISTAUX OBTENUS

5 Domaine de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé amélioré de récupération de cristaux d'acide succinique, dont une des originalités repose sur une double cristallisation et la mise en œuvre de tensioactifs au cours de la première étape de cristallisation. De manière très
10 avantageuse, on obtient au final des cristaux avec un indice de coloration b dans le référentiel (L, a , b) inférieur ou égal à 1,00 ce qui est le gage de produits d'une excellente stabilité, susceptible d'être utilisés pour fabriquer des matériaux polymères sans altérer leur coloration.

15 Etat de l'art

L'acide succinique (ou acide butanedioïque) est un acide organique avec deux groupes carboxyles, de formule semi-développée $\text{COOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, qui trouve aujourd'hui de
20 nombreuses applications dans les domaines cosmétiques, agroalimentaires, pharmaceutiques, textiles et dans l'industrie des matériaux plastiques. A titre d'exemple pour cette dernière application, il peut être utilisé comme intermédiaire de synthèse dans la fabrication de 1,4 butanediol, de tétrahydrofurane et de gamma-butyrolactone.

Initialement, l'acide succinique était produit à synthétisé grâce à des procédés centrés sur
25 des matières premières d'origine fossile. Des alternatives à ces méthodes ont ensuite été développées, faisant intervenir des produits bio-sourcés. A ce titre, l'acide succinique peut aujourd'hui être produit à partir de matières premières renouvelables : en l'occurrence par le biais de processus de fermentation.

Divers microorganismes sont connus pour leur capacité à produire de l'acide succinique
30 selon cette voie comme *Actinobacillus succinogenes*, *Mannheimia succiniciproducens*, *Escherichia coli*, ou *Aspergillus niger* et *Saccharomyces cerevisiae*. Ceci étant, les produits de fermentation contiennent des quantités substantielles d'impuretés (débris de biomasse, sucres, acides aminés, oligoéléments, sels...) qui sont autant de précurseurs de coloration
35 susceptibles par leur présence, même à l'état de traces dans le produit final, d'influer sur la qualité de l'acide succinique purifié, et par voie de conséquence, sur la qualité du polymère synthétisé à partir de l'acide succinique purifié.

L'homme du métier connaît aujourd'hui de nombreux procédés de fabrication d'acide succinique qui mettent en œuvre diverses étapes de purification et / ou de décoloration.

5 On peut citer les procédés mettant en œuvre des solvants. C'est par exemple le cas de la méthode décrite dans le document US 6,265,190 qui enseigne la récupération d'acide succinique par addition de sulfate d'ammonium dans un milieu de fermentation concentré en ions succinate. Du méthanol est ensuite utilisé pour purifier l'acide succinique obtenu.

10 La nano filtration est également une technique reconnue pour purifier les cristaux d'acide succinique : le document CN 101475464 en est un exemple.

On connaît aussi les procédés utilisant des résines échangeuses d'ions ou du charbon actif. Ainsi, le document US 5,168,055 enseigne la réaction entre l'acide sulfurique et un milieu de fermentation riche en succinate de calcium, de manière à produire conjointement du sulfate de calcium et de l'acide succinique. Ce dernier est purifié grâce à une résine cationique forte et une résine anionique faible. Le document WO 2013 / 169447 décrit la mise en œuvre de résines non fonctionnalisées. Le document WO 2009 / 082050 propose de traiter le milieu de fermentation avant cristallisation, au moyen de charbon actif.

20 Deux demandes de brevet déposées par la société Demanderesse sont également une illustration des méthodes citées dans le paragraphe précédent : les demandes de brevets WO 2011 / 064151 et WO 2013 / 144471. Il convient de noter que les procédés ici décrits associent l'utilisation de charbon actif avec la mise en œuvre de résines, tout en s'appuyant sur une double cristallisation.

Il existe aussi un pan de l'art antérieur qui combine la nano filtration et des techniques basées sur des résines échangeuses d'ions et / ou du charbon actif. Dans cet ensemble, on peut citer les documents US 2012 / 0289742, CN 101215583, US 2010 / 0317891 et WO 30 2014 / 106532.

Ceci étant, aux meilleurs des connaissances de la société Demanderesse, aucune des méthodes existantes à la production d'acide succinique n'est susceptible de conduire à un produit présentant un niveau d'impuretés colorantes suffisamment faible, de manière à 35 obtenir au final des polymères dont la couleur n'est pas altérée.

Plus précisément, la société Demanderesse a déjà montré dans la demande de brevet WO 2013 / 144471 qu'une mesure colorimétrique appropriée reflétait parfaitement bien le niveau d'impuretés responsables d'une décoloration de l'acide succinique, cette décoloration étant parfaitement reliée à une décoloration du polymère final fabriqué avec cet acide succinique.

5 On rappelle que toute mesure colorimétrique est basée sur la théorie des couleurs opposées qui spécifie que les réponses des cônes (cellules de la rétine de l'œil humain responsables de la vision des couleurs) aux couleurs rouge, verte et bleu sont recombinaées en signaux opposés « noir-blanc », « rouge-vert » et « jaune-bleu » lorsque transmis au cerveau par le nerf optique. Cette mesure repose notamment sur les échelles de couleur largement utilisées
10 dans les industries alimentaires et les industries des polymères, appelées échelles « L », « a », « b » de HUNTER. On parle également de « référentiel (L, a, b) ».

Dans la demande de brevet précitée, il a été notamment démontré qu'on parvenait au mieux à un indice « b » de 1,1 (mesuré dans le référentiel L, a, b) pour des cristaux d'acide
15 succinique, qui eux-même permettaient de fabriquer un polymère de type PBS (poly butylène succinate) ayant une « qualité colorimétrique acceptable », cette dernière étant mesurée à travers l'indice de jaune « YI » (selon la norme ASTM D1925).

Or, à la suite de nombreux travaux, la société Demanderesse est parvenue à mettre au point
20 un procédé particulièrement simple, conduisant à des cristaux d'acide succinique présentant un indice colorimétrique « b », tel que mesuré dans le référentiel (L, a, b), encore jamais atteint à savoir inférieur ou égal à 1,00 et même dans certains cas inférieur ou égale à 0,90 et très préférentiellement inférieur ou égal à 0,80.

25 Ce procédé repose notamment sur l'introduction de tensioactifs au cours d'une première étape de cristallisation. Celle-ci est suivie par des étapes ultérieures de dissolution des cristaux formés, de purification de la solution obtenue notamment par traitement avec du charbon actif et / ou des résines échangeuses d'ions, par une seconde étape de cristallisation, puis par le séchage et le refroidissement des cristaux obtenus.

30 Par ailleurs, le procédé selon la présente invention met en œuvre 2 étapes de cristallisation. De manière avantageuse, la première étape de cristallisation conduit à des cristaux sous forme de « billes », dont on verra qu'elles améliorent certains aspects du procédé en question. On oppose notamment les « billes » aux « aiguilles » qui sont l'autre forme la plus
35 répandue selon laquelle on peut obtenir des cristaux d'acide succinique. Néanmoins, lesdites billes peuvent être définies de manière positive à travers un indice dit « de sphéricité ». Cet indice est dans toute la présente Demande déterminé de manière visuelle à partir de la

définition standard de forme de Rittenhouse (« Agglomeration in industry », W. Pietsch, p.600 vol. 2, 2005 Wiley-VCH), qui consiste à associer un indice de sphéricité à une appréciation visuelle de la forme des particules observées. La figure 1 fait notamment apparaître la grille d'évaluation et d'attribution des notes selon ce test.

5

Dans le cas de la présente invention, la mise en œuvre de tensio-actif conduit à la formation de cristaux sous forme de billes au niveau de la première étape de cristallisation, cette forme étant conservée par la suite dans le procédé. On entend ici par billes de cristaux présentant un indice de sphéricité, tel que mesuré selon le test de Rittenhouse, au moins égal à 0,70, 10 préférentiellement au moins égal à 0,75, très préférentiellement au moins égal à 0,85.

Or, il est particulièrement avantageux de disposer de cristaux sous forme de billes, et non sous forme d'aiguilles, dans la mesure où il est plus facile de séparer les premiers des eaux mères de cristallisation lors d'une étape de centrifugation ou de filtration. Ceci est 15 notamment rapporté dans le document « Chirality in Industry II: Developments in the Commercial Manufacture and Applications of Optically Active Compounds » (A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby, John Wiley & Sons, 1997 - p 125).

Il est également connu que les cristaux sous forme d'aiguilles sont plus difficiles à rincer 20 après cristallisation et la séparation entre lesdits cristaux et le flux d'eaux mères : cette étape de rinçage consiste à éliminer les eaux mères résiduelles à la surface des cristaux. On pourra se reporter à cet égard aux documents « Handbook of Industrial Drying » (Arun S. Mujumdar, 4th Edition, CRC Press, p 1273, 64.1.5 Crystal purity) et Crystal Shape Enhancement : a Processing Solution to a Product Problem (Snyder, R. C., Studenar, S., 25 Doherty, M. F., AIChE 2006 Annual Meeting).

De plus, les cristaux sous forme d'aiguilles ont tendance à présenter plus d'impuretés sous formes d'eaux mères incluses, c'est-à-dire d'eaux mères qui se trouvent physiquement emprisonnées dans le cristal. Il en résulte donc un moins bon pouvoir de purification que le 30 tensioactif permet d'améliorer (« Handbook of Industrial Crystallization, 2nd Edition, Allan S. Myerson, p 259).

Au regard de l'état de la technique, un tel résultat est particulièrement surprenant. En effet, on connaît le document WO 01 / 07389 qui enseigne l'utilisation de tensioactifs au moment 35 de la formation de cristaux d'acide succinique. Il est clairement expliqué dans ce document que la mise en œuvre de tensioactifs conduit alors à la formation de cristaux sous forme d'aiguilles, et non pas de billes.

- La société demanderesse a également montré que l'ajout de tensioactif permet le recyclage d'une partie des eaux mères de cristallisation et de lavage en tête de première cristallisation ce qui améliore le rendement de récupération d'acide succinique et permet d'obtenir un « b »
- 5 conforme à l'invention. Le rendement de récupération est défini comme le rapport de la masse de cristaux d'acide succinique obtenue après séchage sur la masse d'acide succinique contenue dans le jus de fermentation acidifié (avant l'étape b). Ce rendement peut aussi être exprimé en pourcentage.
- 10 Aussi, non seulement la société demanderesse a-t-elle dû sélectionner le procédé de départ ad-hoc parmi toutes les méthodes jusqu'alors accessibles : celui décrit dans les documents WO 2011 / 064151 et WO 2013 / 144471, à base d'une double cristallisation. Ensuite, elle est allée à l'encontre de ce qu'enseignait l'état de la technique : en mettant en œuvre des
- 15 tensioactifs dans une étape de cristallisation de l'acide succinique pour en améliorer la qualité en diminuant très largement le nombre d'impuretés colorantes, mais aussi afin de privilégier la formation de cristaux sous forme de billes et non d'aiguilles.

- Elle a aussi montré que les tensioactifs devaient être employés au cours de la première étape de cristallisation et non pendant la seconde. L'utilisation de tensioactifs au cours de la
- 20 seconde étape de cristallisation génère en effet à nouveau des aiguilles et des valeurs de « b » non satisfaisantes. Enfin, elle a démontré que les produits obtenus présentaient un indice « b » (dans le référentiel L, a, b) inférieur à ceux obtenus à travers les procédés de l'art antérieur ne faisant intervenir qu'une seule cristallisation et la combinaison de différentes étapes à base de résines échangeuses d'ions et de charbon actif. Elle a montré que cet
- 25 indice était inférieur ou égal à 1,00 avantageusement inférieur ou égal à 0,90 et très préférentiellement inférieur ou égal à 0,80.

Résumé de l'invention

- 30 Aussi, un premier objet de la présente invention consiste en un procédé de fabrication de cristaux d'acide succinique à partir d'un milieu de fermentation contenant de l'acide succinique, comprenant les étapes de :
- a) porter le milieu de fermentation à un pH compris entre 1,0 et 4,0,
- 35 b) cristalliser l'acide succinique du milieu de fermentation issu de l'étape a) de manière à former des cristaux d'acide succinique, séparer les cristaux d'acide succinique des eaux mères de cristallisation puis laver les cristaux obtenus avec de l'eau,

- c) dissoudre les cristaux d'acide succinique obtenus suite à l'étape b) dans de l'eau à une température comprise entre 30 °C et 70 °C de manière à obtenir une solution contenant de l'acide succinique dissout,
- d) purifier la solution d'acide succinique obtenue à l'étape c) par un traitement sur charbon actif et sur résine échangeuses d'ions,
- e) cristalliser l'acide succinique contenu dans la solution obtenue à l'étape d) de manière à former des cristaux d'acide succinique, séparer ensuite les cristaux d'acide succinique des eaux mères de cristallisation puis laver les cristaux obtenus avec de l'eau,
- f) sécher les cristaux d'acide succinique à une humidité inférieure à 0,5 % et les refroidir à une température inférieure à 30 °C,

caractérisé en ce qu'on introduit avant et / ou pendant l'étape b) au moins un tensioactif. De manière préférée, ledit tensioactif est introduit pendant l'étape b).

Dans toute la présente demande, on entend par tensioactif un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces.

Ledit tensioactif est préférentiellement choisi parmi les tensioactifs non ioniques, et préférentiellement parmi les polysorbates ayant un HLB supérieur à 15, par exemple de type Tween 20, parmi les tensioactifs à base de copolymère bloc d'oxyde d'alkylènes, par exemple de type Erol 18 (OUVRIE PMC) ou Supra NS 1342 (HYPRO-Food), préférentiellement copolymères bloc d'oxyde de propylène et d'oxyde d'éthylène et parmi ceux présentant notamment des propriétés antimoussantes, sans pour autant que cette liste soit exhaustive.

La première étape a) du procédé selon l'invention consiste donc à porter le milieu de fermentation à un pH compris entre 1,0 et 4,0. Le pH peut notamment être porté à une valeur comprise entre 1,5 et 3,5 et préférentiellement entre 1,5 et 3,0.

Le milieu de fermentation contient typiquement des bactéries choisies parmi les souches bactériennes du genre *Mannheimia*, *Anaerobiospirillum*, *Bacillus*, ou *Escherichia*, ou parmi les cellules fongiques. Les souches fongiques peuvent être choisies parmi *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces uvarum*, *Saccharomyces bayanus*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *P. symplissicum*, *Pichia stipidis*, *Kluyveromyces marxianus*, *K. lactis*, *K. thermotolerans*, *Yarrowia lipolytica*, *Candida sonorensis*, *C. glabrata*, *Hansenula polymorpha*, *Torulaspora delbrueckii*, *Brettanomyces bruxellensis*, *Rhizopus*

orizae, *Issatchenkia orientalis* ou *Zygosaccharomyces bailii*. Les souches bactériennes peuvent être choisies parmi *Mannheimia succiniciproducens*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens* *Bacillus amylophylus*, *B. ruminicola* ou *col*.

- 5 Le milieu de fermentation consiste en tout milieu de fermentation susceptible de générer de l'acide succinique. Il peut notamment contenir une source de carbone comme le glucose, fructose, galactose, xylose, arabinose, sucrose, lactose, raffinose ou le glycerol.

- 10 La fermentation peut être de nature aérobie ou anaérobie, ou dans des conditions particulières de carence en oxygène, ou résulte d'une combinaison de ces conditions, comme décrit dans le document WO 2009 / 083756.

- Usuellement, on introduit ensuite un agent de neutralisation dans le milieu de fermentation, comme par exemple l'hydroxyde de potassium ou de sodium.

15

- La régulation du pH dans la zone désirée, c'est-à-dire entre 1,0 et 4,0, préférentiellement entre 1,5 et 3,5, très préférentiellement entre 2,0 et 3,0, peut être effectuée par tous les moyens accessibles à l'homme du métier et susceptibles de faire évoluer le pH dans ce domaine. On pourra citer l'électrodialyse dipolaire en combinaison avec des résines cationiques fortes ou faibles (respectivement par exemple des résines du type polystyrene divinylbenzene (DVB) avec des groupements sulfoniques ou des résines à base des acides maléiques et fumariques), les résines cationiques faibles ou fortes utilisées seules, ou l'acidification par ajout direct d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique.

20

- 25 A l'issue de l'étape a), le jus de fermentation acidifié présente typiquement une matière sèche comprise entre 5 % et 10 % en poids. Ce jus est alors concentré par évaporation, à une matière sèche comprise entre 15 % et 50 %, préférentiellement entre 20 % et 40 % en poids, très préférentiellement entre 30 % et 35 % en poids.

30

- La deuxième étape b) du procédé selon l'invention consiste à cristalliser l'acide succinique du milieu de fermentation issu de l'étape a) de manière à former des cristaux d'acide succinique, puis à séparer les cristaux d'acide succinique des eaux mères de cristallisation et enfin à laver les cristaux d'acide avec de l'eau. La cristallisation intervient selon toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier, soit en batch soit en continu et par refroidissement, notamment par contact direct avec le milieu de cristallisation ou par flash cooling.

35

La séparation entre les cristaux et les eaux mères peut être réalisée par toutes les techniques bien connues de l'homme du métier, et notamment par filtration ou centrifugation.

5 Le lavage quant à lui, est réalisé à l'eau, préférentiellement avec de l'eau déminéralisée, à une température comprise entre 15 °C et 25 °C, préférentiellement à environ 20 °C.

En outre, il est avantageux de recycler une partie des eaux mères de cristallisation et de lavage en tête de l'étape b). Ce recyclage porte sur au plus 70 % en poids de la totalité des eaux mères et de rinçage, plus préférentiellement sur 20 % à 60 % plus préférentiellement
10 sur 30 % à 50 % en poids de celles-ci.

Cette étape est notamment caractérisée en ce qu'au moins un tensioactif est introduit pendant cette étape et / ou avant cette étape, c'est-à-dire directement dans le milieu de fermentation avant cristallisation. Le ou les tensioactifs sont introduits en batch ou en continu
15 par pompe l'intermédiaire d'une pompe doseuse. La quantité de tensioactif est comprise préférentiellement entre 100 ppm à 5000 ppm, de préférence entre 500 ppm et 3000 ppm, plus préférentiellement entre 1000 ppm et 2000 ppm, par rapport à la masse de solution d'acide succinique provenant de l'étape a) et arrivant en tête de l'étape b).

Dès cette étape b), il faut noter que les cristaux d'acide succinique obtenus présentent
20 généralement un indice de sphéricité, tel que mesuré selon le test de Rittenhouse, au moins égal à 0,70, préférentiellement au moins égal à 0,75, et très préférentiellement au moins égal à 0,85.

La troisième étape c) du procédé selon l'invention consiste à dissoudre les cristaux d'acide succinique obtenus suite à l'étape b) dans de l'eau, de préférence de l'eau déminéralisée, à
25 une température comprise entre 30 °C et 70 °C de manière à obtenir une solution contenant de l'acide succinique dissout. L'acide succinique est dissout de manière à obtenir une matière sèche comprise entre 5 % et 50 % en poids du poids total de ladite solution, préférentiellement entre 10 % et 20 %.

30 La quatrième étape d) du procédé selon l'invention consiste à purifier la solution d'acide succinique obtenue à l'étape c) par un traitement sur charbon actif et sur résine échangeuses d'ions. Le charbon en question peut être sous forme de poudre, ou granulaire, plus préférentiellement sous forme granulaire sur une colonne fonctionnant en lit fixe ou en lit
35 mouvant. Les résines échangeuses d'ions (IEX) peuvent être des résines cationiques fortes comme les résines polystyrene divinylbenzene (DVB) de type cationique forte avec des

groupements sulfoniques et de type anioniques faibles avec des groupements amines quaternaires ou tertiaires.

5 La cinquième étape e) consiste à cristalliser l'acide succinique contenu dans la solution obtenue à l'étape d) pour récupérer de l'acide succinique sous forme de cristaux et à séparer des cristaux d'acide succinique et des eaux mères de cristallisation et laver les cristaux d'acide succinique obtenu avec de l'eau.

10 Les étapes de cristallisation, de séparation et de lavage peuvent avoir lieu selon les mêmes préconisations que pour la première étape de cristallisation. En outre, il est avantageux de recycler la totalité des eaux mères de cristallisation et de lavage de l'étape e) en tête de l'étape b).

15 La sixième étape f) consiste à sécher les cristaux d'acide succinique à une humidité inférieure à 0,5 %, préférentiellement inférieure à 0,4 %, très préférentiellement inférieure à 0,3 % en poids d'eau par rapport au poids sec d'acide succinique, et à les refroidir à une température inférieure à 30°C, préférentiellement inférieure à 25 °C.

20 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir les cristaux d'acide succinique décrits ci-après. Ainsi, un autre objet de la présente invention consiste en des cristaux d'acide succinique obtenu à partir d'un milieu de fermentation contenant de l'acide succinique, les cristaux présentant un indice de coloration b, mesuré dans le référentiel L, a, b, inférieur ou égal à 1,00 préférentiellement inférieur ou égal à 0,90, très préférentiellement inférieur ou égal à 0,80 et présentant un indice de sphéricité, tel que mesuré selon le test de Rittenhouse, au
25 moins égal à 0,70, préférentiellement au moins égal à 0,75, et très préférentiellement au moins égal à 0,85.

Cette composition peut notamment être une poudre constituée de cristaux d'acide succinique ayant la valeur d'indice « b » précitée.

30 Dans toute la présente Demande, la mesure du paramètre « b » est effectuée comme suit :

- 1) on prépare une poudre cristalline d'acide succinique présentant moins de 1 % de teneur en eau résiduelle, notamment en séchant la poudre de manière à obtenir cette teneur ;
- 2) on place un échantillon de ladite poudre cristalline dans une étuve à 220 °C pendant
35 2 h,

- 3) on broie et on tamise la poudre cristalline ainsi traitée, de manière à ce que sa répartition granulométrique soit la suivante, telle que déterminée sur tamis vibrant RETSCH :

- de 0 à 10 %, de préférence de 4 à 6 % en poids des particules ayant une taille supérieure à 500 µm,
 - de 20 % à 40 %, de préférence de 25 % à 35 % en poids des particules ayant une taille comprise entre 200 µm et 500 µm
 - 5 - de 50 % à 75 %, de préférence comprise de 55 % à 70 % en poids des particules ayant une taille inférieure à 200 µm,
- 4) on réalise la mesure de la couleur dans un spectrophotomètre de la poudre broyée et tamisée et déterminer la valeur moyenne de l'indice « b »

10 La mesure est réalisée 10 fois sur le même échantillon ce qui donne une incertitude de +/- 0,05 sur le résultat. Ladite mesure est réalisée sur un spectrophotomètre permettant la mesure de la réflexion de la longueur d'onde entre 400 nm et 700 nm, comme par exemple le Dataflash 100 commercialisé par la société DATACOLOR. (Ouverture de mesure : 9 mm de diamètre " ; illuminant de lecture : " C2 Deg ").

15

Les cristaux peuvent notamment présenter un indice de sphéricité, tel que mesuré selon le test de Rittenhouse, au moins égal à 0,70, préférentiellement au moins égal à 0,75, et très préférentiellement au moins égal à 0,85.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins 50% en nombre desdits cristaux d'acide succinique, avantageusement au moins 70%, préférentiellement au moins 90%. Tout préférentiellement, la composition est essentiellement constituée des cristaux selon l'invention.

De manière avantageuse, les cristaux présentent également une teneur en sucres réducteurs inférieure à 20 ppm, préférentiellement inférieure à 10 ppm, par rapport au poids total de cristaux anhydres. Cette teneur est généralement supérieure à 0,1 ppm. Les sucres qu'on trouve sont typiquement le glucose, mannose, trehalose, l'isomaltose, le maltose, le maltulose, le gentobiose et le panose. La mesure est réalisée selon la brochure technique de 2004 de la société DIONEX « Analysis of Carbohydrates by High-Performance Anion-Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection (HPAE-PAD) ».

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

- Figure 1 illustre une grille d'évaluation et d'attribution des notes selon le test déterminant
5 l'indice dit « de sphéricité » de Rittenhouse selon un exemple de réalisation ;
Figure 2 illustre une morphologie des cristaux obtenus sans tensioactif ;
Figure 3 : illustre une morphologie des cristaux obtenus avec tensioactif.

- Les exemples qui suivent permettent de mieux illustrer la demande sans pour autant en
10 limiter la portée.

EXEMPLES

Exemple 1

5

Fermentation

On réalise un milieu de fermentation dans les conditions strictes de l'exemple 1 du document WO 2011 / 064151. Seuls diffèrent les dispositifs mis en œuvre : l'étape de pré culture est
10 réalisé sur un réacteur Puntbus 6 L, la phase de croissance sur un fermenteur de 7 m³ et la phase de production sur 2 fermenteurs de 70 m³. Le débit de jus de fermentation est alors d'environ 1,5 m³ / h.

La séparation de la biomasse et du jus de fermentation est réalisée par microfiltration. Cette
15 dernière est réalisée à une température de 80 °C en batch suivi d'une étape de diafiltration. Le module est équipé de 2 carters de 25 m², céramique « Kerasep », d'une porosité égale à 0,1 µm. Le débit moyen de perméat est d'environ 2 m³/h avec une pression transmembranaire d'environ 1 bar.

Etape a) d'acidification

Le jus de fermentation est traité sur résine cationique faible de type AMBERLITE IRC 747 à un débit de 2 BV/h à 60 °C afin d'atteindre une concentration en ions divalents inférieure à 5
25 ppm. La régénération des résines est effectuée après avoir passé un volume de jus de fermentation compris entre 30 et 40 fois le volume de résine.

La solution obtenue est alors acidifié sur un module EDB (electrodialyse bipolaire) Aqualyzer® EDBM EUR40 commercialisé par la société d'EURODIA à un pH d'environ 3,5.

30 La solution est alors traitée sur une résine cationique forte de type PUROLITE C150 à un débit 2 BV/h et une température de 40 °C afin d'atteindre un pH de 2,0. La régénération des résines est effectuée après avoir passé un volume de jus de fermentation compris entre 15 et 20 fois le volume de résine.

35

Première cristallisation : étape b)

La solution acidifiée est concentrée sur un évaporateur sous vide à circulation forcée à plaques commercialisé par la société ALFA LAVAL à une concentration de 35 % en matière sèche et à une température de 80°C. Elle est ensuite cristallisée en continu par flash cooling sur 2 étages composés chacun d'un cristalliseur sous vide à boucle externe commercialisé par la société GEA KESTNER. Le vide dans les cristalliseurs est fixé de manière à obtenir une température sur le premier étage de 40°C et sur le deuxième étage de 20°C. Le temps de séjour est d'environ 5 h.

10

Dans le cas de l'utilisation du tensioactif, ce dernier est introduit en continu à l'aide d'une pompe doseuse à un débit égal à 1200 ppm par rapport au débit de solution qui alimente le cristalliseur. Le tensioactif choisi est l'EROL18 commercialisée par la société PMC OUVRIE.

15 La masse cristallisée est ensuite séparé sur une centrifugeuse batch de type SC 1200 commercialisée par la société ROBATEL afin de récupérer les cristaux d'acide succinique. Au cours de cette étape, les cristaux sont lavés par de l'eau déminéralisée à 20°C avec quantité égale 1 kg / kg de cristaux

20 Entre 0 et 70 % en poids des eaux mères de cristallisation et de lavage récupérées sur la centrifugeuse sont recyclées en tête de d'évaporateur.

Etape c) de dissolution des cristaux

25 La dissolution des cristaux d'acide succinique est réalisée à une température de 45°C avec de l'eau déminéralisée de manière à obtenir une solution à 10 % de matière sèche.

Etape d) de purification

30 L'étape de traitement sur charbon actif est réalisée avec un charbon granulaire de type CHEMVIRON CPG LF 12x40 sur une colonne fonctionnant en lit fixe. Le débit de solution dans la colonne est fixé à 0,5 BV / h et le volume de solution traité avant renouvellement du lit est variable en fonction des conditions opératoires et de la qualité souhaitées. Elle est comprise entre 40 et 500 fois le volume de charbon de la colonne.

35

L'étape de traitement sur résines échangeuses d'ions est réalisés à un débit de 2 BV / h à 60°C sur une résine cationique forte de type DOWEX™ 88 puis sur une résine anionique faible

de type Lanxess Lewatit S4528. La régénération des résines est effectuée après avoir passé un volume de solution égale à 40 fois le volume de résine.

Seconde cristallisation : étape e)

5

La solution d'acide succinique purifiée est concentrée sur un évaporateur sous vide à film tombant commercialisé par la société WIEGAND à une concentration de 30 % en matière sèche et une température de 80 °C. Elle est ensuite cristallisée en continu par flash cooling sur 2 étages composés chacun d'un cristalliseur sous vide à boucle externe commercialisé par la société GEA KESTNER. Le vide dans les cristalliseurs est fixé de manière à obtenir une température sur le premier étage de 40 °C et sur le deuxième étage de 20 °C. Le temps de séjour est d'environ 7 h.

15

La masse cristallisée est ensuite séparée sur une centrifugeuse batch de type SC 1200 commercialisée par la société ROBATEL afin de récupérer les cristaux d'acide succinique. Au cours de cette étape, les cristaux sont lavés par de l'eau déminéralisée à 20 °C avec une quantité de cristaux égale à 1 kg / kg.

20

La totalité des eaux mères de cristallisation et de lavage est récupérée sur la centrifugeuse et recyclée en tête de l'évaporateur au niveau de l'étape b)

Etape f) de séchage

25

Le produit est séché sur un séchoir rotatif de manière à obtenir une humidité résiduelle égale à 0,3 % en poids d'eau par rapport au poids total de produit, puis refroidi sur lit fluidisé à une température de 25 °C

Exemple 2

30

Fermentation

35

On réalise un milieu de fermentation dans les conditions strictes de l'exemple 5 du document WO 2011 / 064151. Seuls diffèrent les dispositifs mis en œuvre : l'étape de pré culture est réalisée sur un réacteur Puntbus 6 L, la phase de croissance sur un fermenteur de 7 m³ et la phase de production sur 2 fermenteurs de 70 m³.

La séparation de la biomasse et du jus de fermentation est réalisée par microfiltration. Cette dernière est réalisée à une température de 80 °C en batch suivi d'une étape de diafiltration. Le module est équipé de 2 carters de 25 m², céramique « Kerasep », d'une porosité égale à 0,1 µm. Le débit moyen de perméat est d'environ 2 m³/h avec une pression transmembranaire d'environ 1 bar.

Etape a) d'acidification

Le jus de fermentation est alors traité sur une résine cationique forte de type PUROLITE C150 à un débit 2 BV / h et une température de 40°C afin d'atteindre un pH de 2,0. La régénération des résines est effectuée après avoir passé un volume de jus de fermentation compris entre 15 et 20 fois le volume de résine

L'ensemble des autres étapes b) à f) est réalisé tel que décrit dans l'exemple 1.

Exemple 3

Cet exemple correspond à la réalisation d'essais selon ou hors invention (avec ou sans tensioactif), dans un procédé à double cristallisation.

On a réalisé 6 essais, de manière à évaluer l'influence de 2 paramètres : la valeur du rapport entre le volume de solution traité et le volume de charbon dans l'étape c) (« Bed Volume » ou BV = Volume de solution / volume de charbon actif) et le % d'eaux mères de cristallisation recyclé au niveau de l'étape b).

Les essais n° 1 à 3 sont réalisés selon le protocole donné dans l'exemple 1 et sans tensioactif.

Les essais n° 4 à 6 sont réalisés selon le protocole donné dans l'exemple 2 et sans tensioactif.

Les essais n° 7 et 8 sont réalisés selon le protocole donné dans l'exemple 1, avec 1200 ppm d'EROL 18 en tant que tensioactif.

Les essais n° 9 à 11 sont réalisés selon le protocole donné dans l'exemple 2, avec 1200 ppm d'EROL 18 en tant que tensioactif.

La mesure de l'indice « b » est réalisé sur un échantillon moyen : on prélève un échantillon toutes les 12 heures et ce, pendant 15 jours, puis on mélange l'ensemble de ces prélèvements.

Essais	BV	% recyclage des eaux mères %	Indice « b »	Rendement %	Sucres totaux (ppm)
1	50	0	1.80	81	58
2	100	0	2.50	80	98
3	50	50	4.20	89	158
4	50	0	1.75	80	41
5	100	0	2.10	79	59
6	50	50	3.90	90	157

5

Tableau 1

Essais	BV	% recyclage des eaux mères	Indice « b »	Rendement %	Sucres totaux (ppm)
7	300	0	0.71	82	4
8	300	50	0.91	90	16
9	300	0	0.65	81	2
10	300	50	0.87	90	10
11	300	60	0.95	94	16

Tableau 2

10

La comparaison entre les tableaux 1 et 2 fait clairement apparaître l'influence positive du tensioactif sur les valeurs de l'indice « b ».

En outre, on peut jouer à la fois sur la valeur de cet indice et sur le rendement du procédé en acide succinique, à travers le recyclage de tout ou partie des eaux- mères de première cristallisation.

15

Enfin, la figure 2 fait apparaître la morphologie des cristaux obtenus sans tensioactif (essai n° 1) qui sont des aiguilles alors que la figure 3 (essai n° 7) fait apparaître des billes, présentant un indice bien supérieur à 0,70. Ces photos ont été réalisées sur un microscope

LEICA EZ4HD. Ceci est particulièrement surprenant dans la mesure où il était connu du document WO 01 / 07389 que l'utilisation de tensioactifs dans un procédé de cristallisation d'acide succinique menait à la formation de cristaux d'acide succinique sous forme d'aiguilles. Or, parvenir à de tels cristaux sous forme de billes est particulièrement
 5 avantageux car, comme indiqué précédemment, la purification de l'acide succinique est alors améliorée pour différentes raisons ; par ailleurs, ces cristaux s'écoulent mieux et ont moins tendance à motter. Sans être liée par une quelconque théorie, la Demanderesse explique cette différence fondamentale de comportement lors de la cristallisation par les impuretés d'un acide succinique obtenu à partir d'un milieu de fermentation, qui sont différentes de
 10 celles de l'acide succinique pétrosourcé du document WO 01 / 07389.

Exemple 4

15 Cet exemple correspond à la réalisation d'essais hors invention (avec ou sans tensioactif), dans un procédé à une seule cristallisation.

Au cours des différents essais, des cristaux sont prélevés avant l'étape c) de dissolution dans certains des essais de l'exemple précédent.

20 Les cristaux sont ensuite séchés sur un lit fluidisé de laboratoire RETSCH jusqu'à obtenir une humidité de 0,3 % en poids d'eau par rapport au poids total de produit.

Essais	Indice « b »
1 bis	9.01
7 bis	5.05
4 bis	8.27
9 bis	4.39

Tableau 3

25

Les résultats du tableau 3 démontrent que les procédés à une seule cristallisation, en présence de tensioactif ou non, ne conduisent pas à des valeurs de « b » satisfaisantes.

30

Exemple 5

Pour les essais n° 1, 4, 8 et 10 on a testé la stabilité du procédé en faisant fonctionner le procédé de manière continue sur plusieurs jours.

- 5 Des échantillons ont été prélevés à 24 heures d'intervalle pour analyse. Les valeurs « b » ainsi déterminées sont récapitulées au tableau 4 ci-dessous.

Jours	Essai 1	Essai 4	Essai 8	Essai 10
1	1,43	1,52	0,97	0,95
2	2,10	1,13	0,96	0,81
3	1,75	1,90	0,82	0,85
4	1,60	2,04	0,97	0,78
5	2,56	1,38	0,82	0,74
6	2,13	1,54	0,78	0,79
7	1,50	1,52	0,85	0,74
8	2,46	1,68	0,82	0,71
9	2,05	1,41	0,89	0,87
10	1,99	1,78	0,92	0,81
11	1,81	1,65	0,78	0,79
12	1,49	1,98	0,75	0,91
13	1,79	2,70	0,82	0,94
14	1,84	2,14	0,89	0,91
15	1,96	1,85	0,91	0,85
Valeur moyenne	1,92	1,75	0,86	0,83
Ecart type	0,37	0,38	0,07	0,08

10 **Tableau 4**

Ce tableau établit clairement la stabilité du procédé selon l'invention, les mesures étant bien plus reproductibles que dans le cas de l'art antérieur.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de cristaux d'acide succinique à partir d'un milieu de fermentation contenant de l'acide succinique, comprenant les étapes de :
 - a) porter le milieu de fermentation à un pH compris entre 1,0 et 4,0,
 - b) cristalliser l'acide succinique du milieu de fermentation issu de l'étape a) de manière à former des cristaux d'acide succinique, séparer ensuite les cristaux d'acide succinique des eaux mères de cristallisation puis laver les cristaux obtenus avec de l'eau,
 - c) dissoudre les cristaux d'acide succinique obtenus suite à l'étape b) dans de l'eau à une température comprise entre 30 °C et 70 °C de manière à obtenir une solution contenant de l'acide succinique dissout,
 - d) purifier la solution d'acide succinique obtenue à l'étape c) par un traitement sur charbon actif et sur résine échangeuses d'ions,
 - e) cristalliser l'acide succinique contenu dans la solution obtenue à l'étape d) de manière à former des cristaux d'acide succinique, séparer ensuite les cristaux d'acide succinique des eaux mères de cristallisation puis laver les cristaux obtenus avec de l'eau, et
 - f) sécher les cristaux d'acide succinique à une humidité inférieure à 0,5 % et les refroidir à une température inférieure à 30°C,selon lequel on introduit avant et / ou pendant l'étape b) au moins un tensioactif.
2. Procédé selon la revendication 1, selon lequel on introduit au moins un tensioactif pendant l'étape b).
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, ledit tensioactif étant choisi parmi les tensioactifs non ioniques ou parmi les tensioactifs à base de copolymère bloc d'oxyde d'alkylène.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, selon lequel ledit tensioactif est choisi parmi les polysorbates ayant un HLB supérieur à 15 ou parmi les tensioactifs à base de copolymère bloc d'oxyde d'alkylène.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, selon lequel la première étape a) consiste à porter le milieu de fermentation à un pH compris entre 1,5 et 3,5.
6. Procédé selon la revendication 5, selon lequel la première étape a) consiste à porter le milieu de fermentation à un pH compris entre 2,0 et 3.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, selon lequel le milieu de fermentation contient des bactéries choisies parmi des souches bactériennes du genre *Mannheimia*, *Anaerobiospirillum*, *Bacillus* et *Escherichia*, ou parmi des souches fongiques.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, selon lequel dans la deuxième étape b) la cristallisation intervient soit en batch soit en continu et par refroidissement.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, selon lequel la séparation des cristaux des eaux mères est réalisée par filtration ou centrifugation.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, selon lequel le lavage est réalisé avec de l'eau à une température comprise entre 15 °C et 25 °C.
11. Procédé selon la revendication 10, selon lequel le lavage est réalisé avec de l'eau déminéralisée.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, selon lequel le lavage est réalisé avec de l'eau à une température d'environ 20°C.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, selon lequel une partie des eaux mères de cristallisation et de lavage est recyclée en tête de l'étape b).
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, selon lequel l'étape c) consiste à dissoudre les cristaux d'acide succinique dans de l'eau manière à obtenir une matière sèche comprise entre 5 % et 50 % en poids du poids total de ladite solution.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, selon lequel l'étape c) consiste à dissoudre les cristaux d'acide succinique dans de l'eau manière à obtenir une matière sèche comprise entre 10 % et 20 % en poids du poids total de ladite solution.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, selon lequel au cours de l'étape d) le charbon actif est sous forme de poudre ou granulaire.
17. Procédé selon la revendication 16, selon lequel le charbon actif est sous forme granulaire.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, selon lequel au cours de l'étape e) on recycle la totalité des eaux mères de cristallisation et de lavage en tête de l'étape b).
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, selon lequel l'étape f) consiste à sécher les cristaux d'acide succinique à une humidité inférieure à 0,5 % en poids d'eau par rapport au poids sec d'acide succinique, et à les refroidir à une température inférieure à 30°C.
20. Procédé selon la revendication 19, selon lequel l'humidité à laquelle les cristaux d'acide succinique sont séchés à étape f) est inférieure à 0,4 % en poids d'eau par rapport au poids sec d'acide succinique.
21. Procédé selon la revendication 20, selon lequel l'humidité à laquelle les cristaux d'acide succinique sont séchés à étape f) est inférieure à 0,3 % en poids d'eau par rapport au poids sec d'acide succinique.
22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, selon lequel la température à laquelle les cristaux d'acide succinique sont refroidis est inférieure à 25°C.
23. Cristaux d'acide succinique obtenu à partir d'un milieu de fermentation contenant de l'acide succinique, lesdits cristaux présentant un indice de coloration b, mesuré dans le référentiel L, a, b, inférieur ou égal à 1,00 et présentant un indice de sphéricité, tel que mesuré selon le test de Rittenhouse, au moins égal à 0,70.

24. Cristaux d'acide succinique selon la revendication 23, selon lequel l'indice de sphéricité, tel que mesuré selon le test de Rittenhouse, est au moins égal à 0,75.
25. Cristaux d'acide succinique selon la revendication 24, selon lequel l'indice de sphéricité, tel que mesuré selon le test de Rittenhouse, est au moins égal à 0,85.
26. Cristaux d'acide succinique selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, selon lequel l'indice de coloration b, mesuré dans le référentiel L, a, b, est inférieur ou égal à 0,90.
27. Cristaux d'acide succinique selon la revendication 26, selon lequel l'indice de coloration b, mesuré dans le référentiel L, a, b, est inférieur ou égal à 0,80.
28. Cristaux d'acide succinique selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, lesdits cristaux présentant une teneur en sucres réducteurs inférieure à 20 ppm, par rapport au poids total de cristaux anhydres.
29. Cristaux d'acide succinique selon la revendication 28, selon lequel la teneur en sucres réducteurs est inférieure à 10 ppm, par rapport au poids total de cristaux anhydres.

1/3

FIGURE 1

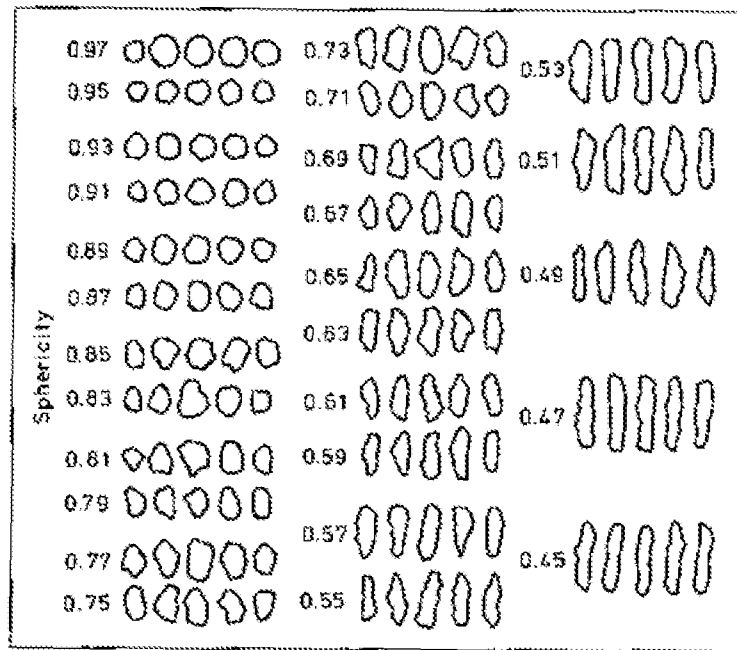
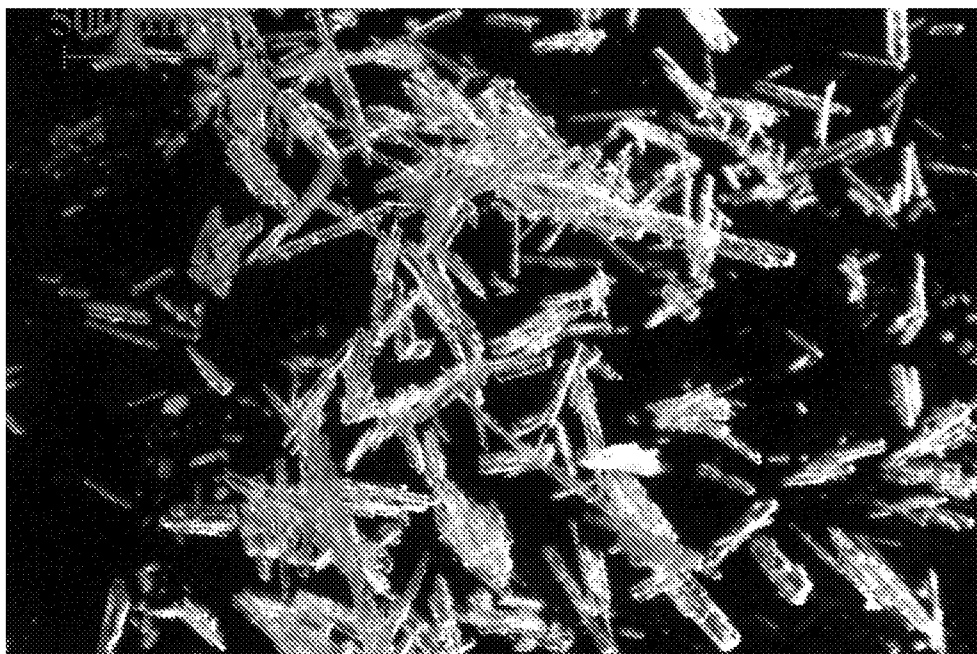


FIGURE 2



3/3

FIGURE 3

