(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 849 298**

(51) Int. CI.:

C07C 51/02 (2006.01)
C07C 51/43 (2006.01)
C07C 55/10 (2006.01)
C01F 5/10 (2006.01)
C01B 7/03 (2006.01)
C07D 307/68 (2006.01)
C01F 5/30 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2012 PCT/NL2012/050573**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.02.2013 WO13025106**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2012 E 12750877 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2020 EP 2744746**

(54) Título: **Recuperación del ácido carboxílico a partir de sus sales de magnesio por precipitación con ácido clorhídrico, útil para la elaboración de caldos de fermentación**

(30) Prioridad:

16.08.2011 EP 11177633
17.08.2011 US 201161524353 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.08.2021

(73) Titular/es:

PURAC BIOCHEM BV (100.0%)
Arkelsedijk 46
4206 AC Gorinchem, NL

(72) Inventor/es:

DE HAAN, ANDRÉ BANIER;
VAN BREUGEL, JAN;
VAN DER WEIDE, PAULUS LODUVICUS JOHANNES;
JANSEN, PETER PAUL;
VIDAL LANCIS, JOSÉ MARÍA y
CERDÀ BARÓ, AGUSTÍN

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Recuperación del ácido carboxílico a partir de sus sales de magnesio por precipitación con ácido clorhídrico, útil para la elaboración de caldos de fermentación

La invención está dirigida a un procedimiento para preparar un ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en el ácido 2,5-furandicarboxílico, el ácido fumárico, el ácido adípico, el ácido itacónico, el ácido cítrico, el ácido glutárico, el ácido maleico, el ácido malónico, el ácido oxálico y los ácidos grasos que tienen más de 10 átomos de carbono.

La producción de los ácidos carboxílicos mencionados anteriormente da lugar a diversos subproductos no deseados, especialmente cuando se producen mediante fermentación. Por ello, se requieren procesos para la recuperación del ácido carboxílico de los caldos de fermentación. La patente US No. 6.660.505 B2 (Staley), por ejemplo, proporciona un proceso para recuperar los ácidos carboxílicos de un caldo de fermentación acuoso mediante la extracción con un disolvente que contenga al menos una olefina, sin necesidad de eliminar primero las células de microorganismos gastadas del caldo: opcionalmente, puede incluirse un cosolvente que aumente el coeficiente de partición del disolvente en relación con el ácido carboxílico.

Los procesos de fermentación en los que los microorganismos excretan ácidos carboxílicos darán lugar a una disminución del pH. Dado que tal disminución del pH puede dañar el proceso metabólico del microorganismo, es práctica común añadir una base en el medio de fermentación para neutralizar el pH. En consecuencia, el ácido carboxílico producido en el medio de fermentación suele estar presente en forma de sal de ácido carboxílico.

El documento KR-2010-0122773 A (Samsung Petrochemical Co. Ltd) describe un procedimiento para aislar y purificar el ácido succínico de un caldo de fermentación, dicho procedimiento comprende: añadir una base al caldo de fermentación para precipitar una sal de dicho ácido succínico; y, añadir una solución de ácido clorhídrico y/o ácido nítrico al precipitado para generar ácido succínico cristalino. El procedimiento de purificación divulgado comprende una etapa de calentamiento del líquido de fermentación o de suministro de aire o nitrógeno al mismo para eliminar los aniones carbonato (CO_3^{2-}) contenidos en el líquido de fermentación.

Una desventaja de obtener el ácido carboxílico a partir de un proceso de fermentación en forma de sal de ácido carboxílico es que se requieren una o más etapas adicionales para separar el ácido carboxílico de la sal, es decir, convertir la sal en ácido carboxílico, lo que típicamente conduce a la pérdida de ácido carboxílico y/o sales de ácido carboxílico y, por lo tanto, a una disminución del rendimiento total de la fermentación o del proceso.

Otra desventaja de dichas etapas es que suelen dar lugar a considerables residuos de sal. Por ejemplo, las etapas de separación a menudo comprenden la acidulación de la sal de ácido carboxílico utilizando ácido sulfúrico, lo que resulta en una sal de sulfato como producto de desecho.

Un objeto de la invención es proporcionar una etapa de separación en la que el ácido carboxílico se separa de una solución salina con un rendimiento de conversión adecuado.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento sin residuos o sustancialmente sin residuos de sal. Al menos uno de estos objetos se ha cumplido al proporcionar un procedimiento para preparar un ácido carboxílico seleccionado del grupo del ácido 2,5-furandicarboxílico, el ácido fumárico, el ácido adípico, el ácido itacónico, el ácido cítrico, el ácido glutárico, el ácido maleico, el ácido malónico, el ácido oxálico y los ácidos grasos que tienen más de 10 átomos de carbono, cuyo procedimiento comprende las etapas de:

a) proporcionar carboxilato de magnesio en forma disuelta, como parte de una solución o suspensión acuosa obtenida en un proceso de fermentación, en el que el ácido carboxílico correspondiente al carboxilato se selecciona del grupo que consiste en el ácido 2,5-furandicarboxílico, el ácido fumárico, el ácido adípico, el ácido itacónico, el ácido cítrico, el ácido glutárico, el ácido maleico, el ácido malónico, el ácido oxálico y los ácidos grasos con más de 10 átomos de carbono;
b) acidificar el carboxilato de magnesio con cloruro de hidrógeno (HCl), obteniendo así una solución que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio ($MgCl_2$), en el que dicha acidificación comprende poner en contacto dicho carboxilato de magnesio en forma sólida, suspensión o solución con una solución acuosa de HCl o poner en contacto una solución o suspensión de carboxilato de magnesio con HCl gas;
c) opcionalmente una etapa de concentración, en la que se concentra la solución que comprende el ácido carboxílico y el $MgCl_2$; y
d) precipitar el ácido carboxílico de la solución que comprende el ácido carboxílico y el $MgCl_2$, obteniendo así un precipitado de ácido carboxílico y una solución de $MgCl_2$,

en el que la suspensión acuosa proporcionada en la etapa a) se caracteriza porque al menos el 90 % en peso del carboxilato de magnesio está en forma disuelta.

Los procesos de fermentación también pueden dar lugar a perfiles de impurezas que son difíciles de tratar en las etapas posteriores de purificación. Un proceso de fermentación es, en principio, diferente por cada ácido carboxílico que se produzca y, por tanto, puede producir diferentes perfiles de impurezas (por ejemplo, en los niveles de concentración, pero también potencialmente en el tipo de impurezas presentes). Por lo tanto, las etapas de procesamiento posteriores para la concentración y purificación también pueden variar según el ácido carboxílico. Se encontró que, específicamente para los ácidos carboxílicos mencionados de la presente invención, el procedimiento de la presente invención es un proceso eficiente y completo para la producción de estos ácidos carboxílicos utilizando como material de partida carboxilato de magnesio que puede hacerse a través de rutas de procesamiento de síntesis química, pero también si es aplicable a través de la fermentación.

Los inventores encontraron que la adición de HCl a una sal de magnesio de los ácidos carboxílicos seleccionados, y la posterior precipitación del ácido carboxílico de la solución, conduce a un aislamiento muy eficiente del ácido carboxílico de dicha solución de carboxilato de magnesio.

En particular, se encontró que el ácido carboxílico seleccionado podía precipitarse a partir de una solución de carboxilato acidificada con HCl con una eficiencia muy alta. Sin querer quedar ligado por teoría alguna, los inventores esperan que la alta eficiencia de la precipitación se deba a un efecto particular de salinización del $MgCl_2$ en la solución. En particular, se espera que el efecto de salinización sea causado por la combinación específica de HCl, magnesio y los ácidos carboxílicos seleccionados de la presente invención. Dado que los efectos de salinización son generalmente difíciles de predecir, el alto efecto de salinización de estos ácidos observado en el procedimiento de la invención fue una sorpresa para los inventores.

Así, al utilizar el procedimiento de la invención para los ácidos carboxílicos específicamente mencionados, se puede obtener un precipitado de ácido carboxílico en un alto rendimiento a partir de una solución de carboxilato de magnesio, cuya solución es, por ejemplo, una mezcla de fermentación obtenida en un proceso de fermentación. Además, el precipitado de ácido carboxílico obtenido tiene una pureza relativamente alta, ya que la etapa de precipitación en el procedimiento de la invención no da lugar a la precipitación de grandes cantidades de compuestos distintos del ácido carboxílico. Además, se obtiene una solución de cloruro de magnesio. Esta solución puede ser procesada posteriormente como se describe a continuación.

Además, la elección específica de HCl y carboxilato de magnesio permite reducir los residuos de sal, en particular cuando se combina con una etapa de descomposición térmica.

Preferentemente, el procedimiento comprende además las etapas de

- someter la solución de $MgCl_2$ a una etapa de descomposición térmica a temperaturas de al menos 300 °C, descomponiendo así el $MgCl_2$ en óxido de magnesio (MgO) y HCl; y
- opcionalmente, disolver el HCl formado en la etapa de descomposición térmica en agua, obteniendo así una solución de HCl; y
- opcionalmente poner el MgO en contacto con el agua, obteniendo así $Mg(OH)_2$, cuyo $Mg(OH)_2$ se recicla opcionalmente para su uso en un proceso de fermentación, preferentemente el proceso de fermentación con el que se proporciona el carboxilato de magnesio de la primera etapa.

La ventaja de estas etapas adicionales es que se puede obtener un procedimiento que no tiene desperdicio de sal, o sustancialmente no lo tiene. La solución de HCl puede reciclarse para la etapa de acidulación del procedimiento de la invención. El $Mg(OH)_2$ puede reciclarse para su uso en el proceso de fermentación.

El término "carboxilato", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a la base conjugada de un ácido carboxílico, que generalmente puede representarse mediante la fórmula RCOO-. El término "carboxilato de magnesio" se refiere a la sal de magnesio del ácido carboxílico que se va a preparar en el procedimiento de la invención.

El término "ácido carboxílico correspondiente al carboxilato" se refiere al ácido carboxílico que puede obtenerse acidificando el carboxilato. Por lo tanto, también puede denominarse carboxilato acidificado. El ácido carboxílico correspondiente al carboxilato puede estar representado generalmente por la fórmula RCOOH.

El término "precipitar", tal como se utiliza en la presente memoria, se refiere a la formación de material sólido a partir de un estado totalmente disuelto. El ácido carboxílico puede precipitarse en forma cristalina o en forma amorfa. Al precipitar el ácido carboxílico según el procedimiento de la invención, el ácido carboxílico también puede purificarse. En caso de que la solución de carboxilato de magnesio comprenda

impurezas disueltas, la precipitación del ácido carboxílico suele separar el ácido carboxílico de dichas impurezas.

El término "solución a precipitar", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a la solución que se va a someter a precipitación. Típicamente, este término se refiere a la solución que comprende ácido carboxílico y $MgCl_2$ obtenida después de la acidulación, opcionalmente después de que esta solución haya sido sometida a una etapa de concentración y/o a una etapa en la que se añade $MgCl_2$ adicional. Sin embargo, en el caso de una segunda o etapa adicional de precipitación, el término *"*solución *a* precipitar*"* se refiere al $MgCl_2$ El término *"*solución *a* precipitar", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a la solución que va a ser sometida a precipitación. Típicamente, este término se refiere a la solución que comprende ácido carboxílico y $MgCl_2$ obtenida después de la acidulación, opcionalmente después de que esta solución haya sido sometida a una etapa de concentración y/o a una etapa en la que se añade $MgCl_2$ adicional. Sin embargo, en el caso de una segunda o etapa adicional de precipitación, el término *"*solución *a* precipitar" se refiere a la solución de $MgCl_2$ obtenida después de la última etapa de precipitación, opcionalmente después de que esta solución haya sido sometida a una etapa de concentración y/o a una etapa en la que se añada $MgCl_2$ adicional. Dichas soluciones de $MgCl_2$ pueden seguir comprendiendo ácido carboxílico, que puede obtenerse sometiéndolo a una segunda o etapa adicional de precipitación.

Se encontró que el procedimiento de la presente invención funciona eficazmente para los ácidos carboxílicos seleccionados del grupo que consiste en el ácido 2,5-furandicarboxílico, el ácido fumárico, el ácido adípico, el ácido itacónico, el ácido cítrico, el ácido glutárico, el ácido maleico, el ácido malónico, el ácido oxálico y los ácidos grasos que tienen más de 10 átomos de carbono. Por consiguiente, el carboxilato de magnesio se selecciona entre las sales de magnesio de estos ácidos carboxílicos. Se han obtenido buenos resultados con un ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en el ácido adípico, el ácido itacónico, el ácido 2, 5-furandicarboxílico y el ácido fumárico.

El carboxilato de magnesio proporcionado en el procedimiento de la invención puede obtenerse en un proceso de fermentación.

El carboxilato de magnesio se proporciona (etapa a) anterior) en forma disuelta, como parte de una solución o suspensión. Dicha solución o suspensión que comprende carboxilato de magnesio disuelto puede ser acuosa y, en particular, puede obtenerse en un proceso de fermentación. Un ejemplo de suspensión puede ser, por ejemplo, una suspensión que comprenda carboxilato de magnesio disuelto y biomasa insoluble, como un caldo de fermentación. En caso de que el carboxilato de magnesio se proporcione en forma disuelta, la solución o suspensión de carboxilato de magnesio puede tener una concentración de 1-700 g, preferentemente 100-600 g, más preferentemente 200-500 g de carboxilato de magnesio por litro de solución o suspensión.

La concentración de carboxilato de magnesio a la que se produce la precipitación del ácido carboxílico tras la acidulación puede depender de la concentración de HCI. Por ejemplo, cuando se utiliza una solución de HCI con una alta concentración de HCI (por ejemplo, entre el 20 y el 30 % en peso) para acidificar el carboxilato, la precipitación del ácido carboxílico puede producirse a concentraciones de carboxilato relativamente bajas (por ejemplo, aproximadamente o entre el 1 y el 10 % en peso). Sin embargo, cuando se utiliza una concentración más baja de HCL (por ejemplo, entre el 10 y el 20 % en peso), puede ser necesaria una mayor concentración de carboxilato (por ejemplo, entre el 10 y el 50 % en peso) para que se produzca la precipitación. Por razones prácticas, el límite superior de la concentración de carboxilato de magnesio en una solución de carboxilato de magnesio es la solubilidad máxima del carboxilato de magnesio a una temperatura máxima de 75 °C. Esta concentración suele ser aproximadamente del 20 % en peso de carboxilato de magnesio o menor, en base al peso total de la solución. Sin embargo, puede variar según el carboxilato específico utilizado. Las concentraciones superiores al 20 % en peso pueden requerir que la solución tenga una temperatura de 75 °C o superior para que el carboxilato de magnesio esté completamente disuelto, temperatura que es mala para el equipo en lo que respecta a la sensibilidad a la corrosión de los materiales utilizados en presencia de HCl.

Para producir la mayor cantidad posible de ácido carboxílico después de la acidulación y la precipitación, la concentración de carboxilato que entra en la acidulación es preferentemente lo más alta posible. En caso de que el carboxilato de magnesio se proporcione en forma de solución, el límite superior de la concentración de carboxilato de magnesio viene determinado por la solubilidad del carboxilato de magnesio y la temperatura a la que el equipo sigue siendo suficientemente resistente a la corrosión debida al HCl. En el caso de que el carboxilato se suministre en forma de suspensión, la capacidad de agitación de la suspensión suele determinar el límite superior. En caso de que el carboxilato se proporcione como una torta sólida, la separación sólido-líquido y el agua adherida resultante suelen determinar el límite superior. Para mantener un alto rendimiento de ácido carboxílico tras la acidulación y la precipitación, la concentración de HCl es preferentemente tan alta como sea económicamente viable, ya que la introducción de agua adicional diluirá el sistema. La combinación de las concentraciones de entrada de carboxilato y HCl mencionadas anteriormente debe dar como resultado favorable una situación en la que el $MgCl_2$ permanezca en solución y se precipite la mayor cantidad posible de ácido carboxílico

durante la etapa de precipitación. El experto podrá variar las dos concentraciones para obtener el resultado deseado. Por ejemplo, se han obtenido buenos resultados utilizando una combinación de 15-25 % en peso de HCl y una concentración de carboxilato de magnesio de 20-50 % en peso a 40-75°C.

En caso de que se obtenga una solución o suspensión de carboxilato de magnesio a partir de un proceso de fermentación que no tenga una concentración de carboxilato de magnesio suficientemente alta, la solución puede concentrarse, por ejemplo, por evaporación.

En una realización preferente de la presente invención, el carboxilato de magnesio se obtiene en una fermentación que utiliza una base a base de magnesio para la neutralización con el fin de producir directamente el carboxilato de magnesio, a diferencia de realizar primero la fermentación y luego añadir una base para formar el carboxilato de magnesio, para mantener el proceso lo más simple posible y evitar el uso de etapas de procesamiento adicionales. El procedimiento de la presente invención comprende además preferentemente una fermentación de carboxilato de magnesio a 25-60°C, en la que la solución de carboxilato obtenida al añadir la base en la fermentación comprende un 1-30 % en peso de carboxilato de magnesio, de manera que el carboxilato de magnesio como producto de la fermentación no precipita directamente. Para que el carboxilato de magnesio precipite directamente en el caldo de fermentación durante la fermentación se requieren condiciones de fermentación bastante extremas como, por ejemplo, concentraciones de carboxilato de magnesio superiores al 40 % en peso o incluso superiores al 50 % en peso, que no son favorables para el microorganismo, el rendimiento de la fermentación y/o el equipo. Para que el carboxilato de magnesio se precipite del caldo de fermentación después de la fermentación, se aplica preferentemente una etapa de precipitación separada. Dicha etapa de precipitación es, por ejemplo, una etapa de concentración como se ha explicado anteriormente o una precipitación por enfriamiento como se explica más adelante. Posteriormente, el precipitado así obtenido puede disolverse en agua para formar una solución o suspensión acuosa de carboxilato de magnesio.

El procedimiento de la invención comprende además una etapa de acidulación, en la que el carboxilato de magnesio se acidifica con HCl, obteniendo así una solución que comprende ácido carboxílico y $MgCl_2$. Los inventores encontraron que se prefiere el HCl como agente acidificante sobre otros ácidos, como el H_2SO_4. En primer lugar, el uso de HCl proporciona una precipitación eficaz, como el ventajoso efecto de salinización descrito anteriormente. En particular, la presencia de $MgCl_2$ disminuye la solubilidad del ácido carboxílico, lo que da lugar a una precipitación más eficaz del mismo. Además, la reacción del carboxilato de magnesio con el HCl da lugar a una sal con una solubilidad relativamente alta ($MgCl_2$), en particular en comparación con otras sales de magnesio, incluido el $MgSO_4$, y también en comparación con muchos ácidos carboxílicos. Es deseable una alta solubilidad de la sal obtenida por acidificación, porque debe precipitar la menor cantidad posible de esta sal en la etapa de precipitación. Por lo tanto, la concentración máxima de ácido carboxílico en la solución que se va a precipitar está determinada en parte por la solubilidad de la sal obtenida en la etapa de acidulación. Así, en caso de que la sal tenga una alta solubilidad, se puede obtener una alta concentración de ácido carboxílico sin precipitación de la sal, lo que resulta en una precipitación eficiente del ácido carboxílico.

La acidulación se realiza típicamente utilizando un exceso de HCl. El exceso es preferentemente escaso, de tal manera que la solución de $MgCl_2$ obtenida después de la precipitación no sea altamente ácida, lo que puede no ser deseable en vista del procesamiento posterior de dicha solución. Por ejemplo, el exceso de HCl utilizado puede ser tal que la solución de $MgCl_2$ resultante después de la precipitación tenga un pH de 1 o superior, como un pH de 1,5. El experto sabe cómo calcular, basándose en la estoquiometría de la reacción, el exceso máximo admisible para un pH de 1 o superior. Para obtener una acidulación suficientemente completa, la solución de $MgCl_2$ resultante tiene preferentemente un pH inferior a 4, más preferentemente inferior a 3.

La acidulación con HCI (etapa b) anterior) se lleva a cabo poniendo el carboxilato de magnesio (en forma sólida, suspensión o solución) en contacto con una solución acuosa de HCl o poniendo una solución o suspensión de carboxilato de magnesio en contacto con gas HCl.

Si se utiliza una solución de HCl en la etapa de acidulación, ésta comprende preferentemente al menos un 5 % en peso, más preferentemente al menos un 10 % en peso y aún más preferentemente al menos un 20 % en peso de HCl. Estas concentraciones son generalmente suficientes para acidificar el carboxilato de magnesio. Las altas concentraciones de HCl pueden ser deseables debido al efecto de eliminación de la sal antes mencionado. Debido al bajo punto de ebullición del HCl y al azeótropo HCl/H_2O, la concentración de HCl en una solución de HCl no suele ser superior al 40%, en particular cuando se utiliza una solución de HCl a presión atmosférica.

Preferentemente, se utiliza una concentración de HCl del 15 al 25 % en peso, en base al peso total de la solución de HCl. No obstante, también pueden emplearse concentraciones de HCl de hasta el 100%, en cuyo caso la solución de HCl se utiliza normalmente a mayor presión (por ejemplo, por encima de la presión atmosférica) y opcionalmente a bajas temperaturas (por ejemplo, por debajo de 20 °C).

En el caso de que se utilice HCl gas, éste puede ponerse en contacto con una solución o suspensión de carboxilato. En particular, el HCl gas puede ser soplado a través de la solución o suspensión. En caso de

que se utilice HCl gas, el HCl puede provenir de una etapa de descomposición térmica, como por ejemplo se describe más adelante.

Preferentemente, la acidificación se realiza a una temperatura de 75 °C o menor. A temperaturas más altas, resulta antieconómico adaptar el equipo a las duras condiciones. Teniendo en cuenta el punto de congelación del agua, la acidificación se suele realizar a una temperatura superior a 0 °C. Las temperaturas superiores a 20 °C pueden ser preferentes para evitar el uso de máquinas de refrigeración. Son más preferentes las temperaturas de 40 °C o más, o incluso de 60 °C o más, porque a estas temperaturas más altas se puede disolver más carboxilato de magnesio. La temperatura de la solución o suspensión de carboxilato de magnesio suele estar determinada por la temperatura a la que se lleva a cabo la acidificación y se corresponde con la misma.

El procedimiento de la invención puede comprender una etapa de concentración, en la que se concentra la solución obtenida tras la acidulación con HCl. Una mayor concentración de ácido carboxílico en la solución aumentará la eficacia de la precipitación del ácido carboxílico. La etapa de concentración puede realizarse por evaporación. En la etapa de concentración, puede eliminarse entre el 10 y el 90% de la cantidad total de agua presente en la solución. Sin embargo, preferentemente no se precipita $MgCl_2$ como resultado de la concentración. Por lo tanto, la solución obtenida tras la acidulación se concentra preferentemente hasta una concentración de $MgCl_2$ igual o inferior al punto de saturación del $MgCl_2$.

El procedimiento de la invención comprende además la precipitación del ácido carboxílico de la solución obtenida en la etapa de acidulación o, si está presente, de la solución obtenida en la etapa de concentración. Esta etapa puede denominarse la (primera) etapa de precipitación. La precipitación puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento de precipitación conocido en la técnica, como la precipitación reactiva o mediante el enfriamiento, la concentración, la evaporación de la solución a precipitar o la adición de un antisolvente a la solución a precipitar.

La precipitación se establece preferentemente mediante la acidificación del carboxilato de magnesio con HCl. Este tipo de precipitación puede denominarse precipitación reactiva. En la precipitación reactiva, la precipitación tiene lugar durante la acidulación. Por consiguiente, la acidificación del carboxilato de magnesio y la precipitación del ácido carboxílico así obtenido se realizan en una sola etapa. En consecuencia, el procedimiento de la invención comprenderá las etapas de proporcionar carboxilato de magnesio obtenido opcionalmente en un proceso de fermentación (como se ha descrito anteriormente); y acidificar el carboxilato de magnesio con HCl (por ejemplo, una solución acuosa de HCl), obteniendo así un precipitado de ácido carboxílico y una solución de $MgCl_2$. Se observa que la etapa de precipitación da lugar en realidad a una suspensión con el precipitado de ácido carboxílico presente en la solución de $MgCl_2$.

La precipitación reactiva puede llevarse a cabo eligiendo las condiciones en la etapa de acidulación de manera que pueda producirse una precipitación inmediata del ácido carboxílico. El experto sabrá cómo establecer tales condiciones. En particular, la concentración de carboxilato de magnesio puede elegirse de manera que la acidulación con HCl dé lugar a una concentración de ácido carboxílico superior al punto de saturación del ácido carboxílico. Como sabrá el experto, el valor del punto de saturación depende del ácido carboxílico utilizado.

La etapa de precipitación también puede llevarse a cabo enfriando la solución que se va a precipitar, por ejemplo, la solución formada en la etapa de acidulación o, en su caso, la solución obtenida en la etapa de concentración. Este tipo de precipitación puede denominarse precipitación por enfriamiento. La etapa de enfriamiento puede requerir que la solución que se va a precipitar se caliente primero a una temperatura en la que se disuelvan sustancialmente todo el $MgCl_2$ y el ácido carboxílico. La solución a precipitar puede enfriarse desde una temperatura superior a la temperatura de nucleación del ácido carboxílico en la solución hasta una temperatura inferior a la temperatura de nucleación del ácido carboxílico en la solución. La temperatura de nucleación es la temperatura más alta a la que se forman los sólidos, en particular, el precipitado. Esta temperatura depende, entre otro, de la concentración de $MgCl_2$, del ácido carboxílico y de la presencia de otros componentes. Por lo tanto, no es posible dar un valor único para la temperatura de nucleación. Sin embargo, en general, la solución a precipitar se enfría desde una temperatura de al menos 35°C hasta una temperatura inferior a 30°C, preferentemente desde al menos 40°C hasta una temperatura inferior a 25°C. Las diferencias de temperatura más elevadas permiten aumentar el rendimiento del precipitado de ácido carboxílico. En el caso de una precipitación por enfriamiento, la concentración de ácido carboxílico antes del enfriamiento es preferentemente tan cercana a la solubilidad como sea económicamente factible. La concentración de ácido carboxílico puede ser igual al punto de saturación o hasta 5 g/L, preferentemente hasta 10 g/L, inferior al punto de saturación del ácido carboxílico.

Además, la precipitación puede establecerse concentrando la solución que comprende ácido carboxílico y $MgCl_2$, preferentemente por evaporación. La evaporación de parte del disolvente de la solución que comprende el ácido carboxílico y el $MgCl_2$ dará lugar a una mayor concentración del ácido carboxílico y a un mayor efecto de salinización, lo que mejora la precipitación.

Además, la precipitación puede establecerse añadiendo un antisolvente a la solución a precipitar. Ejemplos de antisolventes son alcoholes, éteres y cetonas.

Preferentemente, la solución de $MgCl_2$ obtenida tras la precipitación puede someterse a una segunda y/o adicional etapa de precipitación, formando así un precipitado adicional de ácido carboxílico y una segunda y/o adicional solución de $MgCl_2$. La segunda o etapa adicional de precipitación puede realizarse para recuperar al menos una parte del ácido carboxílico que queda en la solución de $MgCl_2$ obtenida en la etapa de precipitación anterior. En este caso, esta etapa de precipitación anterior de la invención puede denominarse primera etapa de precipitación. La solución de $MgCl_2$ obtenida en la primera precipitación del procedimiento puede comprender todavía pequeñas cantidades de ácido carboxílico. Para recuperar al menos una parte de este ácido carboxílico, puede realizarse una segunda etapa de precipitación. Esta segunda etapa de precipitación puede llevarse a cabo en condiciones similares a las de la primera etapa de precipitación, incluyendo una etapa de concentración y/o la adición de $MgCl_2$ realizada antes de la etapa de precipitación.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende una primera reacción de precipitación, que es una etapa de precipitación reactiva, tras la cual la solución de $MgCl_2$ obtenida en esta etapa se somete a una etapa de enfriamiento y/o evaporación. La etapa de enfriamiento y/o evaporación son otras etapas de precipitación, en las que se precipita ácido carboxílico adicional y se mejoran así las pérdidas de ácido carboxílico y los rendimientos del proceso.

Antes de cualquier etapa de precipitación, puede añadirse cloruro de magnesio a la solución a precipitar o a la solución de HCl. Esta solución a precipitar puede ser la solución que comprende la solución de carboxilato de magnesio (por ejemplo, en caso de precipitación reactiva) o la solución que comprende el ácido carboxílico y el cloruro de magnesio (tal como se obtiene en la etapa de acidulación). Este cloruro de magnesio añadido puede aumentar el efecto de salinización, potenciando así la precipitación del ácido carboxílico.

Preferentemente, el procedimiento comprende además las etapas de

- someter la solución de $MgCl_2$ a una etapa de descomposición térmica a temperaturas de al menos 300 °C, descomponiendo así el $MgCl_2$ en MgO y HCl; y
- disolver el HCl formado en la etapa de descomposición térmica en agua, obteniendo así una solución de HCl; y
- poner el MgO en contacto con el agua, obteniendo así $Mg(OH)_2$.

Como se ha descrito anteriormente, la ventaja de estas etapas adicionales es que se puede obtener un procedimiento que no tiene desperdicio de sal, o sustancialmente no lo tiene.

La descomposición térmica como se describe en el presente documento también puede aplicarse adecuadamente en el procedimiento de la invención. En consecuencia, la descomposición térmica utilizada en la invención puede llevarse a cabo pulverizando la solución de $MgCl_2$ en contacto con una corriente de gas caliente. La temperatura del gas caliente deberá ser igual a la temperatura a la que se lleva a cabo la descomposición térmica, como se describe a continuación.

La combinación de la descomposición térmica en una separación ácido-sal de carboxilato de magnesio de un proceso de fermentación no ha sido descrita anteriormente, según el mejor conocimiento del solicitante. Los inventores se dieron cuenta de que el $MgCl_2$ puede descomponerse térmicamente por pirohidrólisis a temperaturas relativamente bajas (por ejemplo, en contraste con el $CaCl_2$, que comienza a descomponerse a unos 800 °C o más). Esto es ventajoso, porque el MgO formado seguirá teniendo una reactividad lo suficientemente alta como para poder ser utilizado eficazmente, por ejemplo, en la fermentación.

Los aparatos adecuados para llevar a cabo la descomposición térmica son conocidos en la técnica. La descomposición térmica puede llevarse a cabo utilizando un horno de calcinación, por ejemplo un horno de calcinación por pulverización o un horno de calcinación por lecho fluido. Tales aparatos pueden obtenerse, por ejemplo, en SMS Siemag. Se prefiere el uso de un horno de calcinación por pulverización. Un horno de calcinación por pulverización tiene un bajo coste energético (también comparado con un horno de calcinación por lecho fluido), porque requiere temperaturas relativamente bajas (como se describe más adelante). Además, el horno de calcinación por pulverización produce partículas de MgO reactivas, que son muy adecuadas para su uso como agente neutralizador en la fermentación.

Preferentemente, la descomposición térmica se lleva a cabo a una temperatura de al menos 300 °C, que es la temperatura mínima a la que se descompone el $MgCl_2$. Preferentemente, la descomposición térmica se lleva a cabo a una temperatura de al menos 350 °C, por ejemplo 350-450 °C. Debido a los costes energéticos, la temperatura es preferentemente inferior a 1000 °C, más preferentemente inferior a 800 °C. Por ejemplo, la temperatura a la que se realiza la descomposición térmica puede ser de 350-600 °C o de 300-400 °C. Además, utilizar una temperatura demasiado alta para la etapa de descomposición térmica

no es deseable, porque reducirá la reactividad del MgO formado, de manera que es menos adecuado para su uso como agente neutralizador en la fermentación.

La descomposición térmica, tal como se aplica en la presente invención, se lleva a cabo preferentemente a una presión de 0,1-10 bares. Sin embargo, el uso de una presión elevada puede ser indeseable, debido a un mayor riesgo de corrosión debido a que el HCl no puede condensarse. Preferentemente, la descomposición térmica se lleva a cabo a presión atmosférica, en particular cuando se utiliza un horno de calcinación, para evitar costes energéticos innecesarios y la necesidad de un costoso equipo de alta presión.

El óxido de magnesio (MgO) es uno de los productos de la descomposición térmica y se obtiene típicamente en forma de polvo. El óxido de magnesio se hidrata con agua, por ejemplo, enfriando el MgO con agua, formando así una suspensión de hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_{2)}$. La suspensión de hidróxido de magnesio se recicla preferentemente para su uso en el proceso de fermentación. Por ejemplo, el $Mg(OH)_2$ puede utilizarse como agente neutralizador en un proceso de fermentación. En este caso, el $Mg(OH)_2$ puede lavarse primero con agua para eliminar los iones de cloruro, normalmente hasta un contenido inferior a 1000 ppm. La presencia de iones de cloruro no es deseable, porque pueden causar problemas de corrosión cuando se añaden a un recipiente de fermentación.

Dado que el $Mg(OH)_2$ tiene una baja solubilidad en el agua, esta etapa de lavado no suele dar lugar a la pérdida de cantidades significativas de $Mg(OH)_2$. Alternativamente, el $Mg(OH)_2$ se convierte primero en carbonato de magnesio ($MgCO_3$), que luego se utiliza como agente neutralizador en un proceso de fermentación. También puede aplicarse una combinación de estas dos etapas, en las que una parte del $Mg(OH)_2$ se lava y se reutiliza, y una segunda parte se convierte en $MgCO_3$ y luego se reutiliza en el proceso. Una parte del MgO puede incluso utilizarse directamente en la fermentación. El HCl obtenido en la etapa de descomposición térmica puede disolverse en agua, formando así una solución acuosa de HCl. Preferentemente, el HCl obtenido en la etapa de descomposición térmica se recicla utilizándolo en la etapa de acidificación en el procedimiento de la invención, por ejemplo como HCl gas o como solución acuosa de HCl.

El carboxilato de magnesio proporcionado en el procedimiento de la invención puede obtenerse en un proceso de fermentación. En dicho proceso de fermentación, una fuente de carbohidratos se fermenta típicamente por medio de un microorganismo para formar un ácido carboxílico. Posteriormente, se añade una base de magnesio como agente neutralizador durante la fermentación para proporcionar la sal de magnesio del ácido carboxílico. Ejemplos de bases de magnesio adecuadas son el hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), el carbonato de magnesio ($MgCO_3$) y el bicarbonato de magnesio ($Mg(HCO_3)_2$). La ventaja del uso de $Mg(OH)_2$ como base es que este compuesto puede ser proporcionado por el procedimiento de la invención. El uso de $MgCO_3$ también puede ser deseable y puede obtenerse fácilmente, convirtiendo el $Mg(OH)_2$ obtenido en el procedimiento de la invención. Además, el uso de $MgCO_3$ o $Mg(OH)_2$ es deseable, porque no se espera que el hidróxido y el carbonato tengan un efecto negativo en el efecto de salinización del procedimiento de la invención (cualquier carbonato que quede después de la neutralización puede dejar la solución como CO_2 gas).

En una realización, el proceso de fermentación puede comprender una etapa de purificación, en la que el carboxilato de magnesio obtenido durante la cristalización se cristaliza a partir del caldo de fermentación, que puede disolverse posteriormente en agua para formar una solución acuosa, que suele tener una mayor concentración de carboxilato que el caldo de fermentación. Esta etapa de purificación puede tener la ventaja de que se puede obtener un mayor rendimiento en la primera etapa de precipitación debido a la mayor concentración del carboxilato de magnesio.

Sin embargo, como se ha descrito anteriormente, el carboxilato de magnesio permanece preferentemente en forma disuelta cuando se añade la base de magnesio como agente neutralizador. Esto tiene la ventaja de que el carboxilato de magnesio es bombeable y puede utilizarse directamente en la etapa de acidulación. Además, la etapa de acidulación es fácil de controlar cuando el carboxilato de magnesio está en forma disuelta. En particular, el carboxilato de magnesio presente en la solución o suspensión de carboxilato de magnesio obtenida tras la adición de la base de magnesio comprende al menos un 90 % en peso, preferentemente al menos un 95 % en peso, más preferentemente al menos un 99 % en peso de carboxilato de magnesio en forma disuelta. Pequeñas cantidades de sólidos (hasta el 10 % en peso) aún pueden no conducir los efectos negativos descritos anteriormente.

La cristalización puede comprender al menos una de entre las etapas de concentración, como una etapa de evaporación de agua, una etapa de enfriamiento, una etapa de siembra, una etapa de separación, una etapa de lavado y una etapa de recristalización. La concentración puede realizarse como una etapa separada o junto con la cristalización (por ejemplo, la cristalización por evaporación).

La invención se ilustra además con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Preparación de dicarboxilato de magnesio

Se añadió hidróxido de magnesio a una solución de ácido dicarboxílico en agua y se calentó hasta su completa disolución. Se utilizaron cuatro ácidos carboxílicos diferentes: ácido adípico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido 2,5-furandicarboxílico. Las cantidades de cada componente se indican en la Tabla 1. La solución de dicarboxilato resultante debía parecerse a una solución de dicarboxilato de magnesio obtenida en un proceso de fermentación. Aunque una solución de dicarboxilato de magnesio obtenida en un proceso de fermentación generalmente comprende compuestos distintos del dicarboxilato de magnesio, como una cantidad relativamente grande de impurezas, se consideró que la solución de dicarboxilato de magnesio preparada para este ejemplo se asemejaba suficientemente a una solución de dicarboxilato de magnesio obtenida en un proceso de fermentación para mostrar la prueba de principio de que la invención funciona.

Tabla 1.

Tipo de ácido dicarboxílico	Óxido de magnesio	Ácido dicarboxílico	agua
	[g]	[g]	[g]
Ácido adípico	47	171	767
Ácido fumárico	6,4	18,6	1082
Ácido itacónico	51	164	745
Ácido 2, 5-furandicarboxílico	2,4	9,5	528

Ejemplo 2: Precipitación de ácido dicarboxílico

A la solución de dicarboxilato de magnesio del ejemplo 1 se añadió una cierta cantidad de una solución acuosa de HCl, como se indica en la Tabla 2. La temperatura de las mezclas así obtenidas también se indica en la Tabla 2. La mezcla se enfrió a 20 °C y se formó un precipitado. Durante el enfriamiento, se tomaron muestras de la solución por cada 10±1º centígrados. Se determinó la composición de las muestras y la cantidad total de precipitado formado.

Tabla 2.

Tipo de ácido dicarboxílico	Solución de dicarboxilato de magnesio	Concentración de HCl	HCl	T,o
	[g]	[%(g/g)]	[g]	[°C]
Ácido adípico	985	37	231	80
Ácido fumárico	1107	34,4	36	60
Ácido itacónico	960	37	249	60
Ácido 2, 5-furandicarboxílico	541	37	12	50

Las muestras se tomaron sólo de la solución (para el muestreo, se detuvo el agitador unos segundos y, tras la sedimentación de los cristales, se tomó la muestra de la capa superior). El magnesio y el ácido dicarboxílico en la solución se analizaron y se expresaron como g/g de agua. La cantidad de cristales producidos se calculó como diferencia entre la masa dicarboxílica inicial y la masa dicarboxílica restante en la solución.

Los resultados se muestran en la Tabla 3 - Tabla 6 para el ácido adípico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido 2,5 furandicarboxílico respectivamente.

Tabla 3.

Temperatura (°C)	Concentración de ácido adípico en la solución (% peso)	Concentración de Mg en la solución (% peso)	Cantidad de precipitado formado (g)
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

Tabla 4.

Temperatura (°C)	Concentración de ácido fumárico en la solución (% peso)	Concentración de Mg en la solución (mg/kg)	Cantidad de precipitado formado (g)
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

Tabla 5.

Temperatura (°C)	Concentración de ácido itacónico en la solución (% peso)	Concentración de Mg en la solución (%[g/g])	Cantidad de precipitado formado (g)
60	13,2	2,6	0
50	9,4	2,8	50,7
41	6,0	2,7	92,6

Temperatura (°C)	Concentración de ácido itacónico en la solución (% peso)	Concentración de Mg en la solución (%[g/g])	Cantidad de precipitado formado (g)
30	4,1	2,8	114,7
20	2,6	2,4	131,5

Tabla 6.

Temperatura (°C)	Concentración de ácido 2,5-furandicarboxílico en la solución (% peso)	Conc. de Mg (% peso)	Cantidad de precipitado formado (g)
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

Estos resultados corresponden a una recuperación total de más del 97 % para el ácido adípico, del 72 % para el ácido fumárico, del 80 % para el ácido itacónico y del 96 % para el ácido 2,5-furandicarboxílico.

Este ejemplo muestra que el ácido adípico, el ácido fumárico, el ácido itacónico y el ácido 2,5-furandicarboxílico pueden obtenerse eficazmente utilizando el procedimiento de la invención. Durante la precipitación, la mayor parte del ácido dicarboxílico precipita, mientras que prácticamente todos los iones de magnesio permanecen en solución. Puede concluirse que la acidulación con HCl y la posterior cristalización dan lugar a una separación muy eficiente de los ácidos dicarboxílicos de la solución de dicarboxilato de magnesio.

Ejemplo 3: Precipitación de ácido cítrico

En un primer experimento con ácido cítrico, se añadieron 5 g de ácido cítrico a una solución saturada de $MgCl_2$.

En un segundo experimento con ácido cítrico, se añadieron 15 g de ácido cítrico a una solución saturada de $MgCl_2$.

En un tercer experimento con ácido cítrico, se añadieron 5 g de cloruro de magnesio a una solución saturada de ácido cítrico.

En un cuarto experimento con ácido cítrico, se añadieron 15 g de cloruro de magnesio a una solución saturada de ácido cítrico.

En los cuatro experimentos se formó un precipitado. El contenido de ácido cítrico y Mg del precipitado se analizó mediante HPLC. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7.

Experimento	ácido cítrico (% peso)	Mg (% peso)	$MgCl_2$ (% peso)*
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
* La cantidad de $MgCl_2$ se calculó a partir de la concentración de Mg encontrada.			

Este experimento muestra que el ácido cítrico puede precipitarse a partir de una solución de cloruro de magnesio.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de recuperación de un ácido carboxílico, que comprende las etapas de:

a. proporcionar carboxilato de magnesio en forma disuelta, como parte de una solución o suspensión acuosa obtenida en un proceso de fermentación, en el que el ácido carboxílico correspondiente al carboxilato se selecciona del grupo que consiste en ácido 2,5-furandicarboxílico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido itacónico, ácido cítrico, ácido glutárico, ácido maleico, ácido malónico, ácido oxálico y ácidos grasos con más de 10 átomos de carbono;

b. acidificar el carboxilato de magnesio con cloruro de hidrógeno (HCl), obteniendo así una solución que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio ($MgCl_2$), en el que dicha acidificación comprende poner en contacto dicho carboxilato de magnesio en forma sólida, suspensión o solución con una solución acuosa de HCl o poner en contacto una solución o suspensión de carboxilato de magnesio con HCl gas;

c. opcionalmente una etapa de concentración, en la que se concentra la solución que comprende el ácido carboxílico y el $MgCl_2$; y

d. precipitar el ácido carboxílico a partir de la solución que comprende el ácido carboxílico y el $MgCl_2$, obteniendo así un precipitado de ácido carboxílico y una solución de $MgCl_2$, en el que la suspensión acuosa proporcionada en la etapa a) se **caracteriza porque** al menos el 90 % en peso del carboxilato de magnesio comprendido en la misma está en forma disuelta.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además:

someter la solución de $MgCl_2$ a una etapa de descomposición térmica a temperaturas de al menos 300°C, descomponiendo así el $MgCl_2$ en óxido de magnesio (MgO) y HCl;

disolver el HCl formado en la etapa de descomposición térmica en agua, obteniendo así una solución de HCl; y

poner el MgO en contacto con el agua, obteniendo así $Mg(OH)_2$, que opcionalmente se recicla para su uso en un proceso de fermentación.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 que comprende además someter la solución de $MgCl_2$ a una etapa de descomposición térmica a una temperatura de al menos 300°C, descomponiendo así el $MgCl_2$ en óxido de magnesio (MgO) y HCl.

4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que dicho HCl obtenido en la etapa de descomposición térmica se utiliza en dicha etapa de acidificación bien como HCl gas o bien como solución acuosa de HCl, obteniéndose dicha solución mediante la disolución en agua del HCl formado en la etapa de descomposición térmica.

5. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que al menos una parte de dicho MgO se recicla para su uso en dicho proceso de fermentación.

6. El procedimiento según la reivindicación 3 comprende además poner en contacto al menos una parte de dicho MgO con agua, obteniendo así $Mg(OH)_2$.

7. El procedimiento según la reivindicación 6, en el que al menos una parte de dicho $Mg(OH)_2$ se recicla para su uso en dicho proceso de fermentación.

8. El procedimiento según la reivindicación 3, que comprende

- poner en contacto al menos una parte de dicho MgO con agua, obteniendo así $Mg(OH)_2$; y,

- convertir al menos una parte de dicho $Mg(OH)_2$ en $MgCO_3$, que se utiliza entonces como agente neutralizador en dicho proceso de fermentación.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 8, en el que la descomposición térmica se lleva a cabo utilizando un horno de calcinación por pulverización.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 9, en el que la descomposición térmica se lleva a cabo a una presión de, o entre, 0,1-10 bares, preferentemente a presión atmosférica.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en el que la descomposición térmica se realiza a una temperatura de 300-450°C.

12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, en el que la descomposición térmica se lleva a cabo pulverizando la solución de $MgCl_2$ en contacto con una corriente de gas caliente.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la acidificación del carboxilato de magnesio y la precipitación del ácido carboxílico así formado se realizan en una sola etapa.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende una etapa de concentración, en la que la solución que comprende el ácido carboxílico y el $MgCl_2$ se concentra hasta una concentración de ácido carboxílico que es igual, o hasta, 5 g/L, inferior al punto de saturación del ácido carboxílico.

15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende una etapa de concentración, en el que la solución que comprende el ácido carboxílico y el $MgCl_2$ se concentra hasta una concentración de ácido carboxílico que es igual, o hasta, 10 g/L inferior al punto de saturación del ácido carboxílico.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la solución de $MgCl_2$ o la solución concentrada de $MgCl_2$ se somete a una segunda etapa de precipitación para recuperar al menos parte del ácido carboxílico que queda en la solución de $MgCl_2$ obtenida en la primera etapa de precipitación.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la segunda precipitación se realiza enfriando y/o concentrando la solución de $MgCl_2$.

18. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que la segunda precipitación se lleva a cabo enfriando y/o concentrando la solución de $MgCl_2$ desde una temperatura de al menos 30°C hasta una temperatura inferior a 25°C.

19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en el que se añade $MgCl_2$ adicional a la solución de $MgCl_2$ antes de la segunda precipitación.

20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que el ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido adípico, ácido itacónico, ácido 2, 5-furandicarboxílico y ácido fumárico.

21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que el carboxilato de magnesio se acidifica con una solución de HCl.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, en el que dicha solución de HCl comprende al menos 5 % en peso de HCl, preferentemente al menos 10 % en peso de HCl y más preferentemente al menos 20 % en peso de HCl.

23. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, en el que el carboxilato de magnesio se proporciona en forma disuelta, como parte de una solución acuosa o como parte de una suspensión acuosa obtenida en un proceso de fermentación, y en el que la solución acuosa o la suspensión acuosa comprende al menos un 10 % en peso de carboxilato de magnesio, en base al peso total de la solución o suspensión, y en el que la solución que comprende el ácido carboxílico y $MgCl_2$ comprende al menos un 5 % en peso de $MgCl_2$, en base al peso total de la solución que comprende el ácido carboxílico.

24. Procedimiento según la reivindicación 23, en el que la solución acuosa o la suspensión acuosa comprende al menos un 15 % en peso de carboxilato de magnesio, en base al peso total de la solución o la suspensión, y en el que la solución que comprende el ácido carboxílico y $MgCl_2$ comprende al menos un 10 % en peso de $MgCl_2$, en base al peso total de la solución que comprende el ácido carboxílico.

25. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho carboxilato de magnesio se obtiene mediante la neutralización del ácido carboxílico obtenido como producto de fermentación con una base de magnesio.

26. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el carboxilato de magnesio se obtiene en un proceso de fermentación, cuto proceso comprende una etapa de purificación, en la que el carboxilato de magnesio se cristaliza a partir del caldo de fermentación.

27. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, en el que el carboxilato de magnesio se obtiene en un proceso de fermentación, cuyo proceso comprende una etapa de purificación, en la que el carboxilato de magnesio se cristaliza a partir del caldo de fermentación y posteriormente se disuelve en agua para formar una solución acuosa.