



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 175 794**

51 Int. Cl.:  
**C07C 51/43** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **98948948 .9**

86 Fecha de presentación : **09.09.1998**

87 Número de publicación de la solicitud: **1015410**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.07.2000**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de ácido acrílico y ácido metacrílico.**

30 Prioridad: **12.09.1997 DE 197 40 252**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.11.2002**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.03.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.03.2008**

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Eck, Bernd;  
Machhammer, Otto;  
Proll, Theo;  
Schliephake, Volker;  
Thiel, Joachim y  
Bröllos, Klaus**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 175 794 T5

# ES 2 175 794 T5

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de ácido acrílico y ácido metacrílico.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ácido acrílico o ácido metacrílico.

El ácido acrílico es un producto químico básico significativo. Debido a su doble enlace muy reactivo, así como a la función ácida, es apropiado especialmente como monómero para la obtención de polímeros. De la cantidad obtenida de monómeros de ácido acrílico se esterifica la mayor parte antes de la polimerización -por ejemplo para dar pegamentos, dispersiones o esmaltes-. Sólo la menor parte de monómeros de ácido acrílico obtenidos se polimeriza directamente -por ejemplo para dar "superabsorbentes"-. Mientras que generalmente en la polimerización directa de ácido acrílico se requieren monómeros de pureza elevada, los requisitos en pureza de ácido acrílico no son tan elevados si estos se esterifican antes de la polimerización.

15 Generalmente es sabido que se puede obtener ácido acrílico mediante oxidación en fase gaseosa de propeno con oxígeno molecular catalizada por vía heterogénea en catalizadores que se encuentran en estado de agregación sólido a temperaturas entre 200 y 400°C, en una etapa o en dos etapas a través de acroleína (véase, por ejemplo, DE-A-1 962 431, DE-A-2 943 707, DE-C-1 205 502, DE-A-195 08 558, EP-A-0 257 565, EP-A-0 253 409, DE-A-2 251 364, EP-A-0 117 146, GB-B-1 450 986 y EP-A-0 293 224). En este caso se emplean catalizadores multicomponentes oxidicos, por ejemplo a base de óxidos de los elementos molibdeno, bismuto y hierro (en la primera etapa), o bien molibdeno y vanadio (en la segunda etapa).

Por la DE-C-2 136 396 es conocida la separación de ácido acrílico, a partir de los gases de reacción obtenidos en la oxidación catalítica de propeno o bien acroleína, mediante absorción en contracorriente con una mezcla constituida por aproximadamente un 75% en peso de difeniléter y aproximadamente un 25% en peso de difenilo. Además, por la DE-A-2 449 780 es conocido el enfriamiento del gas de reacción caliente mediante evaporación parcial del disolvente en un condensador directo (instalación de extinción). Antes de la absorción en contracorriente. En este caso, así como en otros pasos de procedimiento, es problemática la formación de productos sólidos en las instalaciones, que reducen la disponibilidad de las mismas. Según la DE-A-4 308 087, esta formación de productos sólidos se puede reducir añadiéndose a la mezcla de disolventes de difeniléter y difenilo, relativamente apolar, un disolvente polar, como ftalato de dimetilo, en una cantidad de un 0,1 a un 25% en peso.

Además de la absorción descrita anteriormente del producto de reacción que contiene ácido acrílico en una mezcla de disolventes de punto de ebullición elevado, otros procedimientos conocidos prevén una condensación total de ácido acrílico, y de agua de reacción producida además en la oxidación catalítica. En este caso se produce una disolución acuosa de ácido acrílico, que ese puede elaborar adicionalmente a través de destilación con un agente azeótropo (véase, por ejemplo DE-C 3 429 391, JP-A-1 124 766, JP-A-7 118 766, JP-A-7 118 966-R, JP-A-7 118 968-R, JP-A-A7 241 885) o a través de un procedimiento de extracción (véase DE-A-2 164 767, JP-A-5 81 40-039 y JP-A-4 80 91 013). En la EP-A-0 551 111, la mezcla de ácido acrílico y productos secundarios obtenida por medio de oxidación catalítica en fase gaseosa se pone en contacto con agua en una torre de absorción, y la disolución acuosa obtenida se destila en presencia de un disolvente, que forma un azeótropo con productos polares de bajo punto de ebullición, como agua o ácido acético. La DE-C-2 323 328 describe la separación de ácido acrílico a partir de una lixiviación de esterificado acuoso de butanol-ácido acrílico mediante extracción con una mezcla especial de disolventes orgánicos.

45 En los procedimientos descritos anteriormente es desfavorable que, para la extracción o absorción, se emplea un disolvente orgánico, que se separa de nuevo en otra etapa de procedimiento, como una rectificación, en el caso de carga térmica elevada. En este caso existe el peligro de una polimerización de ácido acrílico.

La JP-A-07 082 210 describe un procedimiento para la purificación de ácido acrílico que contiene, además de ácido acrílico, ácido acético, ácido propiónico, acroleína y furfural. En este procedimiento, tras adición de agua se lleva a cabo una cristalización en vacío, alcanzándose una pureza de un 99,6% tras separación y lavado de los cristales de ácido acrílico. La patente japonesa 45-32417 da a conocer un procedimiento en el que se extrae una disolución de ácido acrílico, o bien disolución de ácido metacrílico acuosa, que contiene adicionalmente ácido acético y ácido propiónico, con heptano o tolueno, y a continuación se elimina agua del extracto mediante destilación. En la siguiente etapa se enfría el extracto remanente a -20 hasta -80°C, para ocasionar una cristalización de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico. Los cristales se separan, y las aguas madres se recirculan al proceso de extracción. Según esta solicitud de patente es necesario el empleo de un disolvente, o bien agente de extracción orgánico, ya que, en caso contrario, la disolución solidifica sin que los cristales precipiten, si esta se enfría. En este procedimiento, además de la adición de un disolvente orgánico, es desfavorable que para la separación de agua se deba llevar a cabo una destilación. La patente canadiense 790 625 se refiere a otro proceso de purificación para ácido acrílico crudo mediante cristalización fraccionada. En el caso de ácido propiónico como impureza principal de ácido acrílico puro, la temperatura no se reduce por debajo de la temperatura peritética del sistema ácido acrílico-ácido propiónico, mientras que en el caso de ácido acético como impureza principal, la temperatura no se reduce por debajo de la temperatura eutéctica del sistema ácido acrílico-ácido acético. El ácido acrílico empleado para la cristalización se obtiene en este caso según procedimientos convencionales, por ejemplo mediante oxidación en fase gaseosa de propeno o acroleína, y a continuación se somete a una purificación previa mediante procedimientos convencionales conocidos, por ejemplo extracción. Según los datos de la solicitud de patente, la cristalización de ácido acrílico se lleva a cabo de modo preferente esencialmente en ausencia de agua.

## ES 2 175 794 T5

En la EP-A.0 616 998 se describe un procedimiento para la purificación de ácido acrílico por medio de una combinación de cristalización dinámica y estática, utilizándose como producto de empleo ácido acrílico purificado previamente, por ejemplo ácido acrílico purificado previamente por destilación.

5 En los procedimientos descritos en los anteriores documentos es común que requieran una purificación previa de ácido acrílico antes de la cristalización. Ya que en el caso de purificación previa se emplea generalmente disolventes orgánicos, que se separan de nuevo a continuación en el caso de carga térmica elevada, en este caso existe siempre el problema de una polimerización indeseable de ácido acrílico.

10 Por la EP-A-0 002 612, que se refiere a un procedimiento para la purificación de ácido acrílico presente en disolución acuosa mediante cristalización fraccionada, es conocida la adición de sales a la disolución de ácido acrílico para fraccionar el eutéctico agua-ácido acrílico, que se sitúa en un 63% de contenido volumétrico de ácido acrílico.

15 La EP-A-0 675 100 describe un procedimiento para la obtención de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados con 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo ácido metacrílico, mediante deshidratación por oxidación del correspondiente ácido carboxílico saturado con 3 a 6 átomos de carbono, seguida de cristalización en fusión con destilación fraccionada subsiguiente, o seguida de destilación fraccionada con cristalización en fusión subsiguiente.

20 La tarea de la presente invención consiste en crear un procedimiento en el que se obtenga ácido acrílico o ácido metacrílico sin etapas de procedimiento costosas en pureza elevada.

La solución de este problema parte de un procedimiento para la separación de ácido acrílico o ácido metacrílico a partir de una mezcla gaseosa que se presenta como producto crudo de la oxidación catalítica en fase gaseosa de alcanos, alquenos, alcoholes y/o alcoholes con 3 a 4 átomos de carbono y/o precursores.

25 El procedimiento según la invención para la separación de ácido acrílico o ácido metacrílico está caracterizado porque

- a) se condensa la mezcla gaseosa,
- 30 b) se cristaliza ácido acrílico o ácido metacrílico a partir de la disolución obtenida en la etapa a),
- c) se separan los cristales obtenidos de las aguas madre de la etapa b),
- 35 d) y al menos se devuelve una cantidad parcial de aguas madre de la etapa c) a la etapa a) tras la separación.

Se descubrió que el ácido acrílico o el ácido metacrílico de una mezcla de productos gaseosa, que se somete a una condensación, se puede cristalizar directamente a partir de la disolución producida en la condensación. En este caso es especialmente importante que, a tal efecto, no se requiera ninguna etapa de purificación adicional ni ninguna adición de sustancias auxiliares.

40 En una forma de ejecución preferente, la condensación en la etapa (a) se lleva a cabo en una columna. Otras formas de ejecución preferentes de la invención resultan de la descripción subsiguiente y del ejemplo.

45 En el procedimiento según la invención, el ácido acrílico o el ácido metacrílico se cristalizan directamente y de manera inmediata sin otras etapas intermedias o etapas de purificación, y sin adición de sustancias auxiliares a partir de la disolución, que se produce en la condensación de la mezcla de productos. Esta mezcla de productos tiene la composición de un producto de reacción formado en la oxidación catalítica en fase gaseosa para dar el ácido.

50 La única figura muestra un ejemplo de ejecución preferente para la puesta en práctica del procedimiento según la invención.

### *Obtención de una mezcla de productos gaseosa que contiene ácido acrílico o ácido metacrílico*

55 En primer lugar se obtiene una mezcla de productos gaseosa, que tiene la composición de una mezcla de reacción de oxidación catalítica en fase gaseosa de alcanos, alquenos, alcoholes y/o alcoholes con 3, o bien 4 átomos de carbono, y/o precursores de los mismos, para dar ácido acrílico o ácido metacrílico. La mezcla de productos gaseosa se obtiene de modo especialmente ventajoso mediante oxidación catalítica en fase gaseosa de propeno, propano, acroleína, terc-butanol, isobuteno, isobutano, aldehído isobutírico, metacroleína, ácido isobutírico o metil-terc-butiléter. Como compuestos de partida se pueden emplear todos los precursores de los compuestos con 3 a 4 átomos de carbono citados anteriormente, en los cuales el verdadero compuesto de partida con 3 a 4 átomos de carbono se forma sólo como intermedio durante la oxidación en fase gaseosa. A modo de ejemplo, para la obtención de ácido acrílico cítense metil-terc-butiléter o ácido isobutírico. Tanto ácido acrílico, como también ácido metacrílico, se pueden obtener directamente a partir de propano, o bien isobutano.

65 Como producto crudo se presenta una mezcla gaseosa de oxidación catalítica en fase gaseosa de alcanos, alquenos, alcoholes y/o alcanos con 3 a 4 átomos de carbono, y/o precursores de los mismos, para dar ácido acrílico o ácido metacrílico.

## ES 2 175 794 T5

Es especialmente ventajosa la reacción catalítica en fase gaseosa de propeno y/o acroleína para dar ácido acrílico con oxígeno molecular según procedimientos conocidos, en especial como se describe en los documentos citados anteriormente. En este caso se trabaja preferentemente a temperaturas entre 200 y 450°C, y en caso dado a presión elevada. Como catalizadores heterogéneos se emplean preferentemente catalizadores multicomponentes oxidicos a bases de óxido de molibdeno, bismuto y hierro en la primera etapa (oxidación de propeno para dar acroleína) y óxidos de molibdeno y vanadio en la segunda etapa (oxidación de acroleína para dar ácido acrílico). Estas reacciones se llevan a cabo, a modo de ejemplo, en una etapa o en dos etapas. Si se emplea propano como sustancia de partida, este se puede hacer reaccionar para dar una mezcla de propeno/propano mediante: oxideshidrogenado catalítico, como se describe, por ejemplo, en Catálisis Today 24 (1995), 307 - 313 o la US-A-5 510 558; mediante oxideshidrogenado homogéneo, como se describe, por ejemplo, en CN-A-1 105 352; o mediante deshidrogenado catalítico, como se describe, por ejemplo, en EP-A-0 253 409, DE-A-195 08 558, EP-A-0 293 224 o EP-A-0 117 146. Las mezclas de propeno/propano apropiadas son también propeno de refinería (70% de propeno y 30% de propano) o propeno de craqueo (95% de propeno y 5% de propano). En principio se pueden oxidar mezclas de propeno/propano, como la citada anteriormente con oxígeno o aire, o una mezcla de oxígeno y nitrógeno de cualquier composición para dar acroleína y ácido acrílico. En el caso de empleo de una mezcla de propeno/propano, el propano actúa como gas diluyente y/o reactivo. Un procedimiento apropiado se describe también en la EP-B-0 608 838, en la que se hace reaccionar propano directamente como reactivo para dar ácido acrílico.

La reacción de propeno para dar ácido acrílico es fuertemente exotérmica. El gas de reacción que, además de los eductos y productos, contiene ventajosamente un gas diluyente inerte, por ejemplo gas de circulación (véase a continuación), nitrógeno ambiental, uno o varios hidrocarburos saturados con 1 a 6 átomos de carbono, en especial metano y/o propano, y/o vapor de agua, puede absorber, por lo tanto, sólo una pequeña parte de calor de reacción. Aunque el tipo de reactores empleados no está sujeto a ninguna limitación, en la mayor parte de los casos se emplean cambiadores de calor de haz de tubos, que están cargados con el catalizador de oxidación, ya que en estos la parte predominante de calor liberado en la reacción se puede descargar las paredes del tubo refrigeradas mediante convección y radiación.

En la oxidación catalítica en fase gaseosa no se obtiene ácido acrílico puro, sino una mezcla gaseosa que, además de ácido acrílico, contiene como componente secundarios esencialmente acroleína no transformada y/o propeno, vapor de agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, propano, oxígeno, ácido acético, ácido propiónico, formaldehído, otros aldehídos, y anhídrido de ácido maleico. Habitualmente, la mezcla de productos de reacción contiene, referido en cada caso a la mezcla de reacción total, un 1 a un 30% en peso de ácido acrílico, un 0,05 a un 1% en peso de propeno, y un 0,05 a un 1% en peso de acroleína, un 0,05 a un 10% en peso de oxígeno, un 0,05 a un 2% en peso de ácido acético, un 0,01 a un 2% en peso de ácido propiónico, un 0,05 a un 1% en peso de formaldehído, un 0,05 a un 2% en peso de aldehídos, un 0,01 a un 0,5% en peso de anhídrido de ácido maleico, y un 20 a un 98% en peso, preferentemente un 50 a un 98% en peso de gases diluyentes inertes. Como gases diluyentes inertes están contenidos en especial hidrocarburos saturados con 1 a 6 átomos de carbono, como un 0 a un 90% en peso de metano y/o propano, además de un 1 a un 30% en peso de vapor de agua, un 0,5 a un 15% en peso de óxidos de carbono, y un 0 a un 90% en peso de nitrógeno, respectivamente referido a un 100% en peso de gas diluyente.

El ácido metacrílico se puede obtener análogamente a ácido acrílico mediante reacción catalítica en fase gaseosa de compuestos de partida con 4 átomos de carbono con oxígeno molecular. El ácido metacrílico es obtenible de modo especialmente ventajoso, por ejemplo, mediante oxidación catalítica en fase gaseosa de isobuteno, isobutano, terc-butanol, aldehído iso-butírico, metacroleína o metil-terc-butíléter. Como catalizadores se emplean igualmente catalizadores de óxidos mixtos de metales de transición (por ejemplo Mo, V, W y/o Fe), llevándose a cabo la reacción, a modo de ejemplo, en una etapa o varias etapas. Los procedimientos especialmente apropiados son aquellos en los que la obtención se efectúa partiendo de metacroleína, en especial si la metacroleína se genera mediante oxidación catalítica en fase gaseosa de terc-butanol, isobutano o isobuteno, o mediante reacción de formaldehído con aldehído propiónico según la EP-B-0 092 097 o la EP-B-0 058 927. Por consiguiente, existe también la posibilidad de obtener ácido metacrílico en dos etapas mediante (I) condensación de aldehído propiónico con formaldehído (en presencia de una amina secundaria como catalizador) para dar metacroleína, y (II) oxidación subsiguiente de metacroleína para dar ácido metacrílico. En la EP-B-0 608 838 se describe otro procedimiento apropiado en el que se hace reaccionar isobutano como reactivo directamente para dar ácido metacrílico.

Al igual que en la obtención de ácido acrílico no se obtiene ácido metacrílico puro, sino una mezcla gaseosa que, además de ácido metacrílico, contiene como componentes secundarios esencialmente metacroleína no transformada y/o vapor de agua monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, ácido acético, ácido propiónico, otros aldehídos y anhídrido de ácido maleico. El procedimiento según la invención se emplea especialmente si la mezcla de reacción contiene un 0,02 a un 2% en peso de metacroleína, referido a la mezcla de reacción total, y por lo demás esencialmente los mismos componentes correspondientes que en la obtención de ácido acrílico.

### Etapa (a)

En la etapa (a) se somete la mezcla de productos gaseosa que contiene ácido acrílico o ácido metacrílico a una condensación, en especial una condensación parcial o total, obteniéndose una disolución.

La condensación se lleva a cabo preferentemente en una columna. En este caso se emplea una columna con elementos de inserción eficaces en la separación, en especial con empaquetaduras, cuerpos de relleno y/o platos, preferentemente platos de burbujas, platos de tamizado, platos de válvulas y/o platos de flujo doble. En este caso, los

componentes condensables de la mezcla de productos gaseosa obtenida se condensan de manera fraccionada mediante enfriamiento. Ya que la mezcla gaseosa, debido a las impurezas y gases de dilución, contiene una fracción de productos de punto de ebullición elevado, punto de ebullición medio y bajo punto de ebullición, así como componentes no condensables, en la columna pueden estar previstas una o varias extracciones laterales en los correspondientes puntos.

En contrapartida a una condensación habitual, una condensación en una columna posibilita, por lo tanto, ya una separación en los componentes aislados. Las columnas apropiadas comprenden al menos un dispositivo de refrigeración, para lo cual son apropiados todos los transmisores de calor o cambiadores de calor, comunes, en los que el calor formado en la condensación se descarga de manera indirecta (externa). Son preferentes cambiadores de calor de haz de tubos, cambiadores de calor de haz de tubos, cambiadores de calor de placas y refrigeradores de aire. Los medios refrigerantes apropiados son aire en el correspondiente refrigerador de aire, y líquidos refrigerantes, en especial agua, en otros dispositivos refrigerantes. Si está previsto sólo un dispositivo refrigerante, este se incorpora en la cabeza de la columna, en la que se condensa la fracción de bajo punto de ebullición. Ya que la mezcla gaseosa que contiene ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, comprende varias fracciones, es conveniente incorporar varios dispositivos refrigerantes en diversas secciones de la columna, por ejemplo un dispositivo refrigerante en la sección inferior de la columna para la condensación de la fracción de punto de ebullición elevado, y un dispositivo refrigerante en la cabeza de la columna para la condensación de la fracción de bajo punto de ebullición. La fracción con el ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, se extrae la parte media de la columna a través de una o varias descargas laterales. Por consiguiente, en la condensación se extrae como fracción de productos de punto de ebullición medio la disolución que se cristaliza en la etapa (b). La presión presente en la columna depende de la cantidad de componentes no condensables, y asciende preferentemente a 0,5-5 bar de presión absoluta, en especial 0,8-3 bar de presión absoluta. Las condiciones de operación exactas para la columna, como control de temperatura y presión, conexión de dispositivo(s) refrigerante(s), disposición de descarga lateral/de descargas laterales para la extracción de ácido acrílico, o bien metacrílico, selección de la altura de la columna y del diámetro de la columna, número y distancia de elementos de inserción/platos eficaces en la separación en la columna, o tipo de elementos de inserción de columna eficaces en la separación, se pueden determinar por el especialista en el ámbito de ensayos habituales en la técnica en dependencia de la tarea de separación. En una forma de ejecución preferente, la mezcla gaseosa caliente se enfría directa o indirectamente antes de la condensación. En el caso de refrigeración directa es preferente que la mezcla gaseosa se enfríe con ayuda de la fracción de productos de punto de ebullición elevado condensados a partir de la mezcla gaseosa. En otro caso se incorpora al procedimiento una sustancia auxiliar que, no obstante, se debe elaborar de nuevo. Desde el punto de vista de la instalación, esta refrigeración previa se puede integrar en la zona de cola de la columna (con o sin elementos de inserción de columna), o por separado de la columna en una única instalación, por ejemplo un refrigerante gaseoso, un aparato de extinción o un recipiente flash. En un acondicionamiento de la invención especialmente preferente, la condensación de la mezcla de reacción gaseosa se desarrolla en una columna como sigue, dividiéndose la columna en diversas secciones, en las que se solucionan los diferentes problemas técnicos de procedimiento siguientes:

- Zona de cola:

*Enfriamiento de la mezcla gaseosa caliente.*

En la zona de cola se introduce y se enfría la mezcla gaseosa caliente. Esto se puede efectuar a través de refrigeración indirecta, por ejemplo cambiador de calor, o refrigeración directa con fracción de productos de punto de ebullición elevado como medio refrigerante condensada en la sección siguiente de la columna.

- Primer circuito refrigerante:

*Condensación de la fracción de productos de punto de ebullición elevado.*

En la zona del primer circuito refrigerante se descarga el calor de condensación de manera externa a través del primer circuito refrigerante por medio de un cambiador de calor, por ejemplo con agua como medio refrigerante, descargándose de la columna la fracción de productos de punto de ebullición elevado condensada, enfriándose por medio del cambiador de calor, y devolviéndose a la columna una parte de la fracción de productos de punto de ebullición elevado refrigerada, condensada, mientras que la otra parte, habitualmente menos de un 1% en peso, referido a un 100% en peso de condensado, se esclusa en la extracción lateral. La fracción de productos de punto de ebullición elevado recirculada, condensada, se conduce en contracorriente respecto al gas ascendente.

- Primer circuito refrigerante hasta extracción lateral:

*Concentración de productos de punto de ebullición elevado.*

Entre el primer circuito refrigerante y la extracción lateral se efectúa hacia el primer circuito refrigerante una concentración por destilación y condensación de la fracción de productos de punto de ebullición elevado a partir de la corriente gaseosa conducida en contracorriente hacia arriba.

- Extracción lateral:

*Extracción de ácido.*

A través de la extracción lateral se descarga el ácido acrílico, o bien ácido metacrílico.

## ES 2 175 794 T5

- *Extracción lateral hasta el segundo circuito refrigerante:*

*Concentración de la fracción de productos de punto de ebullición medio.*

5 En la zona entre la extracción lateral y el segundo circuito refrigerante se efectúa la concentración de la fracción de productos de punto de ebullición medio a partir de la corriente gaseosa conducida en contracorriente hacia arriba, concentrándose la fracción de productos de punto de ebullición medio hacia la extracción lateral.

10 - *Segundo circuito refrigerante:*

*Condensación de la fracción de productos de punto de ebullición medio.*

15 En la zona del segundo circuito refrigerante se efectúa la condensación de la fracción de productos de bajo punto de ebullición a partir de la corriente gaseosa conducida en contracorriente hacia arriba. El calor de condensación se descarga externamente a través del segundo circuito refrigerante por medio de un cambiador de calor, por ejemplo con agua como medio refrigerante, extrayéndose la fracción de productos de bajo punto de ebullición condensada, enfriándose, y devolviéndose a la columna una parte de la fracción de productos de bajo punto de ebullición refrigerada, condensada, mientras que la otra parte se esclusa. Los  
20 componentes no condensados, en cuyo caso se trata preferentemente de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno, metano, propano y propeno, se extraen de la cabeza de la columna.

Además, la condensación se puede efectuar en una o en varias etapas según procedimientos habituales, no estando  
25 sujeto el tipo de condensación a ninguna limitación especial. Ventajosamente, la condensación se lleva a cabo con un condensador directo, poniéndose en contacto el condensado ya generado con el producto de reacción gaseoso caliente. Como instalación para la condensación son apropiados en especial lavadores de pulverizado, lavadores Venturi, columnas de burbujas o instalaciones con superficies rociadas.

30 La mezcla obtenida mediante condensación parcial o total del producto de reacción a partir de la mezcla de productos gaseosos obtenida, en especial el condensado de la fracción de punto de ebullición medio en el caso de condensación en una columna, contiene preferentemente un 60 a un 99,5% en peso de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, un 0,1 a un 40% en peso de agua, además un 0,1 a un 15% en peso de impurezas, en especial, referido respectivamente a un 100% en peso de condensado, un 0,01 a un 5% en peso de (met)acroleína, un 0,05 a un 5% en peso de ácido  
35 acético, un 0,01 a un 5% en peso de ácido propiónico, un 0,01 a un 5% en peso de formaldehído, un 0,01 a un 5% en peso de otros aldehídos, y un 0,01 a un 5% en peso de ácido maleico. En la condensación se obtiene de modo especialmente preferente una mezcla que contiene un 93 a un 98% en peso de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, un 1 a un 5% en peso de agua, además de un 0,5 a un 5% en peso de impurezas, en especial, referido respectivamente a un 100% en peso de condensado, un 0,01 a un 3% en peso de acroleína o bien metacroleína, u 0,1 a un 3% en peso de  
40 ácido acético, un 0,01 a un 3% en peso de ácido propiónico, un 0,01 a un 3% en peso de formaldehído, un 0,01 a un 3% en peso de otros aldehídos, y un 0,01 a un 3% en peso de ácido maleico.

Etapas (b)

45 En la etapa (b) se cristaliza la disolución obtenida en la etapa (a), que contiene ácido acrílico, o bien ácido metacrílico. Por consiguiente, la disolución obtenida en la etapa de condensación se alimenta directamente a la cristalización. En este caso se trabaja sin adición de un disolvente, en especial sin adición de un disolvente orgánico. El procedimiento de cristalización empleado no está sujeto a ninguna limitación. La cristalización se puede llevar a cabo continua o discontinuamente, en una etapa o en varias etapas. La cristalización se efectúa preferentemente en una etapa. En  
50 otra forma de ejecución preferente de la invención, la cristalización se lleva a cabo como cristalización fraccionada. Habitualmente, en cristalizaciones fraccionadas, todas las etapas que generan un cristalizado que es más puro que la disolución de ácido acrílico, o bien la disolución de ácido metacrílico acuosa alimentada, se llaman etapas de purificación, y todas las demás etapas se llaman etapas de descarga. Convenientemente, los procedimientos de varias etapas se realizan en este caso según el principio de contracorriente, en el que, tras la cristalización en cada etapa, el cristalizado  
55 se separa de las aguas madre, y este cristalizado se alimenta a la etapa respectiva con el siguiente grado de pureza más elevado, mientras que se alimenta el residuo de cristalización a la respectiva etapa con el siguiente grado de pureza más reducido.

La temperatura de la disolución durante la cristalización se sitúa ventajosamente entre + 5°C y + 14°C, en especial  
60 entre 8°C y 12°C. El contenido en producto sólido en el cristizador se sitúa ventajosamente entre 0 y 80 g/100 g, preferentemente entre 15 y 35 g de producto sólido/100 g.

En un acondicionamiento ventajoso de la invención, la cristalización se efectúa mediante refrigeración de paredes de instalación, o mediante evaporación de la disolución en vacío. En la cristalización mediante enfriamiento, el calor se  
65 descarga a través de refrigeradores de rayado, que están unidos a una caldera de agitación o un depósito sin mecanismo de agitación. La circulación de la suspensión cristalina se garantiza en este caso mediante una bomba. Además, también existe la posibilidad de descargar el calor a través de una caldera de agitación con agitador de paso de pared. Otra forma de ejecución preferente en la cristalización por refrigeración es el empleo de cristales de disco refrigerante,

## ES 2 175 794 T5

como se obtienen, por ejemplo, de la firma Gouda (Holanda). En otra variante apropiada para la cristalización mediante enfriamiento, el calor se descarga a través de transmisores de calor convencionales (preferentemente transmisores de calor de haz de tubos o placas). Estas instalaciones, en contrapartida a refrigerantes de rayado, calderas de agitación con agitadores de paso de pared o discos de cristalización por refrigeración, no poseen ningún dispositivo para evitar capas de cristalización sobre superficies transmisoras de calor. Si en la operación se alcanza un estado en el que la resistencia de paso de calor aumenta mediante formación de cristales a un valor demasiado elevado, se efectúa el cambio a una segunda instalación. Durante este tiempo de operación de la segunda instalación se regenera la primera instalación (preferentemente mediante fusión de la capa de cristalización o barrido de la instalación con disolución insaturada). Si en la segunda instalación se alcanza una resistencia de paso de calor demasiado elevada, se cambia de nuevo a la primera instalación, etc. Esta variante se puede realizar también con más de dos instalaciones alternativamente. Además, la cristalización se puede efectuar mediante una evaporación convencional de la disolución en vacío. En otra ejecución ventajosa de la invención, la cristalización se efectúa en instalaciones en las que los cristales en la instalación cristalización crecen en superficies refrigeradas, es decir, están fijados en la instalación (por ejemplo procedimientos de cristalización en capas de la firma Sulzer Chemtech (Suiza) o procedimientos de cristalización estáticos de la firma BEFS PROKEM (Francia)).

### Etapas (c)

En la etapa (c) se separan de las aguas madre los cristales de ácido acrílico, o bien cristales de ácido metacrílico obtenidos. Para el caso de cristalización en capas o de cristalización estática, la separación de los cristales de las aguas madre se puede efectuar en la propia instalación de cristalización, ya que los cristales están fijados en la instalación, y las aguas madre se pueden eliminar de nuevo de la instalación mediante descarga. La eliminación de los cristales de la instalación de cristalización se efectúa mediante fusión de los cristales y su siguiente descarga de la fusión. Para el caso de cristalización en suspensión son apropiados todos los procedimientos conocidos de separación sólido-líquido. En una forma preferente de ejecución de la invención, los cristales se separan de las aguas madre mediante filtración y/o centrifugado. Ventajosamente, a la filtración o al centrifugado se antepone un espesado previo de la suspensión, por ejemplo mediante hidrociclón(es). Para el centrifugado son apropiadas todas las centrífugas conocidas que funcionan discontinua o continuamente. En el más ventajoso de los casos se emplea centrífugas de empuje, que se pueden accionar en una o varias etapas. Además, también son apropiadas centrífugas de tamizado helicoidales o centrífugas de descarga helicoidales (decantadores). Una filtración se efectúa ventajosamente por medio de embudos de filtración a presión, que se accionan de manera discontinua o continua, con o sin mecanismo agitador, o por medio de filtros de banda. Generalmente, la filtración se puede efectuar bajo presión o en vacío.

Durante y/o tras la separación sólido-líquido pueden estar previstos otros pasos de procedimiento para el aumento de la pureza de cristales, o bien de la torta de cristalización. En un acondicionamiento de la invención especialmente ventajoso, tras la separación de los cristales de las aguas madre sigue un lavado de una o varias etapas y/o exudado de los cristales o de la torta de cristalización. En el lavado, la cantidad de líquido se sitúa de manera apropiada entre 0 y 500 g de líquido/100 g de cristalizado, preferentemente entre 30 y 200 g de líquido de lavado/100 g de cristalizado. El líquido de lavado empleado no está sujeto a ninguna limitación. No obstante, ventajosamente se lava con producto puro, es decir, con un líquido que contiene ácido acrílico, o bien ácido metacrílico cuya pureza es más elevada que la de la torta de cristalización a lavar. Además, también es posible un lavado con agua. El lavado se puede efectuar en instalaciones apropiadas a tal efecto. Ventajosamente se emplean columnas de lavado, en las que la separación de aguas madre y el lavado se efectúan en una instalación, centrífugas que se pueden accionar en una o en varias etapas, o embudos filtrantes a presión o filtros de banda. El lavado se puede llevar a cabo en una o varias etapas en centrífugas o filtros de bandas. En este caso, el líquido de lavado se puede enfriar en contracorriente respecto a la torta de cristalización.

En el caso de exudado se trata de una fusión local de zona impurificadas. La cantidad de exudado se sitúa ventajosamente entre 0 y 100 g de cristalizado fundido/100 g de cristalizado antes del exudado, preferentemente entre 5 y 35 g de cristalizado fundido/100 g de cristalizado. Es especialmente preferente la puesta en práctica del exudado en centrífugas o filtros de banda. También puede ser apropiada la puesta en práctica de una combinación de lavado y exudado en una instalación.

Los cristales de ácido acrílico, o bien cristales de ácido metacrílico tras la separación sólido-líquido, y en caso dado lavado y/o exudado adicional, constituyen el ácido purificado del procedimiento. La pureza de los cristales obtenidos asciende generalmente a un 97 hasta un 99,99% en peso de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, en especial a un 98,5 hasta un 99,9% en peso de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico. Los cristales obtenidos conforme al procedimiento según la invención contienen cantidades muy reducidas de impurezas, como ácido acético, ácido maleico o aldehídos.

En caso deseado, el ácido purificado se puede esterificar según métodos conocidos, o purificar adicionalmente según métodos conocidos.

### Etapas (d)

En la etapa (d), las aguas madre de la etapa (c) remanentes tras la separación de los cristales se devuelven al menos parcialmente de manera directa a la etapa de condensación (a). La fracción de aguas madre recirculadas se sitúa entre un 80 y un 100% en peso, esta se sitúa preferentemente en un 100% en peso.

## ES 2 175 794 T5

La figura muestra un ejemplo de ejecución preferente para la puesta en práctica del procedimiento según la invención. A través del conducto 2 y el condensador 3 se alimenta aire a los reactores de síntesis 4 y 5. A través del conducto 9 antes del condensador 6, al reactor 4 se alimenta adicionalmente gas de circulación condensado, que está constituido esencialmente por nitrógeno, óxidos de carbono y eductos no transformados, junto con propeno, o bien isobuteno procedente del conducto 1. En el reactor de síntesis 4 tiene lugar la primera etapa de oxidación en fase gaseosa de dos etapas, esto es, la oxidación de propeno, o bien isobuteno para dar la correspondiente acroleína. En el reactor de síntesis 5 se oxida entonces la acroleína para dar el correspondiente ácido. En este caso se forma una mezcla de productos gaseosa que, además del ácido, contiene otras impurezas citadas anteriormente. Esta se alimenta a través del conducto 7 al condensador 8, en el que se enfría y condensa. El condensador 8 está configurado como columna en la figura. La parte no condensada de la mezcla de productos se descarga a través del conducto 9, del que se devuelve una parte como gas circulante, como se describe anteriormente, al reactor 4 y la otra parte, ventajosamente un 50% de la corriente total del conducto 9, se descarga como gas de descarga de la instalación a través del conducto 10. La fracción de productos de punto de ebullición elevado condensada se descarga a través del conducto 18, mientras que la fracción de productos de bajo punto de ebullición condensada se descarga a través del conducto 19. La fracción de productos de punto de ebullición medio condensada, que contiene la mayor parte de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, se alimenta a través del conducto 11 (extracción lateral) al dispositivo de cristalización 12, en el que se lleva a cabo la cristalización. Las aguas madre de la cristalización se alimentan junto con el cristalizado, a través del conducto 13, a una instalación apropiada 14 para la separación sólido-líquido, descargándose el cristalizado a través del conducto 15 y las aguas madre a través del conducto 16. Al menos una parte de las aguas madre se conduce al condensador 8 a través del conducto 17, preferentemente en la zona de extracción lateral (conducto 11), y por consiguiente se alimenta de nuevo a la condensación. Por consiguiente, a través del conducto 15 se descarga el ácido crudo purificado.

Mediante la recirculación de aguas madre en la etapa de condensación, la presente invención posibilita un rendimiento elevada hasta un 99,5%. El procedimiento según la invención es apropiado en especial para la separación de ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, a partir de tales mezclas de gases de reacción, que contienen cantidades significativas de vapor de agua.

Frente a los procedimientos conocidos hasta la fecha, el procedimiento según la invención ofrece además la ventaja de proporcionar un ácido crudo con muy buena calidad tras condensación de la mezcla de productos formada en la oxidación en fase gaseosa, mediante cristalización directamente a partir de la disolución producida en la condensación. En el caso de empleo de una cristalización con más de una etapa de purificación se puede generar directamente un ácido puro, no debiéndose efectuar una purificación previa, por el contrario que en los documentos citados anteriormente, patente canadiense 790 625, JP-A-0 07 082 210-A y EP-A-0 616 998.

Otra ventaja importante del procedimiento según la invención consiste en que el procedimiento se lleva a cabo relativamente en frío, es decir, la corriente principal de ácido acrílico se conduce directamente a través de condensación y cristalización como producto del proceso. Ya que, por el contrario que en el estado de la técnica, no se añade ninguna sustancia auxiliar, y por lo tanto no es necesaria una carga térmica elevada (en especial con contenidos elevados en ácido acrílico) para la separación de esta sustancia auxiliar, se reducen problemas de polimerización y el empleo de estabilizadores de proceso, como se presentan en este caso en el estado de la técnica. Además se evita o reduce con ello el Fouling. Es sorprendente que sea posible poder cristalizar directamente las disoluciones de ácido acrílico o disoluciones de ácido metacrílico obtenidas mediante oxidación en fase gaseosa y condensación, y que con ello se obtengan productos de pureza muy elevada. En especial es sorprendente que esto sea posible también en el caso de condensados acuosos.

La invención se explica más detalladamente por medio del siguiente ejemplo, que representa una forma preferente de ejecución de la invención.

### Ejemplo

Se obtuvo la siguiente mezcla gaseosa de productos con una temperatura de 270°C mediante oxidación catalítica en fase gaseosa de propeno.



# ES 2 175 794 T5

TABLA 1

| Componentes                | Concentración % en peso. |
|----------------------------|--------------------------|
| Agua                       | 4,358                    |
| Formaldehído               | 0,20                     |
| Acido acético              | 0,43                     |
| Acido acrílico             | 10,1                     |
| Anhídrido de ácido maleico | 0,07                     |
| Acido benzoico             | 0,02                     |
| Acroleína                  | 0,1                      |
| Anhídrido de ácido ftálico | 0,01                     |
| Acido propiónico           | 0,002                    |
| Acido maleico              | 0                        |
| Acrilato de alilo          | 0,001                    |
| Benzaldehído               | 0,001                    |
| Furfural                   | 0,002                    |
| Fenotiazina                | 0                        |
| Nitrógeno                  | 76,4                     |
| Oxígeno                    | 3,6                      |
| Oxido de carbono           | 0,75                     |
| Oxido de carbono           | 2,62                     |
| Propeno                    | 0,52                     |
| Propano                    | 0,73                     |

La mezcla (10931 g/h) se alimentó a la etapa de condensación (a). Como instalación de condensación se empleó una columna de platos con 27 platos de burbujas. La temperatura en la cola de la columna ascendía a 100°C. El calor de condensación se descargó a través de transmisores de calor en los platos 1 y 27. En la cabeza de la columna se añadió fenotiazina como estabilizador. En el plato 27 se extrajo una corriente de 425 g/h de la siguiente composición:

TABLA 2

| Componentes                | Concentración % en peso. |
|----------------------------|--------------------------|
| Agua                       | 89,47                    |
| Formaldehído               | 0,125                    |
| Acido acético              | 6,345                    |
| Acido acrílico             | 4,0                      |
| Anhídrido de ácido maleico | < 0,0001                 |
| Acido benzoico             | < 0,0001                 |
| Acroleína                  | 0,0541                   |
| Anhídrido de ácido ftálico | < 0,0001                 |
| Acido propiónico           | < 0,0001                 |
| Acido maleico              | < 0,0001                 |
| Acrilato de alilo          | 0,0012                   |
| Benzaldehído               | < 0,0001                 |
| Furfural                   | < 0,0001                 |
| Fenotiazina                | < 0,0001                 |
| Nitrógeno                  | 0                        |
| Oxígeno                    | 0                        |
| Oxido de carbono           | 0                        |
| Oxido de carbono           | 0                        |
| Propeno                    | 0                        |
| Propano                    | 0                        |

## ES 2 175 794 T5

En la cola de la columna se extrajo una corriente de 2 g/h de la siguiente composición:

TABLA 3

| Componentes                | Concentración % en peso. |
|----------------------------|--------------------------|
| Agua                       | 1,21                     |
| Formaldehído               | 0,0036                   |
| Acido acético              | 0,879                    |
| Acido acrílico             | 39,45                    |
| Anhídrido de ácido maleico | 34,55                    |
| Acido benzoico             | 10,931                   |
| Acroleína                  | 0,0103                   |
| Anhídrido de ácido ftálico | 5,465                    |
| Acido propiónico           | 0,0477                   |
| Acido maleico              | < 0,0001                 |
| Acrilato de alilo          | 0,0113                   |
| Benzaldehído               | < 0,2673                 |
| Furfural                   | < 0,3639                 |
| Fenotiazina                | 6,8039                   |
| Nitrógeno                  | 0                        |
| Oxígeno                    | 0                        |
| Oxido de carbono           | 0                        |
| Oxido de carbono           | 0                        |
| Propeno                    | 0                        |
| Propano                    | 0                        |

El gas de escape tenía la siguiente composición:

TABLA 4

| Componentes                | Concentración % en peso. |
|----------------------------|--------------------------|
| Agua                       | 0,982                    |
| Formaldehído               | 0,239                    |
| Acido acético              | 0,0305                   |
| Acido acrílico             | 0,0103                   |
| Anhídrido de ácido maleico | < 0,0001                 |
| Acido benzoico             | < 0,0001                 |
| Acroleína                  | 0,1253                   |
| Anhídrido de ácido ftálico | < 0,0001                 |
| Acido propiónico           | < 0,0001                 |
| Acido maleico              | < 0,0001                 |
| Acrilato de alilo          | < 0,0001                 |
| Benzaldehído               | < 0,0001                 |
| Furfural                   | < 0,0001                 |
| Fenotiazina                | < 0,0001                 |
| Nitrógeno                  | 89,054                   |
| Oxígeno                    | 4,1797                   |
| Oxido de carbono           | 0,873                    |
| Oxido de carbono           | 3,050                    |
| Propeno                    | 0,6054                   |
| Propano                    | 0,850                    |

## ES 2 175 794 T5

El gas de escape de la columna de condensación se devolvió a la reacción (60% en peso), o bien se excluyó del proceso (40% en peso).

- En el fondo 11 se extrajo de la columna una corriente líquida de 4657 g/h y 84,5°C, que se cristalizó a continuación.  
5 Esta corriente tenía la siguiente composición:

TABLA 5

| Componentes                   | Concentración % en peso. |
|-------------------------------|--------------------------|
| Agua                          | 2,52                     |
| Formaldehído                  | 0,0062                   |
| Acido acético                 | 5,899                    |
| Acido acrílico                | 90,972                   |
| 15 Anhídrido de ácido maleico | 0,399                    |
| Acido benzoico                | < 0,0001                 |
| Acroleína                     | 0,0128                   |
| Anhídrido de ácido ftálico    | < 0,0001                 |
| 20 Acido propiónico           | 0,0564                   |
| Acido maleico                 | < 0,0001                 |
| Acrilato de alilo             | 0,0548                   |
| Benzaldehído                  | 0,0006                   |
| 25 Furfural                   | 0,0492                   |
| Fenotiazina                   | 0,0300                   |
| Nitrógeno                     | 0                        |
| Oxígeno                       | 0                        |
| 30 Óxido de carbono           | 0                        |
| Óxido de carbono              | 0                        |
| Propeno                       | 0                        |
| Propano                       | 0                        |

- 35 A continuación se cristalizó la mezcla procedente del plato 11 en un depósito de agitación de 10 litros con agitador de giro. El calor de cristalización se descargó a través de la camisa doble del depósito. La temperatura de equilibrio de la disolución ascendía a 4,8°C. La suspensión generada en la cristalización (30 g de producto sólido/100 g de suspensión) se separó en cristales y agua madre en una centrífuga a 2000 rpm (diámetro de centrífuga 250 mm), y en un tiempo de centrifugado de 1 minuto. Los cristales (1281 g/h) se lavaron a continuación con cristalizado fundido (296 g/h) durante 1 minuto a 2000 rpm.

- 40 Las aguas madre (3376 g/h) se devolvieron a la columna de condensación en el plato 10 junto con el líquido de lavado. El análisis de los cristales dio por resultado la siguiente composición:

45 TABLA 6

| Componentes                   | Concentración % en peso. |
|-------------------------------|--------------------------|
| Agua                          | 0,1066                   |
| Formaldehído                  | 0,0003                   |
| Acido acético                 | 0,9619                   |
| Acido acrílico                | 98,8816                  |
| 55 Anhídrido de ácido maleico | 0,0225                   |
| Acido benzoico                | < 0,0001                 |
| Acroleína                     | 0,0009                   |
| Anhídrido de ácido ftálico    | < 0,0001                 |
| Acido propiónico              | 0,0162                   |
| 60 Acido maleico              | < 0,0001                 |
| Acrilato de alilo             | 0,0031                   |
| Benzaldehído                  | < 0,0001                 |
| Furfural                      | 0,0028                   |
| 65 Fenotiazina                | 0,0041                   |
| Nitrógeno                     | 0                        |

TABLA 6 (continuación)

5

10

| Componentes      | Concentración % en peso. |
|------------------|--------------------------|
| Oxígeno          | 0                        |
| Oxido de carbono | 0                        |
| Oxido de carbono | 0                        |
| Propeno          | 0                        |
| Propano          | 0                        |

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Como se desprende de la tabla 6, el procedimiento según la invención posibilita la obtención de ácido acrílico altamente puro.

# REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación de ácido acrílico o ácido metacrílico de una mezcla gaseosa, que se presenta como producto crudo de oxidación catalítica en fase gaseosa de alcanos, alquenos, alcoholes y/o alcanos con 3 a 4 átomos de carbono, y/o precursores de los mismos, para dar ácido acrílico o metacrílico, **caracterizado** porque

a) se condensa la mezcla gaseosa,

b) se cristaliza ácido acrílico o ácido metacrílico a partir de la disolución obtenida en la etapa a),

c) se separan los cristales obtenidos de las aguas madre de la etapa b), y

d) al menos se devuelve una cantidad parcial de aguas madre de la etapa c) a la etapa a) tras la separación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la etapa de procedimiento (a) se condensa la mezcla gaseosa, extrayéndose una fracción de punto de ebullición medio, que contiene ácido acrílico o ácido metacrílico, y a partir de la cual se cristaliza ácido acrílico o metacrílico en la etapa de procedimiento b).

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque la condensación en la etapa (a) se lleva a cabo en una columna con elementos de inserción eficaces en la separación.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la cristalización en la etapa (b) se lleva a cabo en una etapa o varias etapas.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la temperatura de la disolución durante la cristalización en la etapa (b) se sitúa entre + 5°C y + 14°C.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque en la cristalización en la etapa (b) se descarga el calor mediante enfriamiento de paredes de instalación, o mediante evaporación de la disolución en vacío.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque los cristales en la etapa (c) se separan de las aguas madre mediante filtración y/o centrifugado.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque los cristales separados en la etapa (c) se someten al menos a un lavado y/o exudado.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque en la etapa (d) se devuelve entre un 80 y un 100% en peso, preferentemente un 100% en peso de aguas madre de la etapa (c) a la etapa (a).

