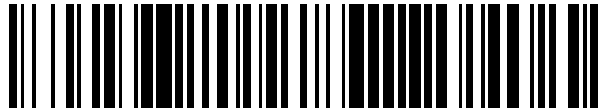


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 097**

51 Int. Cl.:

C07C 51/43 (2006.01)

C07C 55/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2010 E 10724795 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2443082**

54 Título: **Método para producir cristales de ácido adípico**

30 Prioridad:

16.06.2009 FR 0954014

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

08.09.2015

73 Titular/es:

**RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)
40, rue de La Haie Coq
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**CARVIN, PHILIPPE y
FOUCHER, STÉPHANIE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 545 097 T3

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

Método para producir cristales de ácido adípico

5 La presente invención se refiere a un método para producir cristales de ácido adípico.

De forma más particular, se refiere a un método de recuperación del ácido adípico en forma de cristales que presentan un contenido bajo de impurezas, obtenidos mediante etapas de cristalización, en particular a partir de medios de reacción de síntesis del ácido adípico. Por contenido de impurezas, se debe entender la concentración de impurezas distintas del agua.

El ácido adípico es un gran producto químico usado en numerosas aplicaciones, bien como compuesto intermedio, bien como aditivo para modificar las propiedades de ciertos productos.

15 Entre estas aplicaciones, el uso del ácido adípico como monómero en la producción de polímeros es el más importante. Por lo tanto, el ácido adípico es uno de los monómeros principales para la fabricación de poliamidas, en particular la poliamida 6-6. También se usa para la fabricación de poliésteres, poliésteres polioles y en la producción de poliuretanos.

20 En estas aplicaciones, y en particular en los usos como monómero para la producción de poliamida, el ácido adípico debe presentar un grado de pureza muy elevado, es decir, una pureza de un grado al menos equivalente a la pureza requerida para los compuestos activos usados como medicamentos. Además, los cristales de ácido adípico deben presentar ciertas propiedades físicas, en particular tamaño y forma, para obtener una buena fluidez durante la alimentación del ácido adípico en los reactores o elementos de almacenamiento así como una baja capacidad para formar tortas durante el almacenamiento y el transporte. Además, la presencia de cristales de tamaño muy pequeño, generalmente denominados « finos », se debe minimizar por cuestiones de higiene durante la manipulación del ácido adípico.

30 En este contexto, la solicitud de patente FR 2 795 721 describe un método para preparar cristales de ácido adípico que consiste en tratar los cristales obtenidos después de cristalización de acuerdo con un método que comprende las etapas de dispersar dichos cristales en un medio líquido, agitar dicho medio líquido durante un periodo de tiempo determinado para obtener la forma y el estado de la superficie de los cristales deseados, y a continuación separar dichos cristales tratados de dicho medio líquido.

35 Además, el documento de Patente de Estados Unidos N° 5 471 001 describe un método para la cristalización de ácido adípico según el cual se somete un agua madre acuoso que contiene ácido adípico disuelto y cristales nacientes de ácido adípico con una agitación ultrasónica de intensidad débil siempre refrigerando el agua madre y/o disminuyendo el contenido de agua del agua madre.

40 Por último, Ch. -H. Gu y D. J. W. Grant describen, en Pharmaceutical Research, Vol. 19, N° 7 de julio de 2002, las relaciones existentes entre el tamaño de las partículas y la incorporación de impurezas durante la cristalización de ácido adípico al inicio de una solución acuosa.

45 El ácido adípico se sintetiza, en particular, por oxidación de hidrocarburos, por ejemplo ciclohexano, bien directamente o bien en dos etapas.

50 El proceso más usado en la industria es el proceso de oxidación de ciclohexano en dos etapas, que comprende una primera etapa de oxidación del ciclohexano con oxígeno en una mezcla de ciclohexanol/ciclohexanona, y a continuación oxidación de esta mezcla en ácido adípico con ácido nítrico. La primera oxidación de ciclohexano en ciclohexanol/ciclohexanona se puede realizar en una sola etapa o en dos fases produciendo, en una primera fase, hidroperóxido de ciclohexilo en ausencia de catalizador y a continuación en una segunda fase, la descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo en ciclohexanol/ciclohexanona, en presencia de un catalizador. El ácido adípico se produce del mismo modo por oxidación con ácido nítrico del ciclohexanol producido a partir de benceno por hidrogenación en ciclohexeno e hidratación en ciclohexanol.

55 En estos métodos de síntesis, el ácido adípico está presente en forma disuelta en el medio de reacción que comprende generalmente agua, ácido nítrico y numerosos subproductos de síntesis tales como diácidos diferentes del ácido adípico tal como los ácidos glutárico y succínico y compuestos en particular metálicos que provienen de los catalizadores usados y de la corrosión de los aparatos.

60 El ácido adípico se recupera de este medio de reacción generalmente por cristalización después de refrigeración y/o concentración del medio de reacción. Este ácido adípico se purifica mediante cristalizaciones sucesivas, preferentemente en agua, a continuación se seca para disminuir el contenido de humedad y de este modo evitar los problemas de formación de tortas o aglomeración durante el almacenamiento y transporte de los cristales.

65

Para obtener un grado de pureza elevado, los métodos usados comprenden numerosas etapas de cristalización con fases de lavado y secado importantes que consumen energía y gastos de inversión.

5 Sin embargo, estos métodos, para conseguir la calidad de pureza necesaria del ácido adípico, comprenden numerosas etapas que influyen en la economía del proceso y en la calidad física de los cristales por producción de « finos », por ejemplo.

10 Siempre existe una demanda de un método de purificación del ácido adípico con mayor rendimiento que permita obtener este compuesto con una pureza elevada y con cristales que presentan propiedades físicas compatibles con su almacenamiento, transporte y manipulación.

15 Para este fin, la invención propone un método para producir cristales de ácido adípico por cristalización que permite obtener más fácilmente y de forma más económica cristales de pureza elevada y/o que presentan propiedades físicas compatibles para su manipulación, transporte y almacenamiento.

La invención propone un método para producir cristales de ácido adípico a partir de una solución de ácido adípico que comprende al menos una etapa de purificación por cristalización y una etapa de separación y recuperación de los cristales.

20 De acuerdo con la invención, este método de producción de cristales de ácido adípico tal como se define en la reivindicación 1, comprende una fase de trituración de los cristales antes de la etapa de separación y recuperación de los cristales.

25 El método de la invención comprende por lo general varias etapas intermedias entre la etapa de cristalización y la etapa de separación y recuperación como, por ejemplo, filtraciones, retrituras, lavados. En el sentido de la presente invención, se comprenderá que « la etapa de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico » incluye a la vez las fases de cristalización y separación y recuperación así como el conjunto de las fases intermedias.

30 De acuerdo con la invención, la etapa de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico comprende las siguientes etapas :

- una fase de cristalización en un cristalizador que opcionalmente comprende un bucle de circulación externa del medio de cristalización, por refrigeración y/o por concentración de una solución de ácido adípico,
- 35 - opcionalmente una fase de separación de los cristales formados, por ejemplo por filtración,
- opcionalmente una fase de retrituras de los cristales en un medio líquido saturado con ácido adípico,
- una fase de separación y recuperación de los cristales, opcionalmente con lavado de los cristales.

40 Por « etapa (o fase) de separación y recuperación de los cristales », se debe comprender la etapa (o fase) del proceso que permite recuperar los cristales de ácido adípico antes de su alimentación en una nueva etapa de purificación o una etapa de secado. Dicho de otro modo, si el método se realiza en una sola etapa de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico, entonces la etapa (o fase) de separación y recuperación de los cristales será la última etapa antes del secado. Si el método se realiza en varias etapas sucesivas de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico, entonces « la etapa (o fase) de separación y recuperación de los cristales » se puede referir a la última etapa antes del secado (para la última purificación) o la etapa intermedia antes de una nueva etapa de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico (para las purificaciones que preceden a la última).

50 La fase de cristalización se puede realizar en un cristalizador o se puede realizar en varios cristalizadores montados en serie.

55 Por « fase de retrituras » se entiende, en el sentido de la presente invención, la puesta en suspensión o dispersión de cristales en un medio líquido, por ejemplo una solución saturada de ácido adípico.

60 Por « fase de trituración de los cristales », se debe comprender una fase en cuyo transcurso los cristales de ácido adípico se rompen, de forma más o menos fuerte. La trituración tiene como efecto de liberar o hacer que se puedan desplazar las impurezas atrapadas en los cristales como, por ejemplo, el líquido de cristalización o la solución madre de cristalización incluidas en el cristal que no se podrán eliminar o desplazar, por ejemplo, por lavado o en las fases de retrituras o filtración (para mayor claridad, el líquido de cristalización o solución madre de cristalización de cristalización o aguas madre de cristalización sin que por esto se limite el alcance de la patente al uso del agua como líquido usado para realizar la cristalización del ácido adípico). Como esta agua madre o aguas de cristalización contienen subproductos o impurezas presentes en el medio de cristalización, la trituración de los cristales permite obtener una concentración más débil de estas impurezas al final del método de purificación del ácido adípico.

65

La trituración de los cristales se obtiene generalmente por aplicación de una fuerza mecánica en los cristales bien directamente en los cristales húmedos o en los cristales puestos en suspensión en un líquido tal como agua, de forma ventajosa saturada con ácido adípico. Los métodos más convenientes para obtener esta trituración son todos los métodos de trituración habituales de productos sólidos tales como, por ejemplo, agitación, trituración, molienda.

5 De forma ventajosa, la etapa (o fase) de separación y recuperación de los cristales se puede realizar con todos los métodos convenientes, tales como, por ejemplo, decantación, filtración, centrifugación. Los métodos usados habitualmente son los filtros giratorios así como la centrifugación realizada en aparatos denominados « secadores en centrífuga ». En la etapa de separación y recuperación, los cristales se someten a lavados más o menos eficaces. En particular, estos lavados tienen como objetivo eliminar las aguas madre presentes en la superficie de los cristales.

El método de producción de cristales de ácido adípico se puede realizar en modo discontinuo o continuo.

15 De acuerdo con un modo preferente de realización de la invención, la solución de ácido adípico es una solución acuosa de ácido adípico.

De acuerdo con la invención, cuando se realiza una sola etapa de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico, la fase de trituración, antes de la fase de separación y recuperación de los cristales, se realiza al menos en uno de los medios siguientes :

- o en la suspensión de los cristales contenidos en el cristalizador y que circulan en el bucle externo opcional al cristalizador con reciclaje de esta suspensión que contiene los cristales triturados en el cristalizador,
- o en los cristales contenidos en el medio de la fase opcional de retritución,
- o en los cristales húmedos después de la fase opcional de retritución,

De acuerdo con la invención, cuando se realizan al menos dos etapas sucesivas de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico, la fase de trituración, antes de la fase de separación y recuperación de los cristales, se realiza :

- en al menos una cualquiera de las etapas que preceden a la última etapa de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico, y/o
- durante la última etapa de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico en al menos uno de los medios siguientes :

- o en la suspensión de los cristales contenidos en el cristalizador y que circulan en el bucle externo opcional al cristalizador con reciclaje de esta suspensión que contiene los cristales triturados en el cristalizador,
- o en los cristales contenidos en el medio de la fase opcional de retritución,
- o en los cristales húmedos después de la fase opcional de retritución.

De acuerdo con un modo de realización preferente de la invención, el método para producir cristales de ácido adípico comprende al menos dos etapas sucesivas de purificación por cristalización.

La primera etapa de purificación por cristalización se realiza a partir del ácido adípico presente en el medio de reacción de síntesis. Por lo tanto, en medio de reacción se puede concentrar opcionalmente por evaporación de agua y después se refrigera para obtener la cristalización del ácido adípico. Esta cristalización se puede realizar en cristalizadores que funcionan en modo continuo o en modo discontinuo.

Los cristales obtenidos durante la primera fase cristalización se separan de las aguas madre, por ejemplo, por filtración. En este modo de realización, los cristales se dispersan a continuación en un líquido tal como, por ejemplo, una solución acuosa saturada en ácido adípico en una etapa de retritución antes de su alimentación en una etapa de filtración /secado en centrífuga para eliminar la cantidad máxima posible de agua, correspondiendo esta última etapa de filtración/secado en centrífuga a la etapa de separación y recuperación indicada anteriormente. En el transcurso de esta última etapa de filtración/secado en centrífuga o previamente a esta etapa, los cristales se lavan para eliminar o desplazar la cantidad máxima de aguas madre o de cristalizaciones presentes en la superficie de los cristales y sustituirla con agua que no contenga impurezas.

El ácido adípico obtenido en esta primera etapa de purificación se denomina « Ácido adípico de calidad técnica ». De hecho, estos cristales todavía comprenden una cantidad impurezas atrapadas en el cristal y en particular inclusiones de aguas madre. Estas inclusiones no se pueden disminuir ni desplazar mediante las operaciones de lavado o retritución.

De acuerdo con un modo de realización de la invención, en el transcurso de la primera etapa de purificación por cristalización y separación y recuperación de los cristales, los cristales se Trituran por trituración de los cristales o aplicación de una fuerza mecánica (agitación fuerte) en una suspensión de cristales, por ejemplo, en la suspensión de cristales en el transcurso de la operación de retritución. Del mismo modo es posible realizar esta trituración

mediante colocación de un medio de trituración tal como una bomba, en un circuito de circulación externa de la suspensión de cristales. La trituración se puede realizar en una etapa distinta antes de la alimentación de los cristales en la etapa de re trituración.

5 De acuerdo con otro modo de realización de la invención, el cristizador comprende un bucle de circulación externa del medio de cristalización en el que se colocó un dispositivo de trituración. En este modo de realización, el reciclaje de los cristales triturados en el cristizador permite realizar una siembra del medio de cristalización. Como se conoce bien en el campo de la cristalización, la siembra permite controlar y modificar la forma de los cristales obtenidos.

10 También es posible prever esta fase de trituración de los cristales en una etapa de tratamiento de los cristales recuperados después de la re trituración y secado en centrífuga. En este modo de realización, los cristales re triturados, secado se centrifugó una primera vez, y opcionalmente lavados se dispersan en un líquido saturado con ácido adípico, de forma ventajosa agua saturada en ácido adípico. La trituración de los cristales se realiza en esta dispersión. Los cristales de ácido adípico triturados de este modo se recuperan en una última etapa de separación recuperación con todos los métodos conocidos, por ejemplo, por filtración con, preferentemente con un lavado de estos cristales. Por lo tanto, la fase de trituración de los cristales se realiza en los que estarán recuperados después de la primera fase de re trituración después de una primera fase de separación por filtración, dichos cristales triturados se someten a continuación a una nueva fase de re trituración antes de su recuperación en la fase de separación y recuperación.

De forma ventajosa, la trituración de los cristales de ácido adípico se realiza en la primera etapa de purificación por cristalización y separación y recuperación de los cristales para obtener cristales de ácido adípico de pureza determinada. Sin embargo, es posible prever una fase de trituración de los cristales en las otras etapas siguientes de cristalización, de acuerdo con modos de realización parecidos a los que se han descrito anteriormente, en particular en la etapa de cristalización lo que permite obtener un ácido adípico de pureza elevada.

De forma ventajosa, el modo de realización del método de la invención que comprende una etapa de trituración en la o las primeras etapas de purificación, en particular para producir ácido adípico de calidad técnica, permite obtener un ácido adípico con un grado de pureza más elevado que con un método sin etapa de trituración. Por lo tanto, la segunda o la última etapa para producir ácido adípico de pureza elevada, denominado normalmente « ácido adípico de calidad purificada » podrá ser un método de purificación con necesidad de eficacia menos elevada si se desea obtener un ácido adípico con un grado de pureza equivalente al obtenido con los métodos habituales. Del mismo modo, este método de purificación permitirá ser menos traumático para la forma y el tamaño de los cristales. Por lo tanto, el método de la invención permite producir ácido adípico ya sea con una pureza muy elevada o con una pureza equivalente a la obtenida con los métodos habituales pero en particular con un contenido en finos más bajos lo que permite disminuir la capacidad de formación de tortas de los cristales.

Para determinar la concentración de impurezas o el grado de pureza del ácido adípico, se miden las concentraciones de diácidos glutárico y succínico así como la concentración de iones nitrato.

Otros detalles y ventajas de la invención aparecerán de forma más clara a la vista de los ejemplos que se proporcionan a continuación únicamente a modo de ilustración e indicación.

45 EJEMPLO 1 : COMPARATIVO

Un medio de reacción que proviene del método de oxidación con ácido nítrico de una mezcla de ciclohexanol/ciclohexanona contiene aproximadamente un 24 % en peso de ácido adípico. Este medio comprende agua, ácido nítrico, diferentes compuestos que provienen de la reacción de oxidación, iones nitrato y metálicos que provienen del catalizador usado y de la corrosión de los aparatos.

Este medio se alimenta en un cristizador. La cristalización del ácido adípico se obtiene por refrigeración a una temperatura del orden de 25 °C. El sólido cristalizado se separa de las aguas madre de cristalización por filtración.

55 Los cristales recuperados de este modo se ponen en suspensión en agua saturada en ácido adípico a una temperatura de 25 °C, en una etapa denominada "re trituración". Los cristales tratados de este modo se alimentan en un filtro. Los cristales recuperados tienen un tamaño medio de 437 µm.

Los cristales filtrados de este modo se lavan abundantemente por alimentación de agua saturada en ácido adípico para desplazar de este modo totalmente las aguas de cristalización presentes alrededor de los cristales. Este método de lavado permite eliminar todas las impurezas no contenidas en las inclusiones presentes en los cristales.

Los cristales recuperados se analizan para determinar la concentración de ácido glutárico, ácido succínico e iones nitrato.

65

5 Los contenidos de ácido glutámico y succínico así como los de iones nitrato se obtienen por medida de cromatografía en fase líquida después de la preparación de la muestra por dilución en agua y comparación con una calificación externa en las mismas condiciones. El equipo usado comprende una columna de tipo C18 ODS2, una detección conductimétrica o espectroscópica o UV en particular para los iones nitrato. La solución de elución es una solución acuosa diluida de un ácido mineral u orgánico.

Los resultados obtenidos son :

- 10
- Iones nitrato : 723 ppm
 - Ácido succínico : 159 ppm
 - Ácido glutámico : 202 ppm

EJEMPLO 2: INVENCION

15 El ejemplo 1 se repite. Los cristales presentes en la etapa de retritución se someten a una trituración con la ayuda de un aparato ULTRATURAX colocado en la dispersión de retritución.

20 Los cristales recuperados después de la filtración y lavados de acuerdo con el proceso que se describe en el ejemplo 1 presentan las concentraciones de impurezas siguientes.

- Iones nitrato: 283 ppm
- Ácido succínico: 70 ppm
- Ácido glutámico: 82 ppm

25 Los cristales recuperados tienen un tamaño medio de 120 µm.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir cristales de ácido adípico a partir de una solución de ácido adípico, que comprende al menos una etapa de purificación por cristalización y una etapa de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico, caracterizado por que los cristales de ácido adípico se someten, antes de la etapa de separación y recuperación, a una fase de trituración, y por que la etapa de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico comprende las siguientes etapas :
- una fase de cristalización en un cristalizador que comprende opcionalmente un bucle de circulación externa del medio de cristalización, por refrigeración y/o por concentración de una solución de ácido adípico,
 - opcionalmente, una fase de separación de los cristales formados,
 - opcionalmente, una fase de re trituración de los cristales en un medio líquido saturado con ácido adípico,
 - una fase de separación y recuperación de los cristales, opcionalmente con lavado de los cristales,
- y por que
- cuando se realiza una sola etapa de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico, la fase de trituración, antes de la fase de separación y recuperación de los cristales, se realiza al menos en uno de los medios siguientes :
 - o en la suspensión de cristales contenidos en el cristalizador y que circulan en el bucle externo opcional al cristalizador con reciclaje de esta suspensión que contiene los cristales triturados en el cristalizador,
 - o en los cristales contenidos en el medio de la fase opcional de re trituración,
 - o en los cristales húmedos después de la fase opcional de re trituración,
 - cuando se realizan al menos dos etapas sucesivas de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico, la fase de trituración, antes de la fase de separación y recuperación de los cristales, se realiza en al menos una cualquiera de las etapas que preceden a la última etapa de purificación por cristalización y de separación y recuperación de los cristales de ácido adípico y/o durante la última etapa de cristalización y separación y recuperación de los cristales de ácido adípico en al menos uno de los medios siguientes :
 - o en la suspensión de los cristales contenidos en el cristalizador y que circulan en el bucle externo opcional al cristalizador con reciclaje de esta suspensión que contiene los cristales triturados en el cristalizador,
 - o en los cristales contenidos en el medio de la fase opcional de re trituración,
 - o en los cristales húmedos después de la fase opcional de re trituración.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la solución de ácido adípico es una solución acuosa de ácido adípico.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que el ácido adípico se sintetiza por oxidación en ácido nítrico de una mezcla de ciclohexanol/ciclohexanona o ciclohexanol.
4. Método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que el ácido adípico se sintetiza por oxidación del ciclohexano con oxígeno molecular.
5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende al menos dos etapas sucesivas de purificación por cristalización del ácido adípico.
6. Método de acuerdo con la reivindicación 5 caracterizado por que la primera etapa de purificación por cristalización comprende :
- una fase de cristalización en un cristalizador por refrigeración y/o concentración de una solución de ácido adípico,
 - una fase de separación de los cristales formados,
 - una fase de re trituración de los cristales en un medio líquido saturado con ácido adípico,
 - una fase de separación y recuperación de los cristales, opcionalmente con lavado de los cristales,
 - la fase de trituración se realiza en los cristales antes de la fase de separación y recuperación de los cristales.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que la fase de trituración de los cristales se realiza en los cristales contenidos en el medio de re trituración.
8. Método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que la fase de trituración de los cristales se realiza en los cristales húmedos antes o después de la fase de re trituración.

9. Método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que la trituración de los cristales de ácido adípico se realiza en la suspensión de los cristales contenidos en el cristalizador y que circulan en un bucle externo al cristalizador con reciclaje de esta suspensión que contiene los cristales triturados en el cristalizador.
- 5 10. Método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que la fase de trituración de los cristales se realiza en los cristales recuperados después de una primera fase de re trituración después de una primera fase de separación por filtración, dichos cristales triturados se someten a continuación a una nueva fase de re trituración antes de su recuperación en la fase de separación y recuperación.
- 10 11. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la separación y recuperación de los cristales se realiza por filtración o secado en centrífuga.
12. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los cristales separados se someten a uno o varios lavados.
- 15 13. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la trituración de los cristales se realiza por agitación mecánica, trituración, molienda.