

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 441**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/43** (2006.01)

**C07C 57/04** (2006.01)

**B01D 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2015 PCT/EP2015/067495**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2016 WO16062422**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2015 E 15742315 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3183228**

54 Título: **Procedimiento y aparato para la purificación del ácido acrílico**

30 Prioridad:

**24.10.2014 EP 14190231**

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

**10.07.2019**

73 Titular/es:

**SULZER CHEMTECH AG (100.0%)  
Neuwiesenstrasse 15  
8401 Winterthur, CH**

72 Inventor/es:

**SCHÄFER, MATTHIAS;  
KUSZLIK, ANDRZEJ;  
LIPPUNER, FLORIAN y  
ENGSTLER, HERBERT**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 719 441 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**

Procedimiento y aparato para la purificación del ácido acrílico

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la purificación del ácido acrílico.

5 El ácido acrílico es un importante material de partida para la preparación de polímeros en la industria de los plásticos. No sólo el ácido acrílico como tal, sino también los ésteres y las sales del ácido acrílico, son importantes monómeros para la preparación de polímeros que tienen una amplia gama de aplicación. Por ejemplo, se usa el ácido acrílico, así como los ésteres y sales derivados del mismo, para la preparación de adhesivos, polímeros superabsorbentes, ligantes, fibras textiles, revestimientos superficiales, espumas y materiales compuestos.

10 Actualmente, se produce comúnmente el ácido acrílico por oxidación catalítica de propileno en fase gaseosa usando un gas que contiene oxígeno. Se puede realizar esta oxidación como un procedimiento en dos etapas, en donde, en una primera etapa, el propileno reacciona con aire como gas que contiene oxígeno en presencia de, p. ej., un catalizador de óxido de bismuto y molibdeno a una temperatura de aproximadamente 300°C, para obtener acroleína, que se convierte posteriormente en una segunda etapa en ácido acrílico por una segunda oxidación usando aire y, p. ej., un catalizador de óxido de molibdeno y vanadio a una temperatura de aproximadamente 250°C a aproximadamente 15 300°C. Se extrae después normalmente el ácido acrílico obtenido, que está presente en una mezcla gaseosa en mezcla con los reactivos, de la fase gaseosa por absorción utilizando un disolvente, tal como agua o un éster de alto punto de ebullición. A continuación, se puede separar el disolvente de la etapa de absorción por destilación, mediante lo cual se forma una composición de ácido acrílico crudo.

20 Aunque la pureza de dicho ácido acrílico crudo puede ser tan alta como del 99%, el ácido acrílico crudo aún contiene tras la etapa de destilación impurezas, tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido maleico, anhídrido maleico, acroleína, furfural, benzaldehído, fenotiazina y protoanemonina. Sin embargo, dichas impurezas son, en particular, inconvenientes, ya que estas impurezas inhiben al menos parcialmente la polimerización del ácido acrílico, de tal forma que la cantidad de monómeros residuales en el polímero de ácido acrílico resultante aumenta. Esto es, en particular, indeseable cuando se usa el ácido acrílico para la producción de polímeros superabsorbentes, que se utilizan, por ejemplo, en artículos sanitarios. Además, las propiedades de absorción del polímero de ácido 25 acrílico se deterioran en el caso de que el ácido acrílico usado para la polimerización contenga impurezas.

Por lo tanto, en general se requiere una mayor purificación del ácido acrílico crudo. Para ello, son métodos adecuados tanto la destilación como la cristalización en fusión. Sin embargo, si se usa cristalización en fusión para la mayor purificación de una composición de ácido acrílico crudo, al menos una parte de las impurezas puede precipitar durante 30 el proceso de cristalización debido a su baja solubilidad en ácido acrílico. Dicha precipitación se produce, en particular, cuando hay presencia de anhídrido maleico en la composición de ácido acrílico crudo como impureza. En este caso, el precipitado de anhídrido maleico se acumula en el equipo de cristalización, lo que también se debe al mayor punto de fusión del anhídrido maleico, que es de 53°C, en comparación con el del ácido acrílico, que es de 14°C. Además, el precipitado de anhídrido maleico puede bloquear los conductos y las válvulas del equipo de cristalización. Por consiguiente, se requiere una descarga del precipitado de anhídrido maleico del equipo de cristalización con objeto de 35 restaurar la capacidad del cristizador y la función de los conductos y las válvulas, lo que, sin embargo, lleva tiempo a la vez de ser caro y conduce a una inactividad temporal del equipo. Los problemas antes mencionados debidos a la precipitación de anhídrido maleico constituyen, en particular, un reto cuando la concentración de anhídrido maleico en la composición es durante la cristalización de un 3,5% en peso o más.

40 Una opción para la eliminación del precipitado de anhídrido maleico del equipo de cristalización es cerrar la planta de cristalización y lavarla abundantemente con un disolvente adecuado con objeto de disolver el anhídrido maleico y descargarlo del equipo. Sin embargo, como se debe interrumpir la producción de ácido acrílico purificado y el cierre y el arranque de la planta de cristalización requieren un esfuerzo técnico y un tiempo considerables, dicho cierre para eliminar el anhídrido maleico precipitado es inconveniente, en particular, desde un punto de vista económico.

45 Por otro lado, también se ha propuesto mantener las impurezas durante el proceso de cristalización en solución, con objeto de evitar una precipitación de las impurezas durante la cristalización. Por ejemplo, EP 1 150 759 B1 describe un método en el que se añade un disolvente, tal como agua, a la composición de ácido acrílico crudo antes de la cristalización en una cantidad que es suficiente para prevenir una precipitación de anhídrido maleico en la composición de ácido acrílico crudo y, por lo tanto, para mantener estos compuestos en solución. Sin embargo, como se añade el disolvente al ácido acrílico crudo antes de la cristalización y, por lo tanto, a la carga total, se requiere una cantidad 50 considerablemente elevada del disolvente con objeto de mantener el anhídrido maleico en solución, así como durante todo el proceso de cristalización. Esto es especialmente inconveniente, ya que el agua impide el crecimiento de los cristales de ácido acrílico, para dar así lugar a cristales más pequeños con una mayor área superficial. La gran área superficial es inconveniente para la purificación del ácido acrílico, ya que la cantidad de impurezas unidas a la superficie aumentará también. Como un inconveniente más, también la cantidad de energía, que se ha de transferir desde y hacia la composición durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento del proceso de cristalización, es elevada, ya que la cantidad de la composición de ácido acrílico aumenta como consecuencia de la adición de las grandes cantidades de disolvente. Por consiguiente, los ciclos de calentamiento y enfriamiento consumen una cantidad considerable de energía en este proceso.

Se conocen aparatos que tienen dos recipientes de cristalización y dispositivos de agitación, tales como propulsores, y que, por lo tanto, son adecuados para procedimientos de cristalización por evaporación, por ejemplo, por WO 02/098836 A1, que describe un procedimiento de cristalización por evaporación para la producción de TPA purificado partiendo de la oxidación de p-xileno. Los recipientes de cristalización de WO '836 configuran una segunda salida para la eliminación de disolvente en forma de vapor del cristizador, que posteriormente se condensa y se devuelve a la zona de cristalización (bucle de recirculación de disolvente). Dichos aparatos pueden ser adecuados para la cristalización por evaporación (precipitación) en soluciones diluidas, tales como las que contienen un 10-35% en peso de TPA disuelto. Sin embargo, dichos aparatos son inadecuados para la mayor purificación de una sustancia libre de disolvente, tal como un ácido acrílico crudo, que puede tener una pureza tan alta como del 99% en peso.

Teniendo todo esto en cuenta, el objeto que subyace a la presente invención es proporcionar un procedimiento para la purificación de una composición de ácido acrílico crudo que comprende anhídrido maleico como impureza, que supere los problemas antes mencionados, es decir, proporcionar un procedimiento para la purificación de una composición de ácido acrílico crudo que comprende anhídrido maleico como impureza, que necesite considerablemente menos disolvente y que requiera significativamente menos energía y pueda ser llevado a cabo en una planta con un equipo de cristalización menos complejo y costes de inversión comparablemente bajos con respecto a los procedimientos conocidos en la técnica anterior.

Según la presente invención, una "fuente de una composición de ácido acrílico crudo" puede ser, por ejemplo, una planta química para la oxidación catalítica de propileno en fase gaseosa usando un gas que contiene oxígeno, preferiblemente en un procedimiento de dos etapas. En otra realización, una fuente puede ser una planta química en la que se prepara un material de partida renovable, tal como a partir de ácido hidroxipropiónico, un derivado de ácido hidroxipropiónico o glicerol, por medio de fermentación, seguido de deshidratación en presencia de un catalizador y posterior eliminación de agua, p. ej., por medio de destilación azeotrópica.

Según la presente invención, el término "etapa de cristalización" en relación a un procedimiento de purificación se refiere a un ciclo de purificación de cristalización y posterior fusión. En algunos procedimientos, tales como película descendente o cristalizaciones en fusión estática, la "etapa de cristalización" puede eventualmente comprender una operación intermedia de sudado para eliminar impurezas adheridas de los cristales. Un experto en la técnica entenderá que se pueden realizar dos o más etapas de cristalización en uno o más cristizadores, por ejemplo, en un procedimiento de lotes. De manera alternativa, se puede llevar a cabo cada etapa de cristalización en un cristizador separado, p. ej., en un procedimiento de purificación continuo.

Según la presente invención, el término "sección de cristalización en fusión" en relación a un aparato para un procedimiento de purificación se refiere a uno o más cristizadores del mismo tipo (p. ej., película descendente, fusión estática o suspensión).

Según la presente invención, se satisface este objeto disponiendo de un procedimiento para la purificación de una composición de ácido acrílico crudo que contiene anhídrido maleico como impureza, en donde el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- (a) llevar a cabo al menos una etapa de cristalización en fusión dinámica (14, 14a, 14b, 14c, 14d) con la composición de ácido acrílico crudo para preparar una primera composición de ácido acrílico purificado y un primer residuo, que preferiblemente contiene al menos un 3,5% en peso de anhídrido maleico;
- (b) añadir un disolvente (26) que es capaz de disolver el anhídrido maleico al primer residuo en una cantidad tal que la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico sea de 0,3 o más para preparar un residuo de proporción ajustada, y
- (c) llevar a cabo al menos otra etapa de cristalización en fusión dinámica y/o al menos una etapa de cristalización en fusión estática (18, 18a, 18b) con el residuo de proporción ajustada para preparar una segunda composición de ácido acrílico purificado y un segundo residuo.

Esta solución se basa en el descubrimiento de que, añadiendo un disolvente al primer residuo obtenido tras la cristalización en fusión dinámica de la etapa (a), en donde el primer residuo contiene al menos un 3,5% en peso de anhídrido maleico, y de que, ajustando la razón del peso del disolvente al peso del anhídrido maleico en el primer residuo a 0,3 o más en la etapa (b), el anhídrido maleico se mantiene completa y fiablemente en solución, de tal modo que se puede usar el residuo de proporción ajustada así obtenido en otra etapa de cristalización sin peligro de precipitación de anhídrido maleico en el equipo de cristalización. Sin embargo, si la concentración de anhídrido maleico en el primer residuo obtenido en la etapa (a) es inferior al 3,5% en peso, el grado de precipitación durante la siguiente fase de cristalización realizada en la etapa (b) es comparablemente pequeño y, por lo tanto, para la mayoría de las aplicaciones aceptable.

Además, los inventores han descubierto sorprendentemente que la cantidad requerida del disolvente que se necesita añadir en la etapa (b) al primer residuo que preferiblemente contiene al menos un 3,5% en peso de anhídrido maleico obtenido tras la cristalización en fusión dinámica de la etapa (a), con objeto de mantener el anhídrido maleico en solución, es significativamente menor que en el caso descrito en la técnica anterior, en donde se añade el disolvente a la composición de ácido acrílico crudo de la alimentación antes de someterla al procedimiento de cristalización en

fusión. Dado que se añade el disolvente según la presente invención al primer residuo y no a la composición de ácido acrílico crudo de la alimentación, se evita un impedimento para el crecimiento de los cristales de ácido acrílico debido a la adición de agua, que conduce de manera inconveniente a cristales de menor tamaño con una mayor área superficial durante la cristalización en fusión dinámica de la etapa (a). Como se ha expuesto anteriormente, dicha elevada área superficial es inconveniente para la purificación del ácido acrílico, ya que aumentará también la cantidad de impurezas unidas a la superficie. Además, como se añade el disolvente según la presente invención al primer residuo y no a la composición de ácido acrílico crudo de la alimentación, la energía que se ha de emplear para los ciclos de calentamiento y enfriamiento de la al menos una etapa de cristalización en fusión dinámica (a) es considerablemente menor que en el caso de que ya se haya añadido el disolvente a la composición de ácido acrílico crudo de la alimentación, ya que el volumen de la composición se debe a la ausencia de disolvente mucho menos que en los métodos respectivos de la técnica anterior, en donde se añade el disolvente a la alimentación. Dado que la cantidad total del disolvente añadido al primer residuo es menor que en los procedimientos de la técnica anterior, también la energía que se ha de emplear para los ciclos de calentamiento y enfriamiento de al menos una etapa más de cristalización en fusión (b) es menor que en el caso de que ya se haya añadido el disolvente a la composición de ácido acrílico crudo de la alimentación. Por todo esto, el balance energético del procedimiento según la presente invención es significativamente mejor que en los métodos antes mencionados conocidos en la técnica anterior.

Ventajosamente con respecto a los métodos de la técnica anterior, en donde la precipitación del anhídrido maleico se produce durante la cristalización, la planta para llevar a cabo el método según la presente invención no necesita ningún medio para separar el anhídrido maleico precipitado de la composición, por lo que se puede usar una planta de cristalización considerablemente menos compleja y menos cara.

En definitiva, el procedimiento según la presente invención permite una preparación eficiente de un ácido acrílico purificado con bajos costes de operación y con bajos costes de inversión.

Según la presente invención, el término "composición de ácido acrílico purificado" se refiere a una composición que se obtiene durante una etapa de cristalización a partir de una composición de ácido acrílico crudo y que está enriquecida en ácido acrílico en comparación con la composición de ácido acrílico crudo antes de haberla sometido a dicha etapa de cristalización. Además, el término "residuo" se refiere a una composición obtenida durante una etapa de cristalización a partir de una composición de ácido acrílico crudo y a la que se ha empobrecido en ácido acrílico en comparación con la composición de ácido acrílico antes de someterla a la etapa de cristalización.

Se mide el contenido en un componente, tal como, por ejemplo, el contenido en anhídrido maleico en el primer residuo, preferiblemente según la presente invención por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Por lo tanto, se calcula la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico en el primer residuo a partir de los contenidos respectivos medidos por HPLC.

La etapa de cristalización en fusión dinámica, que se lleva a cabo en la etapa (a) de la cristalización en fusión, no está particularmente limitada y, por lo tanto, se puede emplear para ello cualquier cristalización en fusión dinámica conocida para un experto en la técnica. En principio, la cristalización en fusión dinámica es cualquier procedimiento de cristalización en fusión que se lleve a cabo con movimiento forzado de la fase líquida. Son métodos adecuados particulares de cristalización en fusión dinámica según la presente invención, por ejemplo, la cristalización en película descendente, la cristalización en un tubo de flujo totalmente a través y la cristalización en suspensión. Sin embargo, se prefiere el uso de cristalización en película descendente para la fase de cristalización en fusión dinámica de la etapa (a). La cristalización en película descendente es ventajosamente más rápida que la cristalización estática y, por lo tanto, la cristalización en película descendente conduce a una gran capacidad y se caracteriza por una fácil operación, ya que no hay ni manipulación de la suspensión de cristales ni filtración, por una elevada fiabilidad y por bajos costes de operación. Un experto en la técnica entenderá que los recipientes de cristalización equipados con propulsores, como en WO '836 A1, son inadecuados para la cristalización en suspensión de fusiones tal como en la presente invención debido a la elevada cantidad de sólidos/cristales. Dicha cristalización en suspensión de fusiones que tienen un elevado contenido en sólidos en su lugar comúnmente hace uso de raspadores para raspar los cristales formados de una pared enfriada. Un experto en la técnica también entenderá que los cristalizadores de fusión en película descendente y estática no tienen partes móviles y, por lo tanto, carecen de propulsores. Los propulsores ciertamente serían inadecuados para dichos aparatos, ya que el propulsor destruiría potencialmente las capas de cristales o resultaría incrustado con una capa de cristales debida ella misma a aglomeración de cristales.

El número de fases de cristalización en fusión realizadas en la etapa (a) del procedimiento de cristalización en fusión no está particularmente limitado, siempre que se lleve a cabo al menos una fase de cristalización en fusión dinámica. Preferiblemente, en la etapa (a) se realizan de dos a cuatro fases de cristalización en fusión dinámica, en donde se prefiere, en particular, que todas las fases de cristalización en fusión dinámica sean etapas de cristalización en película descendente. Esto permite mantener un equilibrio ventajoso entre un número razonable de las fases de cristalización en fusión, una elevada pureza del ácido acrílico, requerimientos espaciales razonables para el equipo para llevar a cabo el procedimiento de cristalización en fusión, bajo consumo energético y una gran capacidad. Más específicamente, mediante esta combinación de fases de cristalización en fusión, se puede obtener un contenido en ácido acrílico de al menos el 99% en peso, preferiblemente de al menos el 99,5% en peso, más preferiblemente de al menos el 99,8% en peso y lo más preferiblemente de al menos el 99,9% en peso, en cada caso en base al 100% en peso de una composición de ácido acrílico purificado obtenida del procedimiento de cristalización en fusión.

Se usa el término "primera composición de ácido acrílico purificado" según la presente invención independientemente del número de fases de cristalización en fusión realizadas en la etapa (a), y, en general, representa una composición de ácido acrílico purificado, que se obtiene después de la última fase de cristalización realizada en la etapa (a). De igual modo, el término "primer residuo" representa según la presente invención el residuo que se obtiene tras la última fase de cristalización realizada en la etapa (a), antes de mezclarlo con el disolvente en la etapa (b).

Como se ha expuesto anteriormente, el anhídrido maleico incluido en la composición precipita durante la cristalización, en donde surgen problemas particulares, cuando la concentración de anhídrido maleico en la composición durante la cristalización es del 3,5% en peso o más. Por consiguiente, el método según la presente invención es, en particular, adecuado cuando la concentración del anhídrido maleico en el primer residuo preparado en la etapa (a) es de al menos el 3,5% en peso, preferiblemente de al menos el 4% en peso, más preferiblemente de al menos el 8% en peso, incluso más preferiblemente de al menos el 12% en peso y lo más preferiblemente de al menos el 16% en peso en base al 100% en peso del primer residuo, que se forma en la etapa (a).

El método según la presente invención es particularmente adecuado para la purificación de una composición de ácido acrílico crudo, que contiene como impurezas - aparte de anhídrido maleico - al menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en ácido acético, ácido propiónico, ácido maleico, acroleína, furfural, benzaldehído, fenotiazina, protoanemonina y cualesquiera combinaciones de los mismos.

Según la presente invención, se añade el disolvente al primer residuo en la etapa (b) del procedimiento de cristalización en fusión en una cantidad tal que la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico, es decir, la razón del peso del disolvente al peso del anhídrido maleico, es de 0,3 o más. Preferiblemente, se ajusta la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico en la etapa (b) a al menos 0,5, más preferiblemente a al menos 0,8 y lo más preferiblemente a aproximadamente 1,0. Además, se prefiere ajustar la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico en la etapa (b) a a lo sumo 2, más preferiblemente a a lo sumo 1,5 y lo más preferiblemente a a lo sumo 1,2. Por consiguiente, se prefiere ajustar la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico en la etapa (b) a un valor de 0,3 a 2,0, más preferiblemente a un valor de 0,5 a 1,5, incluso más preferiblemente a un valor de 0,8 a 1,2 y lo más preferiblemente a aproximadamente 1,0. Fijando uno de los límites superiores antes mencionados para la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico, se minimiza la cantidad del disolvente que se usa en el procedimiento de cristalización en fusión. Esto es una ventaja desde un punto de vista tanto económico como ecológico, ya que los gastos para el disolvente y la cantidad de desechos se mantienen bajos. Además, minimizando la cantidad del disolvente, se minimiza la cantidad de energía que se ha de transferir hacia y desde el residuo de razón ajustada durante el proceso, de tal forma que se puede ahorrar la energía requerida para el ciclo de calentamiento y enfriamiento de la cristalización adicional. Además, como se añade el disolvente según la presente invención al primer residuo y no a la composición de ácido acrílico crudo de la alimentación, se evita un impedimento del crecimiento de los cristales de ácido acrílico debido a la adición de agua, que da lugar de manera inconveniente a cristales más pequeños con una mayor área superficial durante la cristalización en fusión dinámica de la etapa (a). Como se ha expuesto anteriormente, dicha gran área superficial es inconveniente para la purificación del ácido acrílico, ya que la cantidad de impurezas unidas a la superficie aumentará también.

Según una realización preferida de la presente invención, y en particular en el caso en el que se ajusta la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico en la etapa (b) a aproximadamente 1,0, el residuo de razón ajustada obtenido en la etapa (b) comprende de un 4 a un 16% en peso de anhídrido maleico, de un 4 a un 16% en peso del disolvente, siendo el resto hasta el 100% en peso ácido acrílico y otras impurezas, preferiblemente de un 5 a un 12% en peso de anhídrido maleico, de un 5 a un 12% en peso del disolvente, siendo el resto hasta el 100% en peso ácido acrílico y otras impurezas, y más preferiblemente de un 8 a un 10% en peso de anhídrido maleico, de un 8 a un 10% en peso del disolvente, siendo el resto hasta el 100% en peso ácido acrílico y otras impurezas, en cada caso en base al 100% en peso del residuo de razón ajustada. También en esta realización, las otras impurezas pueden comprender al menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en ácido acético, ácido maleico, acroleína, ácido propiónico, furfural, benzaldehído, fenotiazina, protoanemonina y cualesquiera combinaciones de los mismos.

En principio, la naturaleza química del disolvente que se añade en la etapa (b) al primer residuo para preparar el residuo de razón ajustada no está particularmente limitada, siempre que el anhídrido maleico sea soluble en el disolvente. Por lo tanto, se puede usar cualquier disolvente o cualquier mezcla de disolventes que sea capaz de disolver el anhídrido maleico como el disolvente según la presente invención. Además, el disolvente no debería reaccionar y/o interferir con el ácido acrílico o las otras impurezas. Son disolventes adecuados particulares disolventes acuosos, tales como agua o una mezcla de agua con al menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en ácido acético, ácido propiónico, ácido maleico, acroleína, furfural, benzaldehído, fenotiazina, protoanemonina y mezclas arbitrarias de dos o más de los compuestos antes mencionados. Sin embargo, desde el punto de vista de su fácil disponibilidad y no toxicidad, se usa preferiblemente agua como disolvente en todas las realizaciones del procedimiento de cristalización en fusión. Esto también se debe al hecho de que el anhídrido maleico se hidroliza al menos parcialmente mediante el agua a ácido maleico en presencia de agua. Dado que la solubilidad del ácido maleico en agua es comparativamente alta, se puede minimizar la cantidad de agua que se requiere con objeto de prevenir la precipitación del anhídrido maleico.

Según la presente invención, el procedimiento de cristalización en fusión comprende además una etapa (c) en la que se lleva a cabo al menos otra cristalización en fusión dinámica y/o al menos una cristalización en fusión estática con

5 el residuo de razón ajustada para preparar una segunda composición de ácido acrílico purificado y un segundo residuo, con objeto de aumentar el rendimiento de ácido acrílico purificado, según otra realización preferida. Si en la etapa (c) se usa una fase de cristalización en fusión dinámica, ésta es preferiblemente realizada como cristalización en película descendente, como cristalización en un tubo de flujo totalmente a través o como cristalización en suspensión, en donde se prefiere en particular la cristalización en película descendente.

10 De manera alternativa, y de hecho preferiblemente, se realizan una o más fases de cristalización en fusión estática en la etapa (c). Contrariamente a la cristalización dinámica, la cristalización estática es adecuada para cristalizar líquidos altamente viscosos, tales como los resultantes de la cristalización en fusión dinámica llevada a cabo en la etapa (a). Además, la cristalización estática tiene la ventaja de una gran flexibilidad, de un amplio intervalo operativo, de una fácil operación, ya que no hay ni manipulación de la suspensión de cristales ni filtración, de una elevada fiabilidad y de bajos costes de operación debido a la falta de partes móviles.

15 Además, el número de fases de cristalización en fusión realizadas en la etapa (c) del procedimiento de cristalización en fusión no está particularmente limitado, siempre que al menos se lleve a cabo una fase de cristalización en fusión dinámica o al menos una fase de cristalización en fusión estática. Preferiblemente, se realizan de una a tres fases de cristalización en la etapa (c). Esto permite mantener un equilibrio ventajoso entre un número razonable de las fases de cristalización en fusión, una elevada pureza del ácido acrílico, requerimientos espaciales razonables para el equipo para llevar a cabo el procedimiento de cristalización en fusión y bajo consumo de energía. Más específicamente, mediante esta combinación de fases de cristalización en fusión, se puede obtener un contenido en ácido acrílico de al menos el 99% en peso, preferiblemente de al menos el 99,5% en peso, más preferiblemente de al menos el 99,8% en peso y lo más preferiblemente de al menos el 99,9% en peso, en cada caso en base al 100% en peso de una primera composición de ácido acrílico purificado extraída del procedimiento de cristalización en fusión. Además, como se ha expuesto anteriormente, se prefiere, en particular, llevar a cabo todas las fases de cristalización en fusión de la etapa (c) como fases de cristalización en fusión estáticas.

25 Se usa el término "segunda composición de ácido acrílico purificado" independientemente del número de fases de cristalización en fusión realizadas en la etapa (c) y significa según la presente invención una composición de ácido acrílico purificado que se obtiene en la última fase de cristalización de la etapa (c). De igual modo, el término "segundo residuo" significa según la presente invención una composición que se obtiene en la última fase de cristalización de la etapa (c) y a la que se ha reducido en ácido acrílico en comparación con la composición de ácido acrílico antes de someterla a la fase de cristalización.

30 Con objeto de alcanzar un elevado rendimiento particular de ácido acrílico purificado y de beneficiarse del ahorro de energía en un muy elevado grado, según una realización particularmente preferida de la presente invención, el procedimiento de cristalización en fusión comprende las etapas de:

- 35 (a) llevar a cabo de dos a cuatro fases de cristalización en fusión dinámica con la composición de ácido acrílico crudo para preparar una primera composición de ácido acrílico purificado y un primer residuo que preferiblemente contiene al menos un 3,5% en peso de anhídrido maleico en base al 100% en peso del primer residuo;
- (b) añadir agua al primer residuo con objeto de ajustar la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico a 0,3 o más para preparar un residuo de razón ajustada, y
- (c) llevar a cabo de una a tres fases de cristalización en fusión estática con el residuo de razón ajustada para preparar una segunda composición de ácido acrílico purificado y un segundo residuo.

40 En otro desarrollo de la presente invención, se recicla al menos parcialmente la segunda composición de ácido acrílico purificado obtenida en la cristalización en fusión de la etapa (c) a la cristalización en fusión dinámica de la etapa (a). Esta etapa aumenta el rendimiento obtenido con el método.

45 Con objeto de minimizar la complejidad técnica, los costes de inversión y el espacio requerido para el equipo de cristalización en fusión, según una realización alternativa del procedimiento de cristalización en fusión, sólo se usa una fase de cristalización en fusión dinámica en la etapa (a) para preparar la primera composición de ácido acrílico purificado y el primer residuo y sólo se realiza una fase de cristalización en fusión estática en la etapa (c) con el residuo de razón ajustada. Aunque disminuye el número de fases de cristalización, el método aún da como resultado una pureza satisfactoria del ácido acrílico purificado. También en esta realización, se lleva a cabo la fase de cristalización en fusión dinámica de la etapa (a) preferiblemente usando cristalización en película descendente.

50 En general, la presente invención no está particularmente limitada en cuanto al método con el que se produce la composición de ácido acrílico crudo. Por lo tanto, se puede purificar una composición de ácido acrílico crudo obtenida por cualquier método conocido para un experto en la técnica con el procedimiento según la presente invención.

55 Por ejemplo, se puede preparar la composición de ácido acrílico crudo por destilación de una mezcla que contiene ácido acrílico que se obtiene por absorción de ácido acrílico de una fase gaseosa usando un absorbente. El absorbente puede ser cualquier absorbente que sea adecuado para la absorción de ácido acrílico de una fase gaseosa, y es preferiblemente el mismo disolvente que el añadido en la etapa (b) del procedimiento de cristalización en fusión. Durante la destilación de este proceso de preparación, normalmente se obtiene la composición de ácido acrílico crudo

como el producto de fondo de la destilación. Un método ejemplar para la preparación de ácido acrílico en la fase gaseosa, de la que se absorbe usando el absorbente, es la oxidación catalítica de propileno con oxígeno, que se puede aportar usando aire. El ácido acrílico producido a partir de propileno puede comprender cantidades significativas de cetonas con dobles enlaces, en particular protoanemonina. Este compuesto puede causar, en contacto con la piel, signos de envenenamiento. Por lo tanto, se ha descrito un procedimiento alternativo para obtener ácido acrílico que tiene un contenido particularmente bajo en protoanemonina en US 2014/0180234 A1. Aquí, se puede preparar la composición de ácido acrílico crudo a partir de un material de partida renovable, tal como a partir de ácido hidroxipropiónico, un derivado del ácido hidroxipropiónico o glicerol, por medio de fermentación, seguida de deshidratación en presencia de un catalizador y posterior eliminación de agua, p. ej., por medio de destilación azeotrópica. Las impurezas incluidas en la composición de ácido acrílico crudo obtenida de este modo son principalmente benzaldehído, acetaldehído, ácido maleico o anhídrido maleico, ácido acético, ácido láctico y ácido propanoico, tal como se describe, p. ej., en US 2013/0274520 A1 y US 2014/0180234 A1.

Como los inventores han encontrado que es suficiente añadir el disolvente al primer residuo durante la etapa (b) con objeto de prevenir la precipitación del anhídrido maleico, preferiblemente no se añade disolvente adicional a la composición de ácido acrílico crudo antes de someterla a la etapa (a).

Dado que la adición del disolvente en la etapa (b) y el ajuste de la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico a 0,3 o más en la etapa (b) aseguran de manera fiable que el anhídrido maleico se mantenga en solución y no precipite, preferiblemente en las etapas (a) a (c) no se realiza ninguna separación de un anhídrido maleico precipitado por un medio de separación, tal como un filtro, de la composición de ácido acrílico crudo o del primer residuo, ni ninguna limpieza y/o cierre de la planta.

Además, la presente descripción se relaciona con un aparato para la purificación de una composición de ácido acrílico crudo que contiene anhídrido maleico como impureza usando un procedimiento de cristalización en fusión, preferiblemente un procedimiento de cristalización en fusión de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aparato comprende:

- una primera sección de cristalización en fusión para realizar al menos una fase de cristalización en fusión dinámica con la composición de ácido acrílico crudo para preparar una primera composición de ácido acrílico purificado y un primer residuo, en donde la primera sección de cristalización en fusión tiene una entrada para la composición de ácido acrílico crudo, una salida para la primera composición de ácido acrílico purificado y una salida para el primer residuo, en donde la salida para la primera composición de ácido acrílico purificado y la salida para el primer residuo pueden ser la misma;
- medios para añadir un disolvente al primer residuo y para ajustar una razón de pesos predeterminada del disolvente al primer residuo para preparar un residuo de razón ajustada, y
- una segunda sección de cristalización en fusión para realizar al menos una fase de cristalización en fusión dinámica más o al menos una fase de cristalización en fusión estática con el primer residuo para preparar una segunda composición de ácido acrílico purificado y un segundo residuo, en donde la segunda sección de cristalización en fusión tiene una entrada que está dispuesta aguas abajo del medio para introducir el disolvente en el primer residuo, y estando la entrada en comunicación de fluidos con la salida para la primera composición de ácido acrílico purificado.

El aparato ahora descrito no forma parte de la materia objeto que define la invención para la que se busca protección.

Preferiblemente, el aparato comprende además una salida para la segunda composición de ácido acrílico purificado y una salida para el segundo residuo.

Sorprendentemente, se ha visto que el aparato de la presente descripción es más simple y menos complejo en comparación con el descrito en EP 1 150 759 B1, que requiere un separador o filtro [Abscheidervorrichtung (51) o Filtro (51) en EP '759] en donde se retienen los sólidos, de tal forma que se pueden volver a alimentar los materiales fundidos en el cristizador. Por lo tanto, las realizaciones preferidas de la presente descripción carecerán de dicho separador sólido-líquido o filtro en comunicación de fluidos con la primera o la segunda sección de cristalización en fusión.

Hay que hacer notar que la salida para la primera composición de ácido acrílico purificado y la salida para el primer residuo pueden ser la misma, es decir, que la primera sección de cristalización en fusión tiene una salida para la primera composición de ácido acrílico purificado, así como para el primer residuo. De igual modo, la salida para la segunda composición de ácido acrílico purificado y la salida para el segundo residuo pueden ser la misma. Para la cristalización en película descendente o en fusión estática, las salidas en cada caso (primera o segunda composición de ácido acrílico purificado) serán las mismas, ya que éstas son operaciones de lotes. Por el contrario, las salidas serán diferentes en el caso de la cristalización en suspensión, ya que la salida para la primera composición de ácido acrílico purificado estará en comunicación con una entrada de la segunda sección de cristalización en fusión mediante una unidad intermedia de separación sólido-líquido.

En una realización preferida, tanto la primera como la segunda sección de cristalización en fusión carecen de salidas adicionales; en particular, carecen de salidas para la eliminación del disolvente gaseoso. Dicha falta de salidas para

el disolvente gaseoso y el que sus sistemas de cabeza acompañantes tengan condensadores simplifican la construcción y operación del aparato.

5 La primera sección de cristalización en fusión comprende al menos un cristizador de fusión dinámica y preferiblemente de dos a cuatro cristizadores de fusión dinámica. Como cristizador(es) de fusión dinámica, preferiblemente, se usa un cristizador de película descendente, un tubo de flujo totalmente a través o un cristizador de suspensión, en donde se prefiere, en particular, un cristizador de película descendente.

10 El aparato puede comprender además un primer conducto para descargar el primer residuo de la primera sección de cristalización en fusión, estando el primer conducto en comunicación de fluidos con la salida para el primer residuo. La localización del medio para añadir el disolvente al primer residuo no está particularmente limitada. Con objeto de conseguir una mezcla eficiente del disolvente y el primer residuo, el medio está preferiblemente configurado para introducir el disolvente en el primer conducto. A este respecto, como ejemplos no limitativos, se puede disponer el medio para introducir el disolvente en el primer conducto de tal modo que se introduzca el disolvente en el conducto directamente en la salida para el primer residuo de la primera sección de cristalización en fusión y/o aguas abajo de esta salida.

15 Según otra realización de la presente descripción, el aparato comprende además un recipiente, que está en comunicación de fluidos con la salida para el primer residuo o con el primer conducto para introducir el primer residuo en el recipiente, en donde el tanque comprende además medios para añadir el disolvente al recipiente. Además, el recipiente comprende una salida, que está en comunicación de fluidos con la salida para el primer residuo o con el primer conducto para transferir la mezcla del primer residuo y el disolvente del recipiente a la salida para el primer residuo o el primer conducto, respectivamente. Esta realización permite una buena premezcla particular del primer residuo y el disolvente.

20 La segunda sección de cristalización en fusión puede comprender una o más fases de cristalización en fusión dinámica o una o más fases de cristalización en fusión estática para cristalizar el primer residuo para preparar una segunda composición de ácido acrílico purificado y un segundo residuo, en donde la segunda sección de cristalización en fusión tiene una entrada que está dispuesta aguas abajo del medio para introducir el disolvente y está en comunicación de fluidos con el primer conducto, una salida para la segunda composición de ácido acrílico purificado y una salida para el segundo residuo. En caso de que la segunda sección de cristalización en fusión esté configurada para realizar al menos una fase de cristalización en fusión dinámica, la segunda sección de cristalización en fusión puede comprender al menos un cristizador de fusión dinámica, tal como, por ejemplo, un cristizador de película descendente, un tubo de flujo totalmente a través o un cristizador de suspensión, de los cuales se prefiere un cristizador de película descendente. En caso de que la segunda sección de cristalización en fusión esté configurada para realizar al menos una fase de cristalización en fusión estática, la segunda sección de cristalización en fusión puede comprender al menos un cristizador de fusión estática, en donde el tipo del cristizador de fusión estática no está particularmente limitado. Se prefiere, en particular, que todos los cristizadores de la segunda sección de cristalización en fusión sean cristizadores estáticos.

25 En general, el aparato puede comprender un segundo conducto para reciclar al menos una parte de la segunda composición de ácido acrílico purificado a la primera sección de cristalización en fusión, en donde el segundo conducto está en comunicación de fluidos con la salida para la segunda composición de ácido acrílico purificado de la segunda sección de cristalización en fusión y con una entrada para una segunda composición de ácido acrílico purificado de la primera sección de cristalización en fusión.

30 En otra realización preferida, la primera sección de cristalización en fusión tiene de dos a cuatro cristizadores de fusión dinámica y la segunda sección de cristalización en fusión tiene de uno a tres cristizadores de fusión estática. Al menos uno de los cristizadores de fusión dinámica y preferiblemente todos los cristizadores de fusión dinámica son un cristizador de película descendente, un tubo de flujo totalmente a través o un cristizador de suspensión, en donde se prefiere, en particular, un cristizador de película descendente.

35 En una realización alternativa, el aparato está configurado de tal forma que la primera sección de cristalización en fusión comprende sólo un cristizador de fusión dinámica y que la segunda sección de cristalización en fusión comprende sólo un cristizador de fusión estática. De nuevo, el cristizador de fusión dinámica puede ser un cristizador de película descendente, un tubo de flujo totalmente a través o un cristizador de suspensión, en donde se prefiere, en particular, un cristizador de película descendente.

40 En general, e independientemente de la configuración específica de la primera y segunda secciones de cristalización en fusión, el medio para introducir el disolvente en el primer conducto preferiblemente comprende una conducción para suministrar el disolvente, una válvula de control y un medidor de flujo.

45 Preferiblemente, el aparato no comprende ningún medio de separación adicional para separar el anhídrido maleico precipitado de la composición de ácido acrílico crudo o del primer residuo, tal como, por ejemplo, un filtro. Dicho medio de separación adicional no es, en general, necesario en el contexto del procedimiento de la presente invención, lo que permite mantener el anhídrido maleico en solución y evita una precipitación del mismo.

55 Se describen a continuación realizaciones específicas según la presente invención haciendo referencia a los dibujos



adjuntos, en donde:

La Fig. 1 muestra esquemáticamente un aparato para llevar a cabo el procedimiento para la purificación de la composición de ácido acrílico crudo según una realización de la presente invención.

5 La Fig. 2 muestra esquemáticamente un aparato para llevar a cabo el procedimiento para la purificación de la composición de ácido acrílico crudo según otra realización de la presente invención.

10 La Fig. 1 muestra un aparato 10 para llevar a cabo el procedimiento para la purificación de la composición de ácido acrílico crudo según una realización de la presente invención. El aparato incluye una primera sección de cristalización en fusión 12, que comprende sólo un cristizador de película descendente 14 como cristizador de fusión dinámica. Además, el aparato 10 comprende una segunda sección de cristalización en fusión 16 que tiene sólo un cristizador de fusión estática 18. El cristizador de película descendente 14 está conectado con un conducto de alimentación 20, que es adecuado para alimentar una composición de ácido acrílico crudo en el cristizador de película descendente 14. Además, el cristizador de película descendente 14 tiene un conducto de descarga 22 para la descarga de una primera composición de ácido acrílico purificado del cristizador de película descendente 14 y del aparato 10.

15 El cristizador de fusión estática 18 está conectado con el cristizador de película descendente 14 por un conducto de transferencia 24, que es adecuado para transferir un primer residuo obtenido por cristalización en el cristizador de película descendente 14 al cristizador de fusión estática 18. A este respecto, el conducto de transferencia 24 está en comunicación de fluidos tanto con el cristizador de película descendente 14 como con el cristizador de fusión estática 18. Un conducto de disolvente 26, que está configurado para alimentar un disolvente, descarga en el conducto de transferencia 24, de tal forma que se puede añadir un disolvente al primer residuo mientras se transfiere del cristizador de película descendente 14 al cristizador de fusión estática 18. El cristizador de fusión estática 18 comprende un conducto de descarga 28 que sirve para descargar un segundo residuo, que se obtiene mediante la cristalización en el cristizador de fusión estática 18, del cristizador de fusión estática 18 y del aparato 10. Un conducto de reciclaje 30 proporciona una comunicación de fluidos entre el cristizador de fusión estática 18 y el cristizador de película descendente 14 y, por lo tanto, permite reciclar al menos una parte de la segunda composición de ácido acrílico purificado, que resulta de la cristalización en el cristizador de fusión estática 18, de nuevo al cristizador de película descendente 14.

20 Durante la operación del aparato 10 mostrado en la Fig. 1, se introduce una composición de ácido acrílico crudo en el cristizador de película descendente 14 a través del conducto de alimentación 20. Se realiza una cristalización en película descendente en el cristizador de película descendente 14, que da lugar a una primera composición de ácido acrílico purificado y un primer residuo. Se retira la primera composición de ácido acrílico purificado del cristizador de película descendente 14 y del aparato 10 a través del conducto de descarga 22, mientras que se descarga el primer residuo del cristizador de película descendente 14 a través del conducto de transferencia 24. En el conducto de transferencia 24, se añade un disolvente, preferiblemente agua, al primer residuo a través del conducto de disolvente 26, de tal forma que se ajusta la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico a 0,3 o más con objeto de preparar un residuo de razón ajustada. Se alimenta el residuo de razón ajustada a través del conducto de transferencia 24 en el cristizador de fusión estática 18, donde se le somete a cristalización en fusión estática, que conduce a la preparación de una segunda composición de ácido acrílico purificado y un segundo residuo. Mientras se descarga el segundo residuo del cristizador de fusión estática 18 y del aparato 10 a través del conducto de descarga 28, la segunda composición de ácido acrílico purificado obtenida en la cristalización estática abandona el cristizador de fusión estática 18 a través del conducto de reciclaje 30 y se recicla de nuevo al cristizador de película descendente 14.

30 En la Fig. 2, se muestra un aparato 10, en donde la primera sección de cristalización en fusión 12 comprende cuatro fases de cristalización en película descendente 14a, 14b, 14c y 14d y en donde la segunda sección de cristalización en fusión 16 incluye dos fases de cristalización en fusión estática 18a y 18b. Se proporcionan conductos de transferencia 32a, 32b y 32c entre las fases de cristalización en película descendente 14a, 14b, 14c y 14d, a través de los cuales se puede transferir un residuo obtenido por cristalización en película descendente de una de las fases de cristalización en película descendente a la fase de cristalización en película descendente aguas abajo respectiva. Además, las fases de cristalización en película descendente 14a, 14b, 14c y 14d se conectan mediante conductos de reciclaje 34a, 34b y 34c adecuados para reciclar al menos una parte de la composición de ácido acrílico purificado de una de las fases de cristalización en película descendente a la fase de cristalización en película descendente aguas arriba respectiva. Un conducto de alimentación 20 se conecta a la fase de cristalización en película descendente 14c, de tal modo que se puede introducir una composición de ácido acrílico crudo en la fase de cristalización en película descendente 14c. Se proporciona un conducto de descarga 22 en la fase de cristalización en película descendente 14d con objeto de retirar una primera composición de ácido acrílico purificado del aparato 10. Un conducto de transferencia 24 proporciona una comunicación de fluidos entre la fase de cristalización en película descendente 14a de la primera sección de cristalización en fusión 12 y la fase de cristalización en fusión estática 18b de la segunda sección de cristalización en fusión 16, de tal forma que se puede transferir un primer residuo obtenido por la cristalización en las fases de cristalización en película descendente 14a, 14b, 14c y 14d a la fase de cristalización en fusión estática 18b. Un conducto de disolvente 26, que es adecuado para alimentar un disolvente, descarga en el conducto de transferencia 24, de tal forma que se puede añadir un disolvente al primer residuo mientras se le transfiere de la fase de cristalización en película descendente 14a a la fase de cristalización en fusión estática 18b. Las fases

de cristalización en fusión estática 18a y 18b se conectan mediante un conducto de transferencia 36 para transferir un residuo obtenido por cristalización de la fase de cristalización en fusión estática 18b a la fase de cristalización en fusión estática 18a. Además, la fase de cristalización en fusión estática 18a y la fase de cristalización en fusión estática 18b se conectan mediante un conducto de reciclaje 38 que permite transferir una composición de ácido acrílico purificado, que resulta de la cristalización en la fase de cristalización en fusión estática 18a, a la fase de cristalización en fusión estática 18b. Además, la fase de cristalización en fusión estática 18a comprende un conducto de descarga 28 para descargar un segundo residuo, que se obtiene por cristalización en las fases de cristalización en fusión estática 18a y 18b, del aparato 10. Un conducto de reciclaje 30 proporciona una comunicación de fluidos entre la fase de cristalización en fusión estática 18b y la fase de cristalización en película descendente 14a, que es adecuado para transferir una segunda composición de ácido acrílico purificado resultante de la cristalización en las fases de cristalización en fusión estática 18a y 18b de la segunda sección de cristalización en fusión 16, de nuevo hacia la fase de cristalización en película descendente 14a de la primera sección de cristalización en fusión 12.

Durante la operación del aparato 10 mostrado en la Fig. 2, se alimenta una composición de ácido acrílico crudo en la fase de cristalización en película descendente 14c a través del conducto de alimentación 20. En cada una de las fases de cristalización en película descendente 14a, 14b, 14c y 14d, se preparan una composición de ácido acrílico purificado y un residuo. Se transfiere cada uno de los residuos obtenidos en una de las fases de cristalización en película descendente 14b, 14c y 14d a través de los conductos de transferencia 32a, 32b y 32c a la fase de cristalización en película descendente aguas abajo respectiva. Además, se recicla cada una de las composiciones de ácido acrílico purificado obtenidas en una de las fases de cristalización en película descendente 14a, 14b y 14c al menos parcialmente a través de los conductos de reciclaje 34a, 34b y 34c a la fase de cristalización en película descendente aguas arriba respectiva. El residuo obtenido tras la cristalización en la fase de cristalización en película descendente 14a de la primera sección de cristalización en fusión 12 es el primer residuo y se transfiere a través del conducto de transferencia 24 a la fase de cristalización en fusión estática 18b de la segunda sección de cristalización en fusión 16. Durante la transferencia, se añade un disolvente, preferiblemente agua, al primer residuo mediante el conducto de disolvente 26, de tal forma que se ajusta la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico a 0,3 o más para preparar un residuo de razón ajustada. El residuo de razón ajustada sufre una cristalización en fusión estática en las fases de cristalización en fusión estática 18a y 18b, en donde en cada una de las fases de cristalización en fusión estática 18a y 18b se preparan una composición de ácido acrílico purificado y un residuo. Se transfiere el residuo obtenido en la fase de cristalización en fusión estática 18b a través del conducto de transferencia 36 a la fase de cristalización en fusión estática aguas abajo 18a. Además, se recicla la composición de ácido acrílico purificado obtenida en la fase de cristalización en fusión estática 18a al menos parcialmente mediante el conducto de reciclaje 38 a la fase de cristalización en fusión estática aguas arriba 18b. Se recicla la composición de ácido acrílico purificado obtenida tras la cristalización en la fase de cristalización en fusión estática 18b, que es la segunda composición de ácido acrílico purificado, mediante el conducto de reciclaje 30 a la fase de cristalización en película descendente 14a de la primera sección de cristalización en fusión 12. Se retira una composición de ácido acrílico finalmente purificado, que es la primera composición de ácido acrílico purificado, del cristizador de película descendente 14d y del aparato 10 mediante el conducto de descarga 22, mientras que se retira un residuo final, que es el segundo residuo, de la fase de cristalización en fusión estática 18a y del aparato 10 mediante el conducto de descarga 28.

A continuación, se describe la presente invención por medio de un ejemplo ilustrativo, aunque no limitativo, y un ejemplo comparativo.

#### Ejemplo

Se facilita el siguiente ejemplo para ilustrar la invención y no limita el alcance de las reivindicaciones. A menos que se indique algo diferente, todas las partes y porcentajes son en peso.

Se produjo una composición de ácido acrílico crudo que contenía anhídrido maleico como impureza por una ruta de propileno y se purificó a continuación por medio de una cristalización en fusión dinámica para preparar una primera composición de ácido acrílico purificado y un primer residuo. El primer residuo obtenido de este modo contenía un 3,92% de anhídrido maleico y un 0,69% de agua, para dar lugar a una razón de pesos de agua a anhídrido maleico de 0,18, que es menor de 0,3.

Se añadió agua como disolvente al primer residuo en una cantidad tal que la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico fuera de 0,80. Debido a esto, se hidrolizó al menos parte del anhídrido maleico a ácido maleico, mientras que el resto se mantenía de manera fiable en solución. Se volvió a purificar el residuo de razón ajustada resultante por medio de cristalización en fusión estática para preparar una segunda composición de ácido acrílico purificado y un segundo residuo.

Se resumen las composiciones de la alimentación, de la 1ª composición de ácido acrílico purificado, del 1º residuo, del residuo de razón ajustada, de la 2ª composición de ácido acrílico purificado y del 2º residuo en la tabla siguiente.

	Alimentación	1ª composición de ácido acrílico purificado	1 <sup>er</sup> residuo	Residuo de razón ajustada	2ª composición de ácido acrílico purificado	2º residuo
Ácido acrílico	99,46	99,94	87,50	85,43	94,50	50,50
Dímero	0,02	0,00	0,45	0,44	0,19	1,39
Anhídrido maleico/ácido maleico	0,16	0,00	3,92	3,82	1,71	12,06
Agua	0,03	0,02	0,69	3,05	0,62	12,51
Furfural	0,03	0,00	0,76	0,74	0,33	2,35
Benzaldehído	0,02	0,00	0,55	0,53	0,24	1,69
Ácido propiónico	0,04	0,01	0,88	0,86	0,39	2,69
Ácido acético	0,08	0,01	1,60	1,57	0,71	4,92
Acroleína	0,12	0,00	2,94	2,87	1,28	9,04
Otros	0,04	0,02	0,71	0,69	0,03	2,85
Agua a anhídrido maleico			0,18	0,80		

### Ejemplo comparativo

Se repitió el mismo método que el antes descrito para el ejemplo, excepto por no añadir agua como disolvente al primer residuo.

- 5 La posterior purificación del primer residuo por medio de cristalización en fusión estática dio como resultado una acumulación de anhídrido maleico en el equipo de cristalización, bloqueando así los conductos y las válvulas del mismo.

### Lista numérica de referencias

- |    |  |
|----|--|
| 10 | Aparato  |
| 10 | 12 Primera sección de cristalización en fusión   |
|    | 14, 14a, 14b, 14c, 14d Cristalizador de película descendente/fases de cristalización en película descendente   |
|    | 16 Segunda sección de cristalización en fusión   |
|    | 18, 18a, 18b Cristalizador de fusión estática/fases de cristalización en fusión estática   |
|    | 20 Conducto de alimentación  |
| 15 | 22 Conducto de descarga  |
|    | 24 Conducto de transferencia entre cristalizador de película descendente/fase de cristalización en película descendente y cristalizador de fusión estática/fase de cristalización en fusión estática |
|    | 26 Conducto de disolvente  |
| 20 | 28 Conducto de descarga  |
|    | 30 Conducto de reciclaje entre cristalizador de fusión estática/fase de cristalización en fusión estática y cristalizador de película descendente/fase de cristalización en película descendente     |
| 25 | 32a, 32b, 32c Conducto de transferencia entre cristalizadores de película descendente/fases de cristalización en película descendente  |

## ES 2 719 441 T3

34a, 34b, 34c	Conducto de reciclaje entre cristalizadores de película descendente/fases de cristalización en película descendente
36	Conducto de transferencia entre cristalizadores de fusión estática/fases de cristalización en fusión estática
5 38	Conducto de reciclaje entre cristalizadores de fusión estática/fases de cristalización en fusión estática

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la purificación de una composición de ácido acrílico crudo que contiene anhídrido maleico como impureza, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
- 5 (a) llevar a cabo al menos una fase de cristalización en fusión dinámica (14, 14a, 14b, 14c, 14d) con la composición de ácido acrílico crudo para preparar una primera composición de ácido acrílico purificado y un primer residuo que contiene al menos un 3,5% en peso de anhídrido maleico;
- (b) añadir un disolvente (26) que es capaz de disolver el anhídrido maleico al primer residuo en una cantidad tal que la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico sea de 0,3 o más para preparar un residuo de razón ajustada, y
- 10 (c) llevar a cabo al menos otra fase de cristalización en fusión dinámica y/o al menos una fase de cristalización en fusión estática (18, 18a, 18b) con el residuo de razón ajustada para preparar una segunda composición de ácido acrílico purificado y un segundo residuo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la concentración de anhídrido maleico en el primer residuo preparado en la etapa (a) es de al menos un 4% en peso, preferiblemente de al menos un 8% en peso, más preferiblemente de al menos un 12% en peso y lo más preferiblemente de al menos un 16% en peso en base al 100% en peso del primer residuo.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en donde la razón de pesos del disolvente al anhídrido maleico en la etapa (b) se ajusta a un intervalo de 0,3 a 2,0, preferiblemente de 0,5 a 1,5, más preferiblemente de 0,8 a 1,2 y lo más preferiblemente a aproximadamente 1,0.
- 20 4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el disolvente es agua.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la segunda composición de ácido acrílico purificado obtenida en la etapa (c) (18, 18a, 18b) se recicla al menos parcialmente (30) a la cristalización en fusión dinámica de la etapa (a) (14, 14a, 14b, 14c, 14d).
- 25 6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde se usan de dos a cuatro fases de cristalización en fusión dinámica (14a, 14b, 14c, 14d) para preparar la primera composición de ácido acrílico purificado y el primer residuo en la etapa (a), y en donde se realizan de una a tres fases de cristalización en fusión estática (18a, 18b) con el residuo de razón ajustada en la etapa (c).
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en donde al menos una de las fases de cristalización en fusión dinámica (14a, 14b, 14c, 14d) de la etapa (a) se realiza como cristalización en película descendente.
- 30 8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de ácido acrílico crudo se produce a partir de propileno.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de ácido acrílico crudo se obtiene mediante un procedimiento de síntesis que comprende al menos una etapa de fermentación.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde no se añade disolvente adicional a la composición de ácido acrílico crudo antes de someterla a la etapa (a).
- 35 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, en las etapas (a) a (c), no se realiza ninguna separación de un anhídrido maleico precipitado mediante un medio de separación de la composición de ácido acrílico crudo o del primer residuo.

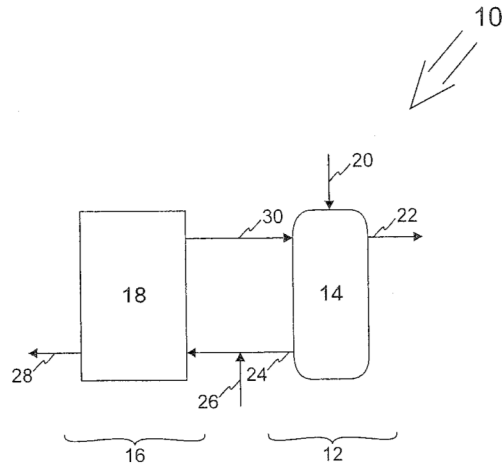


Fig. 1

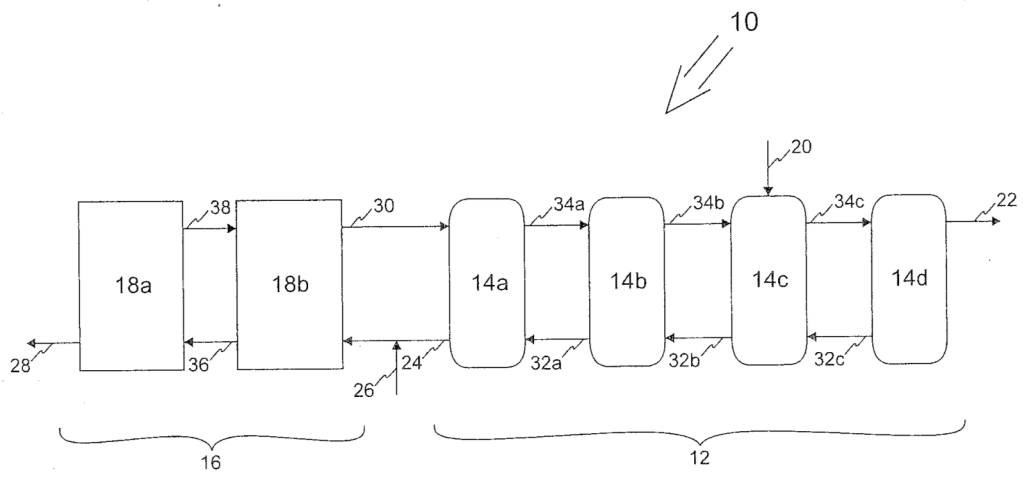


Fig. 2