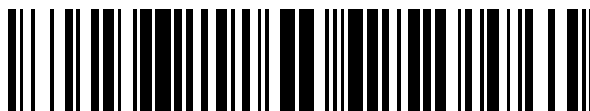


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 493 624**

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: **14.10.2004** **E 04794920 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014** **EP 1678114**

54 Título: **Cristalización de ácido adípico a partir de su disolución en ácido nítrico acuoso**

30 Prioridad:

16.10.2003 US 687167

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2014

73 Titular/es:

INVISTA TECHNOLOGIES S.À.R.L. (100.0%)
Zweigniederlassung St. Gallen,
Kreuzackerstrasse 9
9000 St. Gallen, CH

72 Inventor/es:

SUTRADHAR, BHAGYA CHANDRA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 493 624 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

Cristalización de ácido adípico a partir de su disolución en ácido nítrico acuoso

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la cristalización del ácido adípico a partir de su disolución en ácido nítrico acuoso y, en especial, a la recuperación del ácido adípico a partir del producto de la oxidación del ciclohexanol y la ciclohexanona por el ácido nítrico acuoso.

Antecedentes de la invención

10 El ácido adípico se produce a escala comercial mediante la oxidación del ciclohexanol y la ciclohexanona por el ácido nítrico concentrado. La recuperación inicial y la purificación del producto se realizan mediante la cristalización de la mezcla de la reacción, seguido de una separación del sólido-líquido. Puede realizarse una purificación adicional del ácido adípico a través de una o más etapas de recristalización acuosa, seguidas de una separación del sólido-líquido. La reacción del ciclohexanol y la ciclohexanona con el ácido nítrico produce ácido adípico con varios subproductos, por ejemplo, ácido glutárico, ácido succínico, en concentraciones variables. Para producir ácido adípico de buena calidad, una parte importante de la purificación debe realizarse durante la recuperación inicial del producto, mediante la cristalización de la mezcla de reacción procedente de la etapa de oxidación por el ácido nítrico.

20 Para la cristalización del ácido adípico de la disolución obtenida a partir de la oxidación del ciclohexanol y la ciclohexanona por el ácido nítrico, en general se ha observado que cuanto mayor sea la temperatura de cristalización, más puro es el producto de la cristalización. Sin embargo, el licor madre de la cristalización a alta temperatura contiene una alta concentración de ácido adípico. Para evitar la pérdida del ácido adípico contenido en el licor madre de la cristalización, la mayoría de los procedimientos de refinamiento en la práctica comercial requieren que esta cristalización se realice a una temperatura baja, generalmente por debajo de 60 °C. Como resultado, el producto obtenido contiene muchas impurezas que requieren un significativo refinamiento adicional. Por tanto, sería beneficioso obtener un procedimiento para lograr el beneficio de una cristalización a alta temperatura sin una pérdida excesiva de producto en el licor madre.

25 El documento GB 1.123.514 describe un procedimiento para la producción de ácido adípico, en el que la mezcla de reacción se trata mediante procedimientos convencionales para depositar el ácido adípico en forma cristalina. El licor madre a partir del cual se han separado los cristales después puede concentrarse y enfriarse para obtener una cantidad adicional de ácido adípico.

Sumario de la invención

30 En la presente invención, la cristalización se realiza en una pluralidad de etapas de cristalización en orden decreciente de temperatura de trabajo, comenzando con un primer cristizador y finalizando con un cristizador final. Cada cristizador se hace trabajar en un modo continuo de trabajo. Una disolución de alimentación se introduce en el primer cristizador, y una suspensión producto se extrae del cristizador final. La temperatura del primer cristizador debe ser de tal modo que sea significativamente mayor que la temperatura del cristizador final, aunque se logra una concentración sustancial de partículas sólidas en el primer cristizador para aliviar el efecto perjudicial de la baja concentración de sólidos en el cristizador de primera etapa.

40 Por tanto, la presente invención es un procedimiento para la cristalización del ácido adípico a partir de un producto de la oxidación que contiene ácido adípico producido por la oxidación con ácido nítrico de la ciclohexanona y el ciclohexanol, comprendiendo dicho producto de la oxidación ácido adípico, ácido glutárico, agua y ácido nítrico, comprendiendo dicho procedimiento:

introducir en un primer cristizador dicho producto de la oxidación, proporcionando dicho cristizador una primera temperatura de cristalización que es suficiente para producir un producto del primer cristizador que comprende un primer licor madre y una primera recolección de cristales sólidos del ácido adípico;

45 introducir el producto del primer cristizador en un segundo cristizador, proporcionando dicho segundo cristizador una temperatura menor que dicha primera temperatura para producir un producto del segundo cristizador que comprende un segundo licor madre y una segunda recolección de cristales sólidos del ácido adípico, teniendo dicho segundo licor madre una concentración menor de ácido adípico que dicho primer licor madre, y teniendo dicho producto del segundo cristizador un porcentaje en peso mayor de cristales sólidos del ácido adípico que dicho producto del primer cristizador; y

50 recolectar los cristales sólidos del ácido adípico del producto del segundo cristizador si la concentración de ácido adípico en disolución en el segundo licor madre es menor o igual a una concentración preseleccionada en el

intervalo de 2% a 12% en peso del peso del segundo licor madre,

o,

si la concentración del ácido adípico en disolución en el segundo licor madre es mayor que dicha concentración preseleccionada en el intervalo del 2% al 12% en peso del peso del segundo licor madre, entonces:

5 introducir el producto del segundo cristizador en otro cristizador o en una pluralidad de cristizadores diferentes en serie que proporcionen unas temperaturas de cristalización sucesivamente menores hasta que se produzca un producto de la cristalización final que comprenda un licor madre final y una recolección final de cristales sólidos del ácido adípico, en el que la concentración de ácido adípico en disolución en el licor madre final es menor o igual a dicha concentración preseleccionada en el intervalo del 2% al 12% en peso del peso del licor madre final; y

10 recolectar los cristales sólidos del ácido adípico del producto de la cristalización final;

en el que al menos una parte del enfriamiento en los cristizadores se realiza evaporando, a una presión subatmosférica, una porción de agua y ácido nítrico;

y dicho procedimiento se caracteriza porque el primer cristizador proporciona una primera temperatura de cristalización lo suficientemente baja como para permitir que cristalice una cantidad suficiente del ácido adípico en disolución en el producto de la oxidación, de modo que la concentración de los cristales sólidos del ácido adípico en el primer cristizador sea de al menos 10% en peso basado en el peso combinado del licor madre y los cristales en el primer cristizador.

Breve descripción del dibujo

20 El dibujo consiste en tres figuras. La figura 1 muestra un diagrama de bloques de un procedimiento que representa la presente invención que implica solo dos etapas en el procedimiento de cristalización. La figura 2 muestra una diagrama de bloques de una realización de la presente invención, en la que al menos una porción de un producto de la oxidación que contiene ácido adípico se premezcla con un producto del primer cristizador y después se introduce en el primer cristizador. La figura 3 muestra una diagrama de bloques de otra realización de la presente invención, en la que al menos una porción de un producto de la oxidación que contiene ácido adípico se premezcla con un producto del segundo cristizador y después se introduce en el segundo cristizador.

Descripción detallada de la invención

Haciendo referencia a la figura 1, se muestra una diagrama de bloques que ilustra un aparato que representa una realización de la presente invención que implica solo dos etapas en el procedimiento de cristalización, concretamente un primer cristizador y un segundo cristizador.

30 Un producto de la oxidación que contiene ácido adípico (12) producido por la oxidación con ácido nítrico de la ciclohexanona (K) y el ciclohexanol (A) se introduce de modo continuo en un primer cristizador (20). En el primer cristizador, el producto de la oxidación se enfría hasta una primera temperatura de cristalización. La acción de enfriamiento provoca la cristalización del ácido adípico en disolución en el producto de la oxidación que se introduce en el primer cristizador para producir un producto del primer cristizador que comprende un primer licor madre un una primera recolección de cristales sólidos. La primera temperatura de cristalización debe ser lo suficientemente baja como para permitir que cristalice una cantidad suficiente de ácido adípico en disolución en el producto de la oxidación, de modo que la concentración de cristales sólidos en el primer cristizador sea de al menos aproximadamente 10% en peso basado en el peso combinado del licor madre y los cristales en el primer cristizador. Una porción del producto del primer cristizador (28) se extrae de modo continuo del primer cristizador y se introduce en un segundo cristizador (30).

45 El producto del primer cristizador después se enfría en el segundo cristizador hasta una segunda temperatura de cristalización. La acción de enfriamiento en el segundo cristizador provoca la cristalización del ácido adípico en disolución en el primer licor madre asociado con el producto del primer cristizador que se introduce en el segundo cristizador para producir un producto del segundo cristizador que comprende un segundo licor madre y una segunda recolección de cristales sólidos. La segunda temperatura de cristalización se selecciona de tal manera que la concentración de ácido adípico en disolución en el segundo licor madre es menor que la concentración de ácido adípico en disolución en el primer licor madre y es menor o igual a una concentración preseleccionada en el intervalo de aproximadamente 2% al 12% en peso del peso del segundo licor madre. La concentración de cristales sólidos en el producto del segundo cristizador, por tanto, es mayor que la concentración de cristales sólidos en el producto del primer cristizador. Una porción del producto del segundo cristizador (34) se extrae de modo continuo del segundo cristizador y se procesa a través de una unidad de separación de sólido-líquido (no se muestra) para recolectar los cristales sólidos.

Si la concentración del ácido adípico en disolución en el segundo licor madre es mayor que dicha concentración preseleccionada, la corriente del producto del segundo cristizador (34) puede introducirse en un cristizador final o en una pluralidad de cristizadores diferentes en serie que finalizan en un cristizador final (no se muestra) y que proporcionan unas temperaturas de cristalización sucesivamente menores hasta que se produce un producto de la cristalización final que comprende un licor madre final y una recolección final de cristales sólidos. La temperatura de cristalización final debe seleccionarse de tal forma que la concentración de ácido adípico en disolución en el licor madre final es menor que la concentración de ácido adípico en disolución en cualquiera de los licores madre de las etapas anteriores, y es menor o igual que dicha concentración preseleccionada en el intervalo de aproximadamente 2% al 12% en peso del peso del licor madre final. La concentración de cristales sólidos en el producto del cristizador final, por tanto, es mayor que la concentración de cristales sólidos en cualquiera de los productos de los cristizadores anteriores. Una porción del producto del cristizador final (no se muestra) se extrae de modo continuo del cristizador final y se procesa a través de una unidad de separación de sólido-líquido (no se muestra) para recolectar los cristales sólidos.

En general, no resulta ventajoso utilizar más de tres etapas de cristalización y, en muchos casos, dos etapas de cristalización proporcionan un beneficio adecuado.

La mezcla de oxidación en general está caliente e insaturada, y generalmente contiene de aproximadamente 15% a 25% de ácido adípico, y generalmente está a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 75 °C a 95 °C. Generalmente está presente de aproximadamente 25% al 45% de ácido nítrico, de aproximadamente 5% al 15% en peso de ácido glutárico, y de aproximadamente 2% al 10% en peso de ácido succínico en el producto de la oxidación. Basándose en el peso combinado solo del agua y del ácido nítrico, la concentración de ácido nítrico debe estar en el intervalo de aproximadamente 45% al 55% en peso.

El cristizador final es un recipiente cerrado en el que debe mantenerse un volumen constante del producto del cristizador final. Está equipado con un dispositivo de agitación (21) para mantener una suspensión uniforme de sólidos en el licor madre en todo el cristizador. Opcionalmente, puede instalarse un tubo de aspiración (no se muestra) dentro del cristizador. El enfriamiento generalmente se realiza evaporando a una presión subatmosférica una porción de agua y ácido nítrico (es decir, el disolvente) contenida en el producto de la oxidación. Un flujo de vapor continuo (22) sale de la parte superior del cristizador.

La concentración de sólidos en el primer cristizador debe ser al menos 10% en peso basado en el peso total del producto del primer cristizador. Una alta concentración de sólidos es beneficiosa para el trabajo del cristizador y para la pureza del producto final. La concentración de sólidos en el primer cristizador puede aumentar aumentando la concentración de ácido adípico en el producto de la oxidación introducido en el primer cristizador, disminuyendo la temperatura del primer cristizador, introduciendo cristales sólidos de ácido adípico, por ejemplo, del producto del segundo cristizador, haciendo trabajar el primer cristizador en un modo de doble extracción ("double draw-off", DDO). En el modo de trabajo DDO, una corriente del contenido del cristizador, denominada flujo superior, formada principalmente por partículas pequeñas, se extrae simultáneamente con una corriente del contenido del cristizador, denominada flujo inferior, formada por partículas de todos los tamaños. Esta acción aumenta la concentración de las partículas sólidas en el cristizador.

El primer cristizador puede ser un único recipiente o múltiples recipientes en paralelo (no se muestra). Debe utilizarse un tiempo de residencia de aproximadamente 15 a 150 minutos (basándose en el caudal total del producto de la oxidación introducido en el primer cristizador) para el primer cristizador (para cada recipiente si se emplean múltiples recipientes en paralelo). Para evitar la vaporización de cualquier cantidad de disolvente, debe haber una altura del líquido adecuada por encima de la localización en la que se introduce el producto de la oxidación en el cristizador y debe realizarse un mezclado adecuado.

El segundo cristizador es un recipiente cerrado en el que debe mantenerse un volumen constante del producto del segundo cristizador. Está equipado con un dispositivo de agitación (31) para mantener una suspensión uniforme de sólidos en el licor madre en todo el cristizador. Opcionalmente, puede instalarse un tubo de aspiración (no se muestra) dentro del cristizador. El enfriamiento generalmente se realiza evaporando a una presión subatmosférica una porción de agua y ácido nítrico (es decir, el disolvente) contenida en el producto del cristizador final. Un flujo continuo de vapor (32) sale de la parte superior del cristizador. Una porción del producto del segundo cristizador (34) se extrae de modo continuo del segundo cristizador.

La concentración de sólidos en el producto del segundo cristizador es mayor que la concentración de sólidos en el producto del primer cristizador, es decir, mayor que aproximadamente 10% en peso, basado en el peso total del producto del segundo cristizador. La temperatura del segundo cristizador debe estar en el intervalo de aproximadamente 30 °C a 60 °C. La concentración de ácido adípico en el segundo licor madre debe estar en el intervalo de aproximadamente 2% al 12% en peso.

El segundo cristizador puede ser un único recipiente o múltiples recipientes en paralelo (no se muestra). Debe

utilizarse un tiempo de residencia de aproximadamente 15 a 150 minutos (basándose en el caudal total del producto del primer cristizador introducido en el segundo cristizador) para el segundo cristizador (para cada recipiente si se emplean múltiples recipientes en paralelo). Para evitar la vaporización de cualquier cantidad de disolvente, debe haber una altura del líquido adecuada por encima de la localización en la que se introduce el producto del primer cristizador en el cristizador y debe realizarse un mezclado adecuado.

El tercer cristizador o los cristizadores de cualquier etapa posterior pueden diseñarse y hacerse trabajar de una manera similar al segundo cristizador, según se describió anteriormente. La concentración preseleccionada del ácido adípico disuelto para el segundo licor madre o cualquier licor madre posterior se basa en el valor que es aceptable para el posterior procesamiento, por ejemplo, el reciclaje del licor madre.

Haciendo referencia a la figura 2, se muestra un diagrama de bloques que ilustra un aparato que representa una realización de la presente invención, en el que al menos una porción del producto de la oxidación que contiene ácido adípico se premezcla con al menos una porción del producto del primer cristizador y después se introduce en el primer cristizador. En esta realización de la invención, el flujo del producto de la oxidación que contiene ácido adípico (12) se divide en dos partes (14) y (16). La corriente (14) se introduce directamente en el primer cristizador. La corriente (16) se introduce en un primer recipiente premezclador de la alimentación (25), en donde se combina con un flujo (24) del producto del primer cristizador. Una primera alimentación premezclada (26) de las anteriores corrientes combinadas se extrae del primer recipiente premezclador y se introduce en el primer cristizador.

El primer recipiente premezclador puede ser un tanque cerrado pequeño o una sección de una tubería o una zona aislada dentro del cristizador. Puede trabajar lleno de líquido y debe diseñarse para que pueda realizar un mezclado íntimo de las corrientes. Debe resultar ventajoso combinar las corrientes en una proporción tal que el licor después del mezclado esté ligeramente insaturado. Por ejemplo, 100 g del producto de la oxidación que contiene aproximadamente 20% en peso de ácido adípico, aproximadamente 5% en peso de ácido glutárico, aproximadamente 5% en peso de ácido succínico, aproximadamente 35% en peso de ácido nítrico y aproximadamente 35% en peso de agua a 92 °C, y 100 g de licor madre obtenido del producto del primer cristizador a 60 °C que contiene aproximadamente 12% en peso de ácido adípico, aproximadamente 5% en peso de ácido glutárico, aproximadamente 5% en peso de ácido succínico, aproximadamente 39% en peso de ácido nítrico y aproximadamente 39% en peso de agua producirán un licor significativamente insaturado tras un mezclado íntimo.

Junto con una insaturación en el licor, debe proporcionarse un tiempo de residencia adecuado de modo que al menos una porción de las partículas finas del ácido adípico puedan disolverse. Por ejemplo, para una temperatura de mezclado de aproximadamente 50 °C a 75 °C, un tiempo de residencia de aproximadamente 1 a 5 minutos debe ser adecuado. Opcionalmente, puede proporcionarse calor para que se produzca la disolución de las partículas finas.

Haciendo referencia a la figura 3, se muestra un diagrama de bloques que ilustra un aparato que representa otra realización de la presente invención, en la que al menos una porción del producto de la oxidación que contiene ácido adípico se premezcla con al menos una porción del producto del segundo cristizador y después se introduce en el segundo cristizador. En esta realización de la invención, el flujo del producto de la oxidación que contiene ácido adípico (12) se divide en dos partes (14) y (18). La corriente (14) se introduce directamente en el primer cristizador. La corriente (18) se introduce en un segundo recipiente premezclador de la alimentación (35), en donde se combina con un flujo (36) del producto del segundo cristizador. Una segunda alimentación premezclada (38) de las anteriores corrientes combinadas se extrae del segundo recipiente premezclador y se introduce en el segundo cristizador.

El segundo recipiente premezclador puede ser un tanque cerrado pequeño o una sección de una tubería o una zona aislada dentro del cristizador. Puede trabajar lleno de líquido y debe diseñarse para que pueda realizar un mezclado íntimo de las corrientes. Debe resultar ventajoso combinar las corrientes en una proporción tal que el licor después del mezclado esté ligeramente insaturado. Además, debe proporcionarse un tiempo de residencia adecuado de modo que al menos una porción de las partículas finas del ácido adípico puedan disolverse. Por ejemplo, para una temperatura de mezclado de aproximadamente 50 °C a 75 °C, un tiempo de residencia de aproximadamente 1 a 5 minutos debe ser adecuado. Opcionalmente, puede proporcionarse calor para que se produzca la disolución de las partículas finas.

Puede resultar beneficioso montar una disposición en la que al menos una porción del producto de la oxidación de ácido adípico se premezcle con al menos una porción del producto de cualquier cristizador procedente de un cristizador posterior al segundo cristizador, y después introducirse en el mismo cristizador.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento de cristalización continua del ácido adípico a partir de un producto de la oxidación que contiene ácido adípico producido por la oxidación con ácido nítrico de la ciclohexanona y el ciclohexanol, comprendiendo dicho producto de la oxidación ácido adípico, ácido glutárico, agua y ácido nítrico, comprendiendo dicho procedimiento:

5

introducir en un primer cristalizador dicho producto de la oxidación, proporcionando dicho cristalizador una primera temperatura de cristalización que es suficiente para producir un producto del primer cristalizador que comprende un primer licor madre y una primera recolección de cristales sólidos del ácido adípico;

10

introducir el producto del primer cristalizador en un segundo cristalizador, proporcionando dicho segundo cristalizador una temperatura menor que dicha primera temperatura para producir un producto del segundo cristalizador que comprende un segundo licor madre y una segunda recolección de cristales sólidos del ácido adípico, teniendo dicho segundo licor madre una concentración menor de ácido adípico que dicho primer licor madre, y teniendo dicho producto del segundo cristalizador un porcentaje en peso mayor de cristales sólidos del ácido adípico que dicho producto del primer cristalizador; y

15

recolectar los cristales sólidos del ácido adípico del producto del segundo cristalizador si la concentración de ácido adípico en disolución en el segundo licor madre es menor o igual a una concentración preseleccionada en el intervalo de 2% a 12% en peso del peso del segundo licor madre,

o,

20

si la concentración del ácido adípico en disolución en el segundo licor madre es mayor que dicha concentración preseleccionada en el intervalo del 2% al 12% en peso del peso del segundo licor madre, entonces:

25

introducir el producto del segundo cristalizador en otro cristalizador o en una pluralidad de cristalizadores diferentes en serie que proporcionen unas temperaturas de cristalización sucesivamente menores hasta que se produzca un producto de la cristalización final que comprenda un licor madre final y una recolección final de cristales sólidos del ácido adípico, en el que la concentración de ácido adípico en disolución en el licor madre final es menor o igual a dicha concentración preseleccionada en el intervalo del 2% al 12% en peso del peso del licor madre final; y

recolectar los cristales sólidos del ácido adípico del producto de la cristalización final;

en el que al menos una parte del enfriamiento en los cristalizadores se realiza evaporando, a una presión subatmosférica, una porción de agua y ácido nítrico;

30

y dicho procedimiento **se caracteriza porque** el primer cristalizador proporciona una primera temperatura de cristalización lo suficientemente baja como para permitir que cristalice una cantidad suficiente del ácido adípico en disolución en el producto de la oxidación, de modo que la concentración de los cristales sólidos del ácido adípico en el primer cristalizador sea de al menos 10% en peso basado en el peso combinado del licor madre y los cristales en el primer cristalizador.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además:

35

(d) extraer al menos una porción del producto del primer cristalizador del primer cristalizador,

(e) combinar al menos una porción del producto de la oxidación que contiene ácido adípico y el producto del primer cristalizador de la etapa (a) para producir una primera suspensión de alimentación premezclada, y

(f) introducir la primera suspensión de alimentación premezclada en el primer cristalizador.

3.- El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además:

40

(d) extraer al menos una porción del producto del segundo cristalizador del segundo cristalizador,

(e) combinar al menos una porción del producto de la oxidación que contiene ácido adípico y el producto del cristalizador de la etapa (a) para producir una segunda suspensión de alimentación premezclada, y

(f) introducir la segunda suspensión de alimentación premezclada en el segundo cristalizador.

FIG. 1

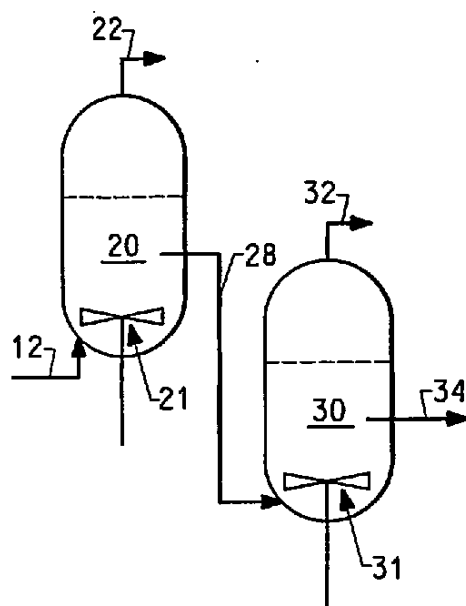


FIG. 2

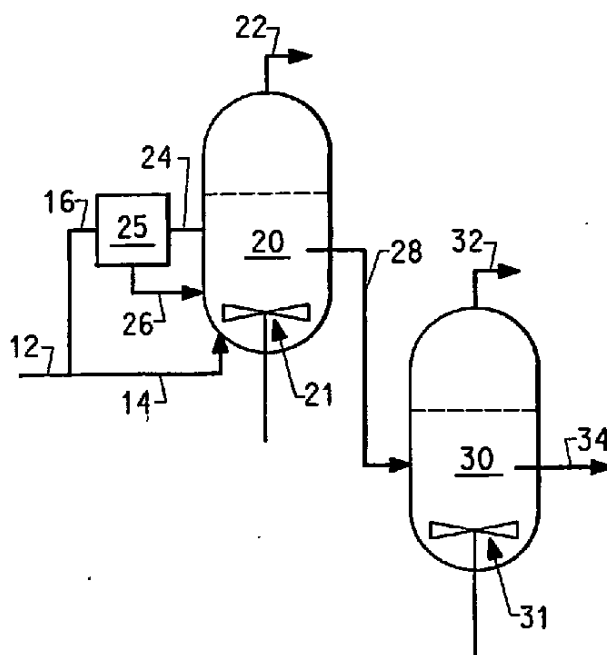


FIG. 3

