(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 746 499**

(51) Int. CI.:

B01D 9/00 (2006.01)
C07C 51/43 (2006.01)
C07C 55/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2009 PCT/EP2009/065758**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010 WO10063619**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2009 E 09756509 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2358455**

(54) Título: **Instalación de cristalización de ácido adípico**

(30) Prioridad:

01.12.2008 FR 0806729

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2020

(73) Titular/es:

PERFORMANCE POLYAMIDES S.A.S. (100.0%)
Rue de Clichy, 25
75009 Paris, FR

(72) Inventor/es:

CARVIN, PHILIPPE;
BELLENGER, FABIEN y
CROTTIER-COMBE, SERGE

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

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

Instalación de cristalización de ácido adípico

La presente invención se refiere a una instalación de cristalización de ácido adípico.

El ácido adípico es un compuesto químico importante, utilizado como materia prima en la síntesis de numerosos compuestos. Así, el ácido adípico es un compuesto intermedio importante en la síntesis de las poliamidas y más particularmente de PA 6.6, así como en la fabricación de poliésteres y poliuretanos. El ácido adípico se utiliza también como aditivo en otras numerosas aplicaciones, como la fabricación de plastificantes, por ejemplo.

El ácido adípico se sintetiza generalmente a partir del ciclohexano, por oxidación de éste en una mezcla ciclohexanona/ciclohexanol, y después oxidación nítrica de esta mezcla en ácido adípico.

Se realizan varios procedimientos de oxidación del ciclohexano en ciclohexanona/ciclohexanol con catalizadores diferentes.

La oxidación nítrica de la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona se realiza en presencia de catalizador metálico, recuperándose y purificándose el ácido adípico generalmente por cristalizaciones sucesivas.

Se han propuesto también unos procedimientos de oxidación directa del ciclohexano en ácido adípico por el oxígeno o el aire, en presencia de catalizadores metálicos y de un disolvente tal como el ácido acético. En estos procedimientos, el ácido adípico se recupera generalmente en forma de solución acuosa.

Cualquiera que sea el procedimiento de síntesis del ácido adípico, es necesario para obtener un compuesto compatible para especialmente las utilizaciones descritas anteriormente, para purificarlo. Los procedimientos de purificación generalmente utilizados aplican unas etapas de cristalización (como se describe en el documento US 4,014,903) que consisten clásicamente en concentrar y/o enfriar la solución de ácido adípico para obtener la formación de cristales de ácido adípico puro.

Estas cristalizaciones se realizan generalmente en cristalizadores de grandes dimensiones. Una instalación de cristalización puede comprender varios cristalizadores montados en serie, o un aparato que comprende varios compartimientos que permite realizar una purificación en continuo, o varios cristalizadores que funcionan según un procedimiento discontinuo.

Los cristalizadores están generalmente equipados de medios de agitación, de medios para enfriar y/o concentrar la solución. Estos últimos medios pueden estar constituidos por unos dispositivos puestos en contacto con la solución y en los que circula un fluido termoportador, unos medios que permiten evaporar la solución especialmente poniéndola bajo presión reducida.

Los medios para enfriar y/o concentrar la solución pueden comprender varios dispositivos utilizados solos o en combinación como, por ejemplo, una doble envoltura en la pared del cristalizador, de los elementos que comprenden unos medios para hacer circular un fluido termoportador dispuestos en la solución o un circuito externo de circulación de la solución que comprende un intercambiador de calor. Esta lista de medios para enfriar y/o concentrar la solución se da sólo a título indicativo y no tiene carácter limitativo.

Para obtener un funcionamiento correcto del cristalizador y mantener su productividad, es necesario controlar algunos parámetros de funcionamiento, y más particularmente los parámetros que rigen los fenómenos de ensuciamiento del cristalizador por depósito de ácido adípico cristalizado sobre las paredes del equipo. Este fenómeno denominado “blindaje” depende de la naturaleza del material y del estado de la superficie de las paredes. Más particularmente, se verá favorecido por la diferencia de temperatura entre la solución y las paredes en contacto con la solución. En efecto, si esta diferencia de temperatura es superior a un valor crítico en función de la concentración y de la temperatura de la solución, del caudal de circulación de la solución en el cristalizador, de la naturaleza del material y estado de superficie de la pared, se produce un depósito de ácido adípico que adhiere a la pared.

Se observa también el depósito de ácido adípico, independientemente de la diferencia de temperatura en las paredes cuyo estado de superficie está degradado, especialmente en el caso de una cristalización por concentración de la solución obtenida por puesta bajo presión reducida del cristalizador.

Para encontrar unas condiciones aceptables de funcionamiento del cristalizador, es necesario detener periódicamente el procedimiento para eliminar los depósitos de ácido adípico sobre las paredes de intercambio de calor o las paredes del cristalizador.

Además, un despegue intempestivo de este depósito durante una operación de producción de ácido adípico puede provocar daños mecánicos, incluso inducir a una fluctuación de la calidad del ácido adípico producido.

Para limitar este fenómeno de blindaje, las paredes internas del cristalizador, así como las paredes del dispositivo para enfriar y/o concentrar la solución, se pulen para obtener un estado de la superficie con una rugosidad mínima. Estas superficies pulidas también se pueden limpiar y lavar mediante las técnicas clásicas de limpieza utilizadas en el campo de tratamiento de las superficies metálicas.

Sin embargo, el estado de la superficie de las paredes puede degradarse rápidamente bajo el efecto de la corrosión química, especialmente cuando la cristalización del ácido adípico se realiza a partir de las soluciones obtenidas durante la oxidación nítrica de las mezclas ciclohexanona/ciclohexanol. En efecto, estas soluciones son ácidas y contienen una cantidad importante de ácido nítrico y/o de iones nitratos.

Para limitar el fenómeno de blindaje y, eventualmente, la degradación del estado de la superficie, los cristalizadores y las paredes de los dispositivos de intercambio se realizan frecuentemente de acero inoxidable austenítico de tipo AISI 304L. Sin embargo, todavía se observan estos fenómenos de blindaje y corrosión. La utilización de este tipo de material no permite suprimir o disminuir las paradas de la instalación para eliminar el blindaje.

Por lo tanto, existe todavía la necesidad de proponer unos materiales o dispositivos que permitan conservar un estado de la superficie correcto y limitar los efectos de la corrosión para disminuir y suprimir este fenómeno de blindaje.

La presente invención propone, para remediar este problema, utilizar para la fabricación de las paredes en contacto con la solución de ácido adípico, un material seleccionado de clases de aceros inoxidables particulares.

Para este fin, la invención propone una instalación o un cristalizador para la cristalización del ácido adípico que comprende una cuba o un cristalizador, unos medios de agitación y unos medios para enfriar y/o concentrar la solución de ácido adípico, caracterizada por que al menos una parte de las paredes en contacto con la solución de ácido adípico, y que pertenece a la cuba o cristalizador, y/o unos medios para concentrar y/o enfriar la solución, se realiza de acero inoxidable austenítico de tipo AISI 310L según la nomenclatura AISI (USA).

El acero inoxidable austenítico de tipo AISI 310L se designa también X1CrNi25-21 (1.4335) según la nomenclatura europea.

Según una característica de la invención, los medios para enfriar y/o concentrar la solución de ácido adípico están constituidos por unos dispositivos en contacto con la solución. Más particularmente, se pueden utilizar ventajosamente unos dispositivos que comprenden una circulación de fluido termoportador para enfriar la solución. Según la invención, las paredes de estos dispositivos de enfriamiento en contacto con la solución de ácido adípico se realizan de acero inoxidable austenítico de tipo AISI 310L. En otro modo de realización del procedimiento de cristalización del ácido adípico con concentración de la solución por evaporación obtenida poniendo bajo presión reducida la instalación, las partes de la instalación tales como las paredes internas del cristalizador, por ejemplo, se realizan de acero inoxidable austenítico de tipo AISI 310L.

Según otra característica de la invención, las superficies o paredes realizadas de acero inoxidable austenítico de tipo AISI 310L están sometidas a una operación de pulido antes de su instalación en el cristalizador. Este pulido se puede realizar mediante cualquier medio conocido que utilice unos procedimientos físicos y/o químicos para disminuir la rugosidad de la superficie.

A título indicativo y sin carácter limitativo, es ventajoso que la rugosidad de la superficie sea inferior a 0,3 μm, medida según el método definido por las normas NF EN ISO 3274 y NF EN ISO 4288.

Los medios para enfriar y/o concentrar la solución de ácido adípico pueden ser de forma variada, tales como unos serpentines, unas placas de doble pared que comprenden una circulación de fluidos o análogos.

El cristalizador de la invención es especialmente conveniente para cristalizar el ácido adípico a partir de las soluciones obtenidas a la salida de la etapa de oxidación nítrica de la mezcla ciclohexanona/ciclohexanol.

La invención se ilustrará mejor a la vista de los ejemplos dados a continuación únicamente a título indicativo.

Se realizaron unos ensayos para determinar la resistencia a la corrosión y la evolución del estado de la superficie de artículos realizados de diferentes clases de aceros inoxidables, según el modo de realización siguiente:

Se sumergen unas muestras de forma paralelepipédica de dimensiones 50x30 cuya superficie se ha pulido para tener una rugosidad inicial Ra inferior a 0,1 μm en un medio procedente de la oxidación nítrica de una mezcla ciclohexanona/ciclohexanol que comprende una concentración ponderal en ácido adípico del 24% y un contenido en ácido nítrico del orden del 28% en peso.

La solución se mantiene a una temperatura de 90ºC bajo presión atmosférica y se coloca bajo agitación durante toda

la duración de la inmersión. Después de 400 horas de inmersión, se determinan el estado de la superficie de las muestras y la pérdida de grosor. Estas muestras se sumergen de nuevo durante un nuevo periodo de 400 horas en el mismo medio. Sin embargo, la solución se renueva antes de cada nueva inmersión.

Las muestras ensayadas se realizan de dos clases de acero inoxidable:

Muestra 1: acero de tipo AISI 304L

Muestra 2: acero de tipo AISI 310L

La composición de estas clases de acero se da en la tabla I siguiente:

Composición del	**304L**	**310L**
	% en peso	
C	0,015	0,017
S	0,002	0,006
P	0,025	0,019
Si	0,248	0,14
Mn	1,690	0,593
Cr	18,410	24,29
Ni	10,480	21,62
Mo	0,125	0,317
Cu	0,069	0,167
N	-	-
Fe	bal.	bal.

(bal. Significa complemento hasta 100%)

Los resultados se reúnen en la tabla II siguiente:

Muestra		1	2
Inicial	Rugosidad Ra (µm)	<0,1	<0,1
	Pérdida de grosor (µm/año)	0	0
400 horas	Rugosidad Ra (µm)	0,5	< 0,1
	Pérdida de grosor (µm/año)	90	< 5
800 horas	Rugosidad Ra (µm)	1,9	0,2
	Pérdida de grosor (µm/año)	130	< 20
1200 horas	Rugosidad Ra (µm)	2,8	0,2
	Pérdida de grosor (µm/año)	130	< 5
1600 horas	Rugosidad Ra (µm)	4,1	0,3
	Pérdida de grosor (µm/año)	230	< 20
2000 horas	Rugosidad Ra (µm)	4,7	0,3
	Pérdida de grosor (µm/año)	90	< 5
2400 horas	Rugosidad Ra (µm)	4,7	0,3
	Pérdida de grosor (µm/año)	140	< 5

Destaca de los resultados anteriores que la muestra 2, que corresponde a la invención, presenta una rugosidad que varía muy poco a lo largo del tiempo comparada con la medida para un acero de tipo 304L (muestra 1). Esta característica ilustra el hecho de que la utilización de un acero de tipo 310L según la invención permite conservar un buen estado de superficie a lo largo del tiempo para la reacción en cuestión y por lo tanto limitar al máximo el fenómeno de blindaje.

Por otro lado, los resultados anteriores muestran que se incrementa la resistencia a la corrosión (pérdida de grosor) para un acero de tipo 310L en el medio procedente de la oxidación nítrica de una mezcla ciclohexanona/ciclohexanol (según la invención).

REIVINDICACIONES

1. Instalación de cristalización de ácido adípico que comprende una cuba de cristalización equipada con unos medios de agitación, unos medios de enfriamiento y/o de concentración de la solución de ácido adípico, caracterizada por que al menos una parte de las paredes de la cuba de cristalización y/o de los medios de enfriamiento y/o concentración en contacto con la solución de ácido adípico se realiza de un material seleccionado entre los aceros inoxidables austeníticos de referencia de tipo AISI 310L, según la nomenclatura AISI o X1CrNi25 1.4335 según la nomenclatura europea.

2. Instalación según la reivindicación 1, caracterizada por que la solución de ácido adípico es la solución obtenida por oxidación nítrica de una mezcla ciclohexanona/ciclohexanol.

3. Instalación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende unos dispositivos de enfriamiento de la solución que comprenden una circulación de un fluido termoportador, realizándose dichos dispositivos de acero inoxidable austenítico de referencia de tipo AISI 310L.

4. Instalación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que al menos una parte de las paredes internas de la cuba de cristalización se realiza de acero inoxidable austenítico de referencia de tipo AISI 310L.

5. Instalación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la concentración de la solución se obtiene poniendo bajo presión la cuba de cristalización.

6. Instalación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la superficie de las paredes de los dispositivos de la invención realizadas de acero inoxidable austenítico de tipo AISI 310L está pulida.

7. Instalación según la reivindicación 6, caracterizada por que las superficies pulidas realizadas de acero inoxidable austenítico de tipo AISI 310L presentan una rugosidad inferior a 0,3 μm, medida según el método definido por las normas NF EN ISO 3274 y NF EN ISO 4288.