



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1009635-3 B1

(22) Data do Depósito: 07/06/2010

(45) Data de Concessão: 13/03/2018



(54) Título: "PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CRISTAIS DE ÁCIDO ADÍPICO"

(51) Int.Cl.: C07C 51/43; C07C 55/14

(30) Prioridade Unionista: 16/06/2009 FR 0954014

(73) Titular(es): RHODIA OPERATIONS

(72) Inventor(es): PHILPPE CARVIN; STÉPHANIE FOUCHER

“PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CRISTAIS DE ÁCIDO ADÍPICO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata de um processo de produção de cristais de ácido adípico. A presente invenção trata, mais particularmente, de um
5 processo de recuperação do ácido adípico em forma de cristais que apresentam um teor baixo de impurezas, obtidos por etapas de cristalização a partir em particular dos meios reacionais de síntese do ácido adípico. Por teor de impurezas, entende-se a concentração de impurezas diferentes da água.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 O ácido adípico é um grande produto químico utilizado em diversas aplicações, seja como composto intermediário, seja como aditivo para modificar as propriedades de certos produtos.

Entre essas aplicações, o uso de ácido adípico como monômero na produção de polímeros é o mais importante. Assim, o ácido adípico é um
15 dos principais monômeros para a fabricação das poliamidas, em particular da poliamida 6-6. Ele é igualmente utilizado para a fabricação dos poliésteres, poliésteres polióis e na produção dos poliuretanos.

Nessas aplicações e em particular nos usos como monômero para a produção de poliamidas, o ácido adípico deve apresentar um grau de
20 pureza elevado, ou seja, uma pureza de um grau pelo menos equivalente à pureza requerida para os compostos ativos utilizados como medicamentos. Além disso, os cristais de ácido adípico devem apresentar certas propriedades físicas, em particular de tamanho e de forma, para obter uma boa moldabilidade durante a alimentação do ácido adípico nos reatores ou
25 armazenadores, bem como uma baixa aptidão à aglutinação durante o armazenamento e o transporte. Além disso, a presença de cristais de pequeníssimo tamanho, denominados geralmente “finos”, deve ser minimizada por questões de higiene durante a manipulação do ácido adípico.

O ácido adípico é, em particular, sintetizado por oxidação de hidrocarbonetos, por exemplo, do ciclohexano, seja diretamente, seja em duas etapas.

O processo mais utilizado industrialmente é o processo de oxidação do ciclohexano em duas etapas, que compreende uma primeira etapa de oxidação do ciclohexano pelo oxigênio em uma mistura ciclohexanol/ciclohexanona, seguida da oxidação dessa mistura em ácido adípico pelo ácido nítrico. A primeira oxidação de ciclohexano em ciclohexanol/ciclohexanona pode ser realizada em uma única etapa ou em duas fases produzindo em uma primeira fase o hidroxiperóxido de ciclohexila na ausência de catalisador e depois, em uma segunda fase, a decomposição do hidroxiperóxido de ciclohexila em ciclohexanol/ciclohexanona, em presença de um catalisador. O ácido adípico é igualmente produzido por oxidação nítrica de ciclohexanol produzido a partir do benzeno por hidrogenação do ciclohexeno e hidratação em ciclohexanol.

Nesses processos de síntese, o ácido adípico está presente em forma dissolvida no meio reacional que compreende geralmente água, ácido nítrico e numerosos subprodutos de síntese tais como diácidos diferentes do ácido adípico como os ácidos glutárico e succínico e compostos em particular metálicos provenientes dos catalisadores utilizados e da corrosão das aparelhagens.

O ácido adípico é recuperado desse meio reacional geralmente por cristalização após resfriamento e/ou concentração do meio reacional. Esse ácido adípico é purificado por cristalizações sucessivas preferencialmente na água, depois para diminuir o teor de umidade e evitar assim os problemas de aglutinação ou aglomeração durante o armazenamento e o transporte dos cristais.

Para obter um grau de pureza elevado, os processos utilizados

compreendem diversas etapas de cristalização com fases de lavagem e secagem consideráveis que são consumidoras de energia e de custos de investimento.

5 Todavia, esses processos, para atingir a qualidade de pureza requerida do ácido adípico, compreendem diversas etapas que afetam a economia do processo e a qualidade física dos cristais por produção de partículas “finas”, por exemplo.

10 Existe ainda uma necessidade de um processo de purificação do ácido adípico mais eficaz que permita obter esse composto com uma pureza elevada e cristais que apresentem propriedades físicas compatíveis com seu armazenamento, transporte e manipulação.

Para esse fim, a presente invenção propõe um processo de produção de cristais de ácido adípico por cristalização que permite obter facilmente e de maneira mais econômica cristais de pureza elevada e/ou que
15 apresentam propriedades físicas compatíveis para sua manipulação, transporte e armazenamento.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção propõe um processo de produção de cristais de ácido adípico a partir de uma solução de ácido adípico que compreende
20 pelo menos uma etapa de purificação por cristalização e uma etapa de separação e recuperação dos cristais.

De acordo com a presente invenção, esse processo de produção dos cristais de ácido adípico compreende uma fase de moagem dos cristais antes da etapa de separação e recuperação dos cristais

25 O processo da presente invenção compreende geralmente várias etapas intermediárias entre a etapa de cristalização e a etapa de separação e recuperação como, por exemplo, filtrações, desagregações, lavagens. No sentido da presente invenção, deve-se entender que “a etapa de purificação

por cristalização e de separação e recuperação dos cristais de ácido adípico” engloba ao mesmo tempo as fases de cristalização e separação e recuperação bem como o conjunto das fases intermediárias.

De acordo com um modo de realização vantajoso do processo da presente invenção, a etapa de purificação por cristalização e de separação e recuperação dos cristais de ácido adípico compreende as seguintes etapas:

- uma fase de cristalização em um cristalizador que compreende eventualmente um anel de circulação externa do meio de cristalização, por resfriamento e/ou por concentração de uma solução de ácido adípico,
- 10 - eventualmente uma fase de separação dos cristais formados, por exemplo, por filtração,
- eventualmente uma fase de desagregação dos cristais em um meio líquido saturado de ácido adípico,
- uma fase de separação e recuperação dos cristais,
- 15 eventualmente com lavagem dos cristais.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Por “etapa (ou fase) de separação e recuperação dos cristais”, deve-se entender que a etapa (ou fase) do processo que permite recuperar os cristais de ácido adípico antes de sua alimentação em uma nova etapa de purificação ou uma etapa de secagem. Em outras palavras, se o processo realiza uma única etapa de purificação por cristalização e de separação e recuperação dos cristais de ácido adípico, nesse caso, a etapa (ou fase) de separação e recuperação dos cristais será a última etapa antes da secagem. Se o processo realiza etapas sucessivas de purificação por cristalização e de separação e recuperação dos cristais de ácido adípico, nesse caso “a etapa (ou fase) de separação e recuperação dos cristais” pode designar a última etapa antes da secagem (para a última purificação) ou a etapa intermediária antes de uma nova etapa de purificação por cristalização e de separação e

recuperação dos cristais de ácido adípico (para as purificações que antecedem a última).

A fase de cristalização pode ser realizada em um cristalizador ou em vários cristalizadores montados em série.

5 Por “fase de desagregação”, entende-se no sentido da presente invenção a colocação em suspensão ou dispersão dos cristais em um meio líquido, por exemplo, uma solução saturada de ácido adípico.

Por “fase de moagem dos cristais”, deve-se entender uma fase durante a qual os cristais de ácido adípico são quebrados, com mais ou menor
10 força. A moagem tem por finalidade ou de tornar deslocáveis as impurezas retidas nos cristais como, por exemplo, o líquido de cristalização ou a solução-mãe de cristalização incluída no cristal que não puderam ser eliminadas ou deslocadas, por exemplo, por lavagem ou nas fases de desagregação ou filtração (para maior clareza, o líquido de cristalização ou solução-mãe de
15 cristalização será chamado de águas de cristalização ou águas-mães de cristalização sem que isso limite o alcance da patente ao uso da água como líquido utilizado para realizar a cristalização do ácido adípico).

Como essas águas-mães ou águas de cristalização contêm subprodutos ou impurezas presentes no meio de cristalização, a moagem dos
20 cristais permite obter uma concentração mais baixa dessas impurezas no fim de processo de purificação do ácido adípico.

A moagem dos cristais é geralmente obtida por aplicação de uma força mecânica sobre os cristais diretamente nos cristais úmidos ou então sobre os cristais colocados em suspensão em um líquido como a água,
25 vantajosamente saturado de ácido adípico. Os processos apropriados para obter essa moagem são todos os processos usuais de moagem de produtos sólidos, tais como, por exemplo, a agitação, a trituração, o esmagamento.

Vantajosamente, a etapa (ou fase) de separação e recuperação

dos cristais pode ser realizada por quaisquer processos apropriados, tais como, por exemplo, decantação, filtração, centrifugação. Os processos habitualmente utilizados são os filtros rotativos bem como a centrifugação realizada em aparelhos denominados "enxugadores". Na etapa de separação e recuperação, os cristais são submetidos a lavagens mais ou menos eficazes. Essas lavagens têm em particular por finalidade eliminar as águas-mães presentes na superfície dos cristais.

O processo de produção dos cristais do ácido adípico pode ser realizado de modo descontínuo ou contínuo.

De acordo com um modo preferido de realização da presente invenção, a solução de ácido adípico é uma solução aquosa de ácido adípico.

De acordo com um modo de realização, quando é realizada uma única etapa de purificação por cristalização e de separação e recuperação dos cristais de ácido adípico, a fase de moagem, antes da fase de separação e recuperação dos cristais, é realizada em pelo menos um dos seguintes meios:

- na suspensão de cristais contidos no cristalizador e que circulam no eventual anel externo ao cristalizador com reciclagem dessa suspensão que contém os cristais moídos no cristalizador,
- nos cristais contidos no meio da eventual fase de desagregação,
- nos cristais úmidos após a eventual fase de desagregação,

De acordo com outro modo de realização, quando são realizadas pelo menos duas etapas sucessivas de purificação por cristalização e de separação e recuperação dos cristais de ácido adípico, a fase de moagem, antes da fase de separação e recuperação dos cristais, é realizada:

- em pelo menos qualquer uma das etapas que antecedem a última etapa de purificação por cristalização e de separação e recuperação dos cristais de ácido adípico, e/ou
- durante a última etapa de purificação por cristalização e de

separação e recuperação dos cristais de ácido adípico em pelo menos um dos seguintes meios:

- na suspensão de cristais contidos no cristalizador e que circulam no eventual anel externo ao cristalizador com reciclagem dessa suspensão
- 5 que contém os cristais moídos no cristalizador,
- nos cristais contidos no meio da eventual fase de desagregação,
- nos cristais úmidos após a eventual fase de desagregação.

De acordo com um modo de realização preferido da presente invenção, o processo de produção de cristais de ácido adípico compreende

10 pelo menos duas etapas sucessivas de purificação por cristalização.

A primeira etapa de purificação por cristalização é realizada a partir do ácido adípico presente no meio reacional de síntese. Assim, o meio reacional pode ser eventualmente concentrado por evaporação de água e depois resfriado para obter a cristalização do ácido adípico. Essa cristalização

15 pode ser realizada em cristalizadores que funcionam em modo contínuo ou descontínuo.

Os cristais obtidos durante a primeira fase cristalização são separados das águas-mães, por exemplo, por filtração. Nesse modo de realização, os cristais são em seguida dispersos em um líquido tal como, por

20 exemplo, uma solução aquosa saturada de ácido adípico em uma etapa de desagregação antes de serem alimentados em uma etapa de filtração/enxugamento para eliminar o máximo de água, nessa última etapa de filtração/enxugamento que corresponde à etapa de separação e recuperação indicada acima. Durante essa última etapa de filtração/enxugamento, ou antes

25 dessa etapa, os cristais são lavados para eliminar ou deslocar o máximo de águas-mães ou de cristalizações presentes na superfície dos cristais e substituí-las por água que não contém impurezas.

O ácido adípico obtido nessa primeira etapa de purificação é

denominado "Ácido adípico de qualidade técnica". De fato, esses cristais compreendem ainda uma quantidade de impurezas retidas no cristal e em particular inclusões de águas-mães. Essas inclusões não podem ser diminuídas ou deslocadas por operações de lavagem ou desagregação.

5 De acordo com um modo de realização da presente invenção, durante a primeira etapa de purificação por cristalização e separação e recuperação dos cristais, os cristais são moídos por moagem dos cristais ou aplicação de uma força mecânica (agitação forte) em uma suspensão de cristais, por exemplo, na suspensão dos cristais durante a operação de
10 desagregação. Também é possível realizar essa moagem por disposição de um meio de moagem tal como uma bomba, sobre um circuito de circulação externa da suspensão de cristais. A moagem pode ser realizada em uma etapa distinta antes da alimentação dos cristais na etapa de desagregação.

De acordo com outro modo de realização da presente invenção, o
15 cristizador compreende um anel de circulação externo do meio de cristalização no qual está disposto um dispositivo de moagem. Nesse modo de realização, a reciclagem dos cristais moídos no cristizador permite realizar uma inoculação do meio de cristalização. Como é bem conhecido no campo da cristalização, a inoculação permite controlar e modificar a forma dos cristais
20 obtidos.

É igualmente possível prever essa fase de moagem dos cristais em uma etapa de tratamento dos cristais recuperados após desagregação e enxugamento. Nesse modo de realização, os cristais desagregados, enxugados uma primeira vez, e eventualmente lavados são dispersos em um
25 líquido saturado de ácido adípico, vantajosamente água saturada de ácido adípico. A moagem dos cristais é realizada nessa dispersão. Os cristais de ácido adípico assim moídos são recuperados em uma última etapa de separação recuperação por quaisquer processos conhecidos, por exemplo, por

filtração com preferencialmente uma lavagem desses cristais. Assim, a fase de moagem dos cristais é aplicada nos cristais recuperados após uma primeira fase de desagregação e em seguida uma primeira de separação por filtração, sendo que os referidos cristais moídos são depois submetidos a uma nova fase de desagregação antes de serem recuperados na fase de separação e recuperação.

Vantajosamente, a moagem dos cristais de ácido adípico é realizada na primeira etapa de purificação por cristalização e separação e recuperação dos cristais para obter cristais de ácido adípico de pureza determinada. Todavia, é possível prever uma fase de moagem dos cristais nas outras etapas seguintes de cristalização, de acordo com modos de realização semelhantes aos descritos acima, em particular na etapa de cristalização que permite obter um ácido adípico de pureza elevada.

Vantajosamente, o modo de realização do processo da presente invenção que compreende uma etapa de moagem na nas primeiras etapas de purificação, em particular para produzir ácido adípico de qualidade técnica, permite obter um ácido adípico em um grau de pureza mais elevado do que com um processo sem etapa de moagem. Assim, a segunda ou última etapa para produzir ácido adípico de pureza elevada, denominado usualmente "ácido adípico de qualidade purificado" poderá ser um processo de purificação com necessidade de eficácia menos elevada quando se deseja obter um ácido adípico com um grau de pureza equivalente ao obtido com os processos usuais. Da mesma forma esse processo de purificação poderá permitir ser menos traumatizante para a forma e o tamanho dos cristais. Assim, o processo da presente invenção permite produzir ácido adípico com uma pureza muito elevada ou então com uma pureza equivalente à que é obtida com os processos usuais, mas com, em particular, um teor de cristais de dimensões muito pequenas mais baixo que permite diminuir a aptidão para a compactação

dos cristais.

Para determinar a concentração de impurezas ou o grau de pureza do ácido adípico, as concentrações de diácidos glutárico e succínico são medidas bem como a concentração de íons nitratos.

5 Outros detalhes e vantagens da presente invenção aparecerão mais claramente com os exemplos dados a seguir a título meramente ilustrativo e indicativo.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1: COMPARATIVO

10 Um meio reacional proveniente do processo de oxidação nítrica de uma mistura ciclohexanol/ciclohexanona contém aproximadamente 24% em peso de ácido adípico. Esse meio compreende água, ácido nítrico, os diferentes compostos provenientes da reação de oxidação, íons nitratos e metálicos provenientes do catalisador utilizado e da corrosão das
15 aparelhagens.

Esse meio é alimentado em um cristalizador. A cristalização do ácido adípico é obtida por resfriamento a uma temperatura da ordem de 25°C. O sólido cristalizado é separado das águas-mães de cristalização por filtração.

Os cristais assim recuperados são colocados suspensão na água
20 saturada de ácido adípico a uma temperatura de 25°C, em uma etapa denominada "desagregação". Os cristais assim tratados são alimentados em um filtro. Os cristais recuperados possuem um tamanho médio de 437 µm.

Os cristais assim filtrados são lavados abundantemente por alimentação de água saturada de ácido adípico para assim deslocar totalmente
25 as águas de cristalização presentes em torno dos cristais. Esse método de lavagem permite eliminar quaisquer impurezas não contidas nas inclusões presentes nos cristais.

Os cristais recuperados são analisados para determinar a

concentração de ácido glutárico, ácido succínico e íons nitratos.

Os teores de ácido glutárico e succínico bem como os teores de íons nitratos são obtidos por medida cromatográfica em fase líquida após a preparação da amostra por diluição na água e comparação com uma aferição
5 externa nas mesmas condições. O aparelho utilizado compreende uma coluna de tipo C18 ODS2, de uma detecção condutimétrica ou espectroscópica ou UV em particular para os íons nitratos. A solução eluente é uma solução aquosa diluída de um ácido mineral ou orgânico.

Os resultados obtidos são:

- 10
- Íons nitratos: 723 ppm
 - Ácido succínico: 159 ppm
 - Ácido glutárico: 202 ppm

EXEMPLO 2: INVENÇÃO

O exemplo 1 é repetido. Os cristais presentes na etapa de
15 desagregação são submetidos a uma moagem com um aparelho ULTRATURAX disposto na dispersão de desagregação.

Os cristais recuperados após filtração e lavagens de acordo com o processo descrito no exemplo 1 apresentam as seguintes concentrações de impurezas.

- 20
- Íons nitratos: 283 ppm
 - Ácido succínico: 70 ppm
 - Ácido glutárico: 82 ppm

Os cristais recuperados possuem uma dimensão média de 120 μm .

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CRISTAIS DE ÁCIDO ADÍPICO, a partir de uma solução de ácido adípico, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos uma etapa de purificação por cristalização e uma
5 etapa de separação e recuperação dos cristais de ácido adípico, em que os cristais de ácido adípico são submetidos, antes da etapa de separação e recuperação, a uma fase de moagem.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de purificação por cristalização e de
10 separação e recuperação dos cristais de ácido adípico compreende as seguintes etapas:

- uma fase de cristalização em um cristalizador que compreende eventualmente um anel de circulação externa do meio de cristalização, por resfriamento e/ou por concentração de uma solução de ácido adípico,

15 - eventualmente uma fase de separação dos cristais formados,

- eventualmente uma fase de desagregação dos cristais em um meio líquido saturado de ácido adípico,

- uma fase de separação e recuperação dos cristais, eventualmente com lavagem dos cristais,

20 e em que:

- quando é realizada uma única etapa de purificação por cristalização e de separação e recuperação dos cristais de ácido adípico, a fase de moagem, antes da fase de separação e recuperação dos cristais, é realizada em pelo menos um dos seguintes meios:

25 ○ na suspensão de cristais contidos no cristalizador e que circulam no eventual anel externo ao cristalizador com reciclagem dessa suspensão que contém os cristais moídos no cristalizador,

○ nos cristais contidos no meio da eventual fase de desagregação,

- nos cristais úmidos após a eventual fase de desagregação,

- quando são realizadas pelo menos duas etapas sucessivas de purificação por cristalização e de separação e recuperação dos cristais de ácido adípico, a fase de moagem, antes da fase de separação e recuperação dos cristais, é realizada pelo menos uma das etapas que antecedem a última etapa de purificação por cristalização e de separação e recuperação dos cristais de ácido adípico e/ou durante a última etapa de purificação por cristalização e de separação e recuperação dos cristais de ácido adípico em pelo menos um dos seguintes meios:

- na suspensão de cristais contidos no cristalizador e que circulam no eventual anel externo ao cristalizador com reciclagem dessa suspensão que contém os cristais moídos no cristalizador,
- nos cristais contidos no meio da eventual fase de desagregação, e
- nos cristais úmidos após a eventual fase de desagregação.

3. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a solução de ácido adípico é uma solução aquosa de ácido adípico.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o ácido adípico é sintetizado por oxidação nítrica de uma mistura ciclohexanol/ciclohexanona ou de ciclohexanol.

5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o ácido adípico é sintetizado por oxidação do ciclohexano pelo oxigênio molecular.

6. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos duas etapas sucessivas de purificação por cristalização do ácido adípico.

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a primeira etapa de purificação por cristalização

compreende:

- uma fase de cristalização em um cristalizador por resfriamento e/ou concentração de uma solução de ácido adípico,

- uma fase de separação dos cristais formados,

5 • uma fase de desagregação dos cristais em um meio líquido saturado de ácido adípico,

- uma fase de separação e recuperação dos cristais, eventualmente com lavagem dos cristais, e

10 • a fase de moagem é aplicada nos cristais antes da fase de separação e recuperação dos cristais.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a fase de moagem dos cristais é realizada nos cristais contidos no meio de desagregação.

15 9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a fase de moagem dos cristais é realizada nos cristais úmidos antes ou depois da fase de desagregação.

20 10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a moagem dos cristais de ácido adípico é efetuada na suspensão de cristais contidos no cristalizador e que circulam em um anel externo ao cristalizador com reciclagem dessa suspensão que contém os cristais moídos no cristalizador.

25 11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a fase de moagem dos cristais é realizada nos cristais recuperados após uma primeira fase de desagregação e, em seguida, uma primeira fase de separação por filtração, em que os referidos cristais moídos são, depois, submetidos a uma nova fase de desagregação antes de serem recuperados na fase de separação e recuperação.

12. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a

11, caracterizado pelo fato de que a separação e recuperação dos cristais é realizada por filtração ou enxugamento.

13. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que os cristais separados são submetidos a uma
5 ou mais lavagens.

14. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a moagem dos cristais é realizada por agitação mecânica, trituração, esmagamento.