

Installation de cristallisation d'acide adipique

La présente invention concerne une installation de cristallisation d'acide adipique.

L'acide adipique est un composé chimique important utilisé comme matière première dans la synthèse de nombreux composés. Ainsi, l'acide adipique est un composé intermédiaire important dans la synthèse des polyamides et plus particulièrement du PA 6.6., ainsi que dans la fabrication des polyesters, polyuréthanes. L'acide adipique est également utilisé comme additif dans de nombreuses autres applications comme la fabrication de plastifiants, par exemple.

L'acide adipique est généralement synthétisé à partir du cyclohexane, par oxydation de celui-ci en un mélange cyclohexanone/cyclohexanol puis oxydation nitrique de ce mélange en acide adipique.

Plusieurs procédés d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanone/cyclohexanol sont mis en œuvre avec des catalyseurs différents.

L'oxydation nitrique du mélange cyclohexanol/cyclohexanone est réalisée en présence de catalyseur métallique, l'acide adipique étant généralement récupéré et purifié par cristallisations successives.

Il a également été proposé des procédés d'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique par l'oxygène ou l'air, en présence de catalyseurs métalliques et d'un solvant tel que l'acide acétique. Dans ces procédés, l'acide adipique est généralement récupéré sous forme de solution aqueuse.

Quel que soit le procédé de synthèse de l'acide adipique, il est nécessaire pour obtenir un composé compatible pour notamment les utilisations décrites ci-dessus, de le purifier. Les procédés de purification généralement utilisés mettent en œuvre des étapes de cristallisation consistant classiquement à concentrer et/ou à refroidir la solution d'acide adipique pour obtenir la formation de cristaux d'acide adipique pur.

Ces cristallisations sont mises en œuvre généralement dans des cristallisoirs de grandes dimensions. Une installation de cristallisation peut comprendre plusieurs cristallisoirs montés en

série ou un appareil comprenant plusieurs compartiments permettant de réaliser une purification en continu ou plusieurs cristallisoirs fonctionnant selon un procédé discontinu.

Les cristallisoirs sont généralement équipés de moyens d'agitation, de moyens pour refroidir et/ou concentrer la solution. Ces derniers moyens peuvent être constitués par des dispositifs mis en contact avec la solution et dans lesquels circule un fluide caloporteur, des moyens permettant d'évaporer la solution notamment par mise sous pression réduite.

Les moyens pour refroidir et/ou concentrer la solution peuvent comprendre plusieurs dispositifs utilisés seuls ou en combinaison, comme, par exemple, une double enveloppe dans la paroi du cristallisoir, des éléments comprenant des moyens pour faire circuler un fluide caloporteur disposés dans la solution ou un circuit externe de circulation de la solution comprenant un échangeur de chaleur. Cette liste de moyens pour refroidir et/ou concentrer la solution n'est donnée qu'à titre indicatif et n'a pas de caractère limitatif.

Pour obtenir un fonctionnement correct du cristallisoir et maintenir sa productivité, il est nécessaire de contrôler certains paramètres de fonctionnement et plus particulièrement les paramètres régissant les phénomènes d'encrassement du cristallisoir par dépôt d'acide adipique cristallisé sur les parois de l'appareillage. Ce phénomène appelé « blindage » dépend de la nature du matériau et de l'état de surface des parois. Plus particulièrement, il sera favorisé par la différence de température entre la solution et les parois en contact avec la solution. En effet, si cette différence de température est supérieure à une valeur critique fonction de la concentration et de la température de la solution, du débit de circulation de la solution dans le cristallisoir, de la nature du matériau et état de surface de la paroi, il se produit un dépôt d'acide adipique qui adhère à la paroi.

Le dépôt d'acide adipique est également observé, indépendamment de la différence de température sur les parois dont l'état de surface est dégradé, notamment dans le cas d'une cristallisation par concentration de la solution obtenue par mise sous pression réduite du cristallisoir.

Pour retrouver des conditions acceptables de fonctionnement du cristallisoir, il est nécessaire d'arrêter périodiquement le procédé pour éliminer les dépôts d'acide adipique sur les parois d'échange de chaleur ou les parois du cristallisoir.

De plus, un décollement intempestif de ce dépôt au cours d'une opération de production d'acide adipique peut entraîner des dégâts mécaniques, voir induire une fluctuation de la qualité de l'acide adipique produit.

Pour limiter ce phénomène de blindage, les parois internes du cristalliseur ainsi que les parois du dispositif pour refroidir et/ou concentrer la solution sont polies pour obtenir un état de surface avec une rugosité minimale. Ces surfaces polies peuvent également être nettoyées et lavées par les techniques classiques de nettoyage utilisées dans le domaine de traitement des surfaces métalliques.

Toutefois, l'état de surface des parois peut se dégrader rapidement sous l'effet de la corrosion chimique notamment quand la cristallisation de l'acide adipique est réalisée à partir des solutions obtenues lors de l'oxydation nitrique des mélanges cyclohexanone/cyclohexanol. En effet, ces solutions sont acides et contiennent une quantité importante d'acide nitrique et/ou d'ions nitrates.

Pour limiter le phénomène de blindage et éventuellement la dégradation de l'état de surface, les cristalliseurs et les parois des dispositifs d'échange sont souvent réalisés en acier inoxydable austénitique de type AISI 304L. Toutefois, ces phénomènes de blindage et corrosion sont toujours constatés. L'utilisation de ce type de matériau ne permet pas de supprimer ou diminuer les arrêts de l'installation pour éliminer le blindage.

Il existe donc toujours un besoin de proposer des matériaux ou dispositifs permettant de conserver un état de surface correct et de limiter les effets de la corrosion pour diminuer et supprimer ce phénomène de blindage.

La présente invention propose pour remédier à ce problème d'utiliser pour la fabrication des parois en contact avec la solution d'acide adipique un matériau choisi dans des nuances d'aciers inoxydables particulières.

A cet effet, l'invention propose une installation ou un cristalliseur pour la cristallisation de l'acide adipique comprenant une cuve ou un cristalliseur, des moyens d'agitation et des moyens pour refroidir et/ou concentrer la solution d'acide adipique, caractérisée en ce qu'au moins une partie des parois en contact avec la solution d'acide adipique et faisant partie de la cuve ou cristalliseur et/ou des moyens pour concentrer et/ou refroidir la solution est réalisée en acier inoxydable austénitique de type AISI 310L selon la nomenclature AISI (USA).

L'acier inoxydable austénitique de type AISI 310L est également désigné X1CrNi25-21 (1.4335) selon la nomenclature européenne.

Selon une caractéristique de l'invention, les moyens pour refroidir et/ou concentrer la solution d'acide adipique sont constitués par des dispositifs en contact avec la solution. Plus particulièrement, des dispositifs comportant une circulation de fluide caloporteur peuvent être avantageusement utilisés pour refroidir la solution. Selon l'invention les parois de ces dispositifs de refroidissement en contact avec la solution d'acide adipique sont réalisées en acier inoxydable austénitique de type AISI 310L. Dans un autre mode de réalisation du procédé de cristallisation de l'acide adipique avec concentration de la solution par évaporation obtenue par mise sous pression réduite de l'installation, les parties de l'installation telles que les parois internes du cristalliseur, par exemple, sont réalisées en acier inoxydable austénitique de type AISI 310L.

Selon une autre caractéristique de l'invention, les surfaces ou parois réalisées en acier inoxydable austénitique de type AISI 310L sont soumises à une opération de polissage avant leur installation dans le cristalliseur. Ce polissage peut être réalisé par tout moyen connu mettant en œuvre des procédés physiques et/ou chimiques pour diminuer la rugosité de la surface.

A titre indicatif et sans caractère limitatif, il est avantageux que la rugosité de la surface soit inférieure à 0,3µm, mesurée selon la méthode définie par les normes NF EN ISO 3274 et NF EN ISO 4288.

Les moyens pour refroidir et/ou concentrer la solution d'acide adipique peuvent être de forme variée tels que des serpentins, des plaques à double paroi comprenant une circulation de fluides ou analogues.

Le cristalliseur de l'invention convient notamment pour cristalliser l'acide adipique à partir des solutions obtenues à la sortie de l'étape d'oxydation nitrique du mélange cyclohexanone/cyclohexanol.

L'invention sera mieux illustrée au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Des essais pour déterminer la tenue à la corrosion et l'évolution de l'état de surface d'articles réalisés en différentes nuances d'aciers inoxydables ont été réalisés selon le mode opératoire ci-dessous :

Des éprouvettes de forme parallélépipédique de dimensions 50x30 mm dont la surface a été polie pour avoir une rugosité initiale R_a inférieure à 0,1 μm ont été immergées dans un milieu issu de l'oxydation nitrique d'un mélange cyclohexanone/cyclohexanol comprenant une concentration pondérale en acide adipique de 24% et une teneur en acide nitrique de l'ordre de 28% en poids.

La solution est maintenue à une température de 90°C sous pression atmosphérique et est mise sous agitation pendant toute la durée d'immersion. Après 400 heures d'immersion, l'état de surface des éprouvettes et la perte d'épaisseur sont déterminées. Ces éprouvettes sont de nouveau immergées pour une nouvelle durée de 400 heures dans le même milieu. Toutefois, la solution est renouvelée avant chaque nouvelle immersion.

Les éprouvettes testées ont été réalisées en deux nuances d'acier inoxydable :

Eprouvette 1 : acier de type AISI 304L

Eprouvette 2 : acier de type AISI 310L

La composition de ces nuances d'acier est donnée dans le tableau I ci-dessous :

metal composition	304L	310L
% poids		
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. Signifie complément à 100%)

Les résultats observés sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous :

Eprouvette		1	2
Initial	Rugosité Ra (μm)	<0,1	<0,1
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	0	0
400 heures	Rugosité Ra (μm)	0,5	< 0,1
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	90	< 5
800 heures	Rugosité Ra (μm)	1,9	0,2
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	130	< 20
1200 heures	Rugosité Ra (μm)	2,8	0,2
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	130	< 5
1600 heures	Rugosité Ra (μm)	4,1	0,3
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	230	< 20
2000 heures	Rugosité Ra (μm)	4,7	0,3
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	90	< 5
2400 heures	Rugosité Ra (μm)	4,7	0,3
	Perte d'épaisseur ($\mu\text{m}/\text{an}$)	140	< 5

Il ressort des résultats ci-dessus que l'éprouvette 2, qui correspond à l'invention, présente une rugosité qui varie très peu au cours du temps comparée à celle mesurée pour un acier de type 304L

(éprouvette 1). Cette caractéristique illustre le fait que l'utilisation d'un acier du type 310L selon l'invention permet de conserver un bon état de surface au cours du temps pour la réaction concernée et donc de limiter au maximum le phénomène de blindage.

Par ailleurs, les résultats ci-dessus montrent que la résistance à la corrosion (perte d'épaisseur) pour un acier du type 310L dans le milieu issu de l'oxydation nitrique d'un mélange cyclohexanone/cyclohexanol (selon l'invention) est accrue.

Revendications

1. Installation de cristallisation d'acide adipique comprenant une cuve de cristallisation équipée avec des moyens d'agitation, des moyens de refroidissement et/ou concentration de la solution d'acide adipique, caractérisée en ce qu'au moins une partie des parois de la cuve de cristallisation et/ou des moyens de refroidissement et/ou concentration en contact avec la solution d'acide adipique est réalisée en un matériau choisi parmi les aciers inoxydables austénitiques de référence de type AISI 310L, selon la nomenclature AISI (USA) ou X1CrNi25-21 (1.4335) selon la nomenclature européenne.
2. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la solution d'acide adipique est la solution obtenue par oxydation nitrique d'un mélange cyclohexanone/cyclohexanol.
3. Installation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend des dispositifs de refroidissement de la solution comportant une circulation d'un fluide caloporteur, les dits dispositifs étant réalisés en acier inoxydable austénitique de référence de type AISI 310L.
4. Installation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'au moins une partie des parois interne de la cuve de cristallisation est réalisée en acier inoxydable austénitique de référence de type AISI 310L.
5. Installation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la concentration de la solution est obtenue par mise sous pression réduite de la cuve de cristallisation.
6. Installation selon l'une des revendications précédentes en ce que la surface des parois des dispositifs de l'invention réalisées en acier inoxydable austénitique de type AISI 310L est polie.
7. Installation selon la revendication 6, caractérisée en ce que les surfaces polies réalisées en acier inoxydable austénitique de type AISI 310L présentent une rugosité inférieure à 0,3 μ m, mesurée selon la méthode définie par les normes NF EN ISO 3274 et NF EN ISO 4288.