

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 588**

51 Int. Cl.:

C01C 1/248 (2006.01)

B01D 9/00 (2006.01)

C05C 3/00 (2006.01)

C01C 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2013** **PCT/EP2013/068920**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014** **WO2014044593**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2013** **E 13762810 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016** **EP 2897903**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un producto de sulfato de amonio cristalino**

30 Prioridad:

24.09.2012 EP 12185624

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

19.06.2017

73 Titular/es:

CAP III B.V. (100.0%)

Poststraat 1

6135 KR Sittard, NL

72 Inventor/es:

TINGE, JOHAN THOMAS, C/O CAP III B.V.;

EKKELENKAMP, GEERT y

VONK, PIETER

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 617 588 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 para la preparación de un producto de sulfato de amonio cristalino

5 La invención se refiere a un método para la preparación de cristales de sulfato de amonio.

El sulfato de amonio es un fertilizante útil, por ejemplo, para su uso en agricultura, horticultura o silvicultura. A menudo se aplica como material cristalino. Los cristales de sulfato de amonio para este uso se clasifican según el tamaño del cristal. En general, los cristales grandes son más fáciles de manejar. Además, los cristales de una cierta
10 distribución de tamaño, de tamaño medio del cristal relativamente grande, se pueden utilizar en mezclas de fertilizantes valiosas a nivel comercial y por lo tanto son económicamente más valiosos que los cristales pequeños.

Los cristales de sulfato de amonio se pueden obtener sometiendo una solución de sulfato de amonio a cristalización y sometiendo la suspensión resultante de cristales de sulfato de amonio a una etapa de clasificación por tamaños, en la que los cristales se separan en una fracción enriquecida en cristales más grandes (fracción de cristal gruesa) y una fracción enriquecida en cristales más pequeños (fracción de cristal fino). Los cristales grandes generalmente son deseables como producto para un uso posterior, en particular para su uso como fertilizante.

El documento WO2009/077346 describe un procedimiento para producir cristales de sulfato de amonio que incluye las etapas de clasificación por tamaño. Los cristales secos se separan con un tamiz; y, antes de eso, los cristales finos en solución se eliminan de la suspensión a granel en un espesante de lavado.

Los documentos JP-A-3150217, JP-A-426 512 y WO 02/081374 describen cada uno un procedimiento para la clasificación de cristales de sulfato de amonio por tamaño usando un tamiz. Estos procedimientos comprenden la alimentación de una suspensión de cristales de sulfato de amonio en solución de sulfato de amonio al tamiz que impide que los cristales grandes penetren. De este modo, se forma una fracción de cristal gruesa y una fracción de cristal fino. En el documento WO 02/081374 ambos lados del tamiz se sumergen en un líquido con el fin de evitar la obstrucción. La fracción de cristal gruesa normalmente se somete a secado para obtener un producto de sulfato de amonio cristalino. En una forma de realización específica, la fracción fina de cristales se recicla al cristalizador con el
25 fin de seguir creciendo los cristales en él en forma de cristales de gran tamaño.

El documento JP 59162127 describe la producción de sulfato de amonio para la mezcla a granel. El sulfato de amonio de partida se introduce en un tamiz vibratorio para su tratamiento previo para eliminar las partículas finas y se almacena en un búnker para el control de su alimentación. A continuación, se introduce sobre un par de tamices para efectuar la clasificación y los restos sobre los tamices individuales se recogen para obtener el sulfato de amonio objetivo para la mezcla a granel.

El documento WO 2009/095361 A1 describe un método e instalación para la producción de un producto de sulfato de amonio de grano grueso por cristalización que incluye la generación hacia un primer lugar de un cristal que tiene un grano más pequeño que el tamaño de grano deseado en un pre-cristalizador y la retirada de una suspensión del mismo, del que previamente se separó el cristal fino en una pieza de conexión de clasificación. Esta suspensión, que contiene el grano de tamaño medio, a continuación se conduce con una proporción de licor madre infrasaturado en un cristalizador producto DTB y se cristaliza en él a un tamaño de grano deseado.

Sin embargo, un problema con el procedimiento anterior es que incluso los cristales más pequeños de la fracción fina de cristales se reciclan al cristalizador. Esto aumentará el área superficial total de los cristales en el cristalizador, lo que da lugar a una reducción de la sobresaturación. Esto produce un crecimiento más lento de los cristales; y por lo tanto a un tamaño medio del cristal más pequeño. Por lo tanto, el tamaño medio del cristal de los cristales de sulfato de amonio que salen del cristalizador es insatisfactoriamente bajo. En consecuencia, la tasa de producción de grandes cristales procedente del mismo es relativamente baja.

Una solución para esto es aumentar el tiempo de residencia de los cristales en el cristalizador. Sin embargo, un aumento en el tiempo de residencia reduce el rendimiento de la etapa de cristalización, lo que exige un cristalizador más complejo y más grande, o incluso un segundo cristalizador. Además, es necesario el control activo de las condiciones de cristalización con el fin de poder proporcionar una calidad de producto constante. Ambas soluciones se complican por la necesidad de aparatos y sistemas de control adicionales para una parte sensible del procedimiento.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento continuo para la preparación de cristales de sulfato de amonio que supere los inconvenientes de los procedimientos mencionados anteriormente. Específicamente, un objetivo es proporcionar un procedimiento que produzca, de una forma económica, un producto de sulfato de amonio cristalino que tiene un tamaño de cristal promedio superior a procedimientos conocidos. Además, se desea aumentar el rendimiento del procedimiento y reducir el consumo de energía. Uno o más objetivos adicionales que se pueden abordar se harán evidentes de la descripción siguiente.

Los presentes inventores ahora han encontrado que los objetivos anteriores se cumplen realizando una segunda

etapa de clasificación por tamaño, y redisolviendo al menos algunos de los mejores cristales producidos a partir del sistema de clasificación doble antes de reciclar la fracción de vuelta al cristalizador.

Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento para preparar un producto de sulfato de amonio cristalino, procedimiento que comprende:

- a) someter una solución de alimentación de sulfato de amonio a cristalización en un cristalizador para formar una primera suspensión de cristales de sulfato de amonio;
 - b) someter la primera suspensión de cristales de sulfato de amonio a una primera clasificación por tamaño para producir una primera fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio y una primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio;
 - c) reciclar al menos parte de la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio a la solución de alimentación de sulfato de amonio; y
 - d) recuperar un producto de sulfato de amonio cristalino a partir de la primera fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio, caracterizado por que:
 - e) se lleva a cabo una segunda clasificación por tamaño en una segunda suspensión de cristales de sulfato de amonio para producir una segunda fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio y una segunda fracción fina de cristales de sulfato de amonio,
- en el que la segunda suspensión de cristales de sulfato de amonio es
- la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio o
 - se retira directamente del cristalizador; y
- en el que al menos parte de la segunda fracción fina de cristales se recicla a la solución de alimentación de sulfato de amonio.

También se describe en el presente documento un producto de sulfato de amonio cristalino obtenido por un procedimiento como se describe anteriormente.

Además, la presente invención proporciona una planta de cristalización de sulfato de amonio que comprende un cristalizador, un primer clasificador por tamaño, y un segundo clasificador por tamaño que tiene un tamaño umbral menor que el del primer clasificador por tamaño.

Por sulfato de amonio cristalino se entiende el producto final del procedimiento reivindicado. Para evitar confusión este término no incluye cristales de siembra o cristales en el cristalizador, o cristales retirados del cristalizador, sino cristales recuperados en la unidad de separación.

La solución de alimentación de sulfato de amonio se introduce al cristalizador. La solución de alimentación puede proceder de otro procedimiento químico. Por ejemplo, normalmente se origina a partir de un procedimiento para la producción de caprolactama o acrilonitrilo. En consecuencia, la solución de alimentación de cristales de sulfato de amonio normalmente contiene impurezas consistentes con una alimentación de este tipo. Además, cuando se describe que se introduce una suspensión de cristales de sulfato de amonio a la solución de alimentación de sulfato de amonio, de hecho es una solución de alimentación de sulfato de amonio que adicionalmente contiene cristales de sulfato de amonio la que se introduce en el cristalizador.

Se puede utilizar cualquier cristalizador adecuado. Se prefiere usar particularmente un cristalizador del tipo DTB o tipo Oslo. Puesto que se prefiere la producción de cristales grandes, se prefiere un cristalizador de bajo cizallamiento.

Las condiciones en las que se producen la cristalización son conocidas por la persona experta en la técnica. Preferentemente, se hace uso de cristalización por evaporación. En particular, el método puede comprender un procedimiento de evaporación de efecto múltiple. Dicho procedimiento generalmente es conocido por la persona experta. Comprende el uso de una pluralidad de cristalizadores, que son operados en paralelo con respecto a la cristalización de sulfato de amonio, y en el que se utiliza el vapor producido en un primer cristalizador durante la cristalización por evaporación para el calentamiento de un cristalizador posterior.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término someter a la clasificación por tamaño significa que la suspensión de cristales de sulfato de amonio se separa en dos suspensiones: una que tiene un tamaño medio del cristal más grande que la otra. En este documento, estas se denominan fracción gruesa de sulfato de amonio cristalino y fracción fina de cristales de sulfato de amonio, respectivamente.

Por reciclar a la solución de alimentación de sulfato de amonio se quiere decir que la solución de reciclado se mezcla con la solución de alimentación. La mezcla puede ocurrir antes de que la solución de alimentación entre en un cristalizador o puede ocurrir en un cristalizador de mezcla.

El sulfato de amonio cristalino se recupera en una unidad de recuperación por separación de una solución de sulfato de amonio en la primera fracción gruesa de sulfato de amonio. Normalmente, esto es por tamizado. La solución de sulfato de amonio a partir de la cual se recupera el producto de sulfato de amonio cristalino normalmente se recicla de nuevo a la solución de alimentación de sulfato de amonio.

Los términos primero y segundo como se indican en el presente documento se usan para identificar dos operaciones de clasificación por tamaño diferentes, y la alimentación y las fracciones resultantes de estas clasificaciones. Para evitar dudas, a menos que se indique lo contrario, en el presente procedimiento la primera clasificación por tamaño no necesariamente se produce antes de la segunda clasificación por tamaño.

La segunda suspensión de sulfato de amonio comprende cristales de sulfato de amonio formados originalmente en el cristizador, y la solución de sulfato de amonio procedente de la solución de alimentación de sulfato de amonio. Preferentemente, la segunda suspensión de sulfato de amonio comprende cristales de sulfato de amonio que originalmente se formaron exclusivamente en el cristizador, y solución de sulfato de amonio que se origina exclusivamente a partir de la solución de alimentación de sulfato de amonio.

El procedimiento de la presente invención puede ser un procedimiento discontinuo o semi-discontinuo. Sin embargo, normalmente es un procedimiento continuo.

En una forma de realización de la presente invención, la segunda suspensión de cristales de sulfato de amonio es la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio. En otras palabras, se lleva a cabo la primera clasificación por tamaño; la primera fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio se hace pasar a la unidad de recuperación para la recuperación del producto; la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio se hace pasar a la segunda etapa de clasificación por tamaño, de la que se produce una segunda fracción fina de cristales de sulfato de amonio y una segunda fracción gruesa de sulfato de amonio de cristal.

En una forma de realización alternativa de la presente invención, una segunda suspensión de cristales de sulfato de amonio se retira directamente del cristizador. En esta forma de realización, la primera y segunda etapas de clasificación por tamaño no están directamente relacionadas; operan en paralelo. Cuando el cristizador es un reactor de lecho fluidizado, la segunda suspensión de cristales de sulfato de amonio se retira del lado del cristizador. La suspensión de cristales de sulfato de amonio en un cristizador de este tipo tiene un gradiente de tamaño de cristal: el tamaño medio del cristal se incrementa de arriba a abajo. La densidad de cristales en el cristizador se puede controlar de tal manera que se seleccione el tamaño medio de los cristales de la segunda suspensión de cristales de sulfato de amonio (retirados del cristizador). En consecuencia, preferentemente el tamaño umbral de los cristales de la segunda clasificación por tamaño se determina ajustando la densidad de la primera suspensión de cristales de sulfato de amonio en el cristizador. Además, en una forma de realización, se puede ajustar mecánicamente la altura de la retirada de la segunda suspensión de cristales de sulfato de amonio del cristizador para seleccionar el umbral del tamaño medio del cristal.

Normalmente, en el procedimiento de la presente invención, al menos parte de la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio se recicla a la solución de alimentación de sulfato de amonio. El reciclaje puede ser directo, o puede ser indirecto. Por ejemplo, la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio se puede procesar adicionalmente, por ejemplo, mediante una segunda clasificación por tamaño, antes de ser introducido a la solución de alimentación de sulfato de amonio.

Normalmente, al menos algunos de los cristales en la al menos parte de la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio a reciclar se disuelven antes de que la al menos parte de la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio se recicle a la solución de alimentación de sulfato de amonio.

Normalmente, al menos parte de la segunda fracción fina de cristales se recicla a la solución de alimentación de sulfato de amonio.

Normalmente, al menos algunos de los cristales en la al menos parte de la segunda fracción fina de cristales de sulfato de amonio a reciclar se disuelven antes de que la al menos parte de la segunda fracción fina de cristales de sulfato de amonio se recicle a la solución de alimentación de sulfato de amonio. Normalmente, la mayoría de los cristales se disuelven. Preferentemente, sustancialmente todos los cristales se disuelven. Esto tiene el efecto de disolver los cristales más finos en circulación en el sistema. En consecuencia, se incrementa el tamaño medio de cristal de los cristales restantes en el sistema. En particular, se incrementa el tamaño medio de los cristales de la fracción de cristales de siembra introducidos de nuevo a la solución de alimentación.

Los cristales en una suspensión se pueden disolver por cualquier técnica convencional. Esto incluye la adición de disolvente a una suspensión de cristales o el calentamiento de una suspensión de cristales. Normalmente, los cristales se disuelven añadiendo un disolvente a la suspensión. Preferentemente, el disolvente es agua o una solución diluida de sulfato de amonio.

Como se utiliza en el presente documento, tamaño promedio del cristal significa D_{50} , también conocido como diámetro mediano de la masa. Esto es conocido por la persona experta. Se puede medir mediante técnicas convencionales.

5 Normalmente, la primera suspensión de cristales de sulfato de amonio comprende del 0,1 al 50 % en volumen de cristales de sulfato de amonio en relación con el volumen de la suspensión. Preferentemente, la suspensión comprende del 0,5 al 40 % en volumen de cristales de sulfato de amonio, más preferentemente del 2,0 al 30 % en volumen de cristales de sulfato de amonio.

10 Un clasificador por tamaño tiene un tamaño umbral al cual las suspensiones de sulfato de amonio se separan en función del tamaño de los cristales de sulfato de amonio en la misma. Normalmente, la primera clasificación por tamaño tiene un umbral de 0,5 a 2,0 mm. Preferentemente, el umbral es de 1,0 a 1,6 mm. Más preferentemente, el umbral es de 1,2 a 1,6 mm; aún más preferentemente de 1,3, a 1,5 mm; lo más preferentemente de aproximadamente 1,4 mm.

15 Normalmente, la segunda clasificación por tamaño tiene un tamaño umbral menor que el de la primera clasificación por tamaño. Preferentemente, la segunda clasificación por tamaño tiene un umbral menor que el umbral de la primera clasificación por tamaño, y es de 0,1 a 1,0 mm. Más preferentemente, la segunda clasificación por tamaño tiene un umbral de 0,3 a 0,8 mm; lo más preferentemente que tiene un umbral de aproximadamente 0,6 mm.

20 Normalmente, la primera clasificación por tamaño utiliza un filtro o un hidrociclón. En una forma de realización preferida, el clasificador por tamaño es un filtro que tiene un tamiz de clasificación por tamaño. En el caso en el que el clasificador por tamaño sea un filtro que tiene un tamiz de clasificación por tamaño, preferentemente ambos lados del tamiz se sumergen en el líquido.

25 Una forma de realización de la presente invención es una planta de cristalización de sulfato de amonio como se describe anteriormente. Esto puede ser parte de una planta química para llevar a cabo otros procedimientos químicos, o una planta independiente. Normalmente, la planta es adecuada para llevar a cabo los procedimientos de la presente invención. La planta de cristalización de sulfato de amonio de la presente invención normalmente comprende dos clasificadores por tamaño que tiene cada uno un tamaño umbral diferente.

30 Normalmente, la planta de sulfato de amonio comprende: una unidad de mezcla con una salida conectada a la entrada de un cristizador; el cristizador que tiene una salida conectada a la entrada de una primera unidad de clasificación por tamaño; la primera unidad de clasificación por tamaño que tiene una primera salida conectada a la entrada de una segunda unidad de clasificación por tamaño y una segunda salida conectada a la entrada de una unidad de separación; la unidad de separación que tiene una primera salida para el producto y una segunda salida conectada a una entrada de la unidad de mezcla; la segunda unidad de clasificación por tamaño que tiene una primera salida conectada a una entrada de la unidad de mezcla y una segunda salida conectada a la entrada de una unidad de disolución; y la unidad de disolución que tiene una salida conectada a una entrada a la unidad de mezcla.

35 Preferentemente, la configuración de los equipos es como se describe con respecto a la FIG. 3.

Alternativamente, la planta de sulfato de amonio comprende: una unidad de mezcla con una salida conectada a un cristizador; el cristizador que tiene una primera salida conectada a la entrada de una primera unidad de clasificación por tamaño y una segunda salida conectada a una entrada de una unidad de disolución; la primera

45 unidad de clasificación por tamaño que tiene una primera salida conectada a la entrada de una unidad de separación y una segunda salida conectada a una entrada de la unidad de mezcla; la unidad de separación que tiene una primera salida para el producto y una segunda salida conectada a una entrada a la unidad de mezcla; y la unidad de disolución que tiene una salida conectada a la entrada a la unidad de mezcla. Preferentemente, la configuración de los equipos es como se describe con respecto a la FIG. 4.

50 Preferentemente, la planta de sulfato de amonio comprende: una unidad de mezcla con una salida conectada a la entrada de un cristizador; el cristizador que tiene una primera salida conectada a la entrada de una primera unidad de clasificación por tamaño y una segunda salida conectada a una entrada de una primera unidad de disolución; la primera unidad de clasificación por tamaño que tiene una primera salida conectada a la entrada de una

55 segunda unidad de clasificación por tamaño y una segunda salida conectada a la entrada de una unidad de separación; la primera unidad de disolución que tiene una salida conectada a una entrada a la unidad de mezcla; la unidad de separación que tiene una primera salida para el producto y una segunda salida conectada a una entrada a la unidad de mezcla; la segunda unidad de clasificación por tamaño que tiene una primera salida conectada a una entrada de la unidad de mezcla y una segunda salida conectada a la entrada de una segunda unidad de disolución;

60 la segunda unidad de disolución que tiene una salida a la unidad de mezcla. Más preferentemente, la configuración de los equipos es como se describe con respecto a la FIG. 5.

La FIG. 1 ilustra la técnica anterior, como se ejemplifica en el documento WO 02/081374. La FIG. 2 ilustra una forma de realización derivable de los procedimientos de la técnica anterior. Las FIGS. 3, 4 y 5 cada una ilustran formas de

65 realización del procedimiento de la presente invención.

La FIG. 1 representa una configuración típica de acuerdo con la técnica anterior. Una solución fresca de sulfato de amonio entra, a través de la línea (a), una en unidad de mezcla (1), donde se mezcla con la entrada de la línea (g) para formar una solución de alimentación de sulfato de amonio. La solución de alimentación de sulfato de amonio se hace pasar entonces a través de la línea (b) hacia el cristizador (2), donde se somete a cristalización, de manera que se produce una suspensión de cristales de sulfato de amonio. La suspensión de cristales de sulfato de amonio pasa a través de la línea (c) a la unidad de recuperación (4), donde el sulfato de amonio cristalino se separa y se extrae a través de la línea (e), y la solución de sulfato de amonio se recicla a través de la línea (g) a la unidad de mezcla (1).

La FIG. 2 representa una segunda forma de realización de la técnica anterior. La configuración es similar a la de la FIG. 1, con la excepción de que se inserta un primer clasificador por tamaño (3). La operación es como se describe sustancialmente para la FIG. 1, con las siguientes adiciones. La suspensión de sulfato de amonio que sale del cristizador (2) se hace pasar a través de la línea (c) hacia un primer clasificador por tamaño (3), donde se separa en una fracción fina de cristales de sulfato de amonio y una fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio. La fracción fina de cristales de sulfato de amonio resultante se hace pasar a través de la línea (f) a la unidad de mezcla (1). La fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio se hace pasar a través de la línea (d) a la unidad de separación (4).

La FIG. 3 representa una forma de realización de la presente invención. Además de la configuración de la FIG. 2, se añade un segundo clasificador por tamaño (5), como es una unidad de disolución (6). La operación es como se describe sustancialmente para la FIG. 2, con las siguientes adiciones. La fracción fina de cristales de sulfato de amonio que sale del primer clasificador por tamaño (3) a través de la línea (f) entra en el segundo clasificador por tamaño (5), donde se separa en una segunda fracción fina de cristales de sulfato de amonio y una segunda fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio. El umbral del segundo clasificador (5) es menor que el del primer clasificador por tamaño (3). La segunda fracción fina de cristales de sulfato de amonio pasa a través de la línea (h) en la unidad de disolución (6), en la que al menos algunos de los cristales en la misma son disueltos por disolvente, que entra por la línea (i). La corriente resultante de sulfato de amonio se hace pasar a través de la línea (j) a la unidad de mezcla (1). La segunda fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio se recicla por la línea (k) a la unidad de mezcla (1).

La FIG. 4 representa una forma de realización adicional de la presente invención. Además de la configuración de la FIG. 2, se introduce una segunda etapa de clasificación por tamaño. Una suspensión de cristales finos de sulfato de amonio se retira de la parte superior del lecho de cristales en el cristizador a través de la línea (m) y se hace pasar a una unidad de disolución (7). Debido a los efectos gravitacionales y de arrastre, los cristales más ligeros (por lo tanto más pequeños) suben a la parte superior del lecho de cristales en el cristizador. Controlando la densidad de la suspensión en el cristizador, se controla el tamaño umbral de la segunda etapa de clasificación del tamaño. Por tanto, una fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio permanece en el cristizador. Al menos algunos de los cristales finos de sulfato de amonio retirados se disuelven en la unidad de disolución (7), por el disolvente que entra a través de la línea (n). La corriente de sulfato de amonio resultante pasa a través de la línea (p) hacia la unidad de mezcla (1).

La FIG. 5 representa una forma de realización adicional de la presente invención. Combina la configuración y el funcionamiento de cada una de las FIG. 3 y FIG. 4. Además de la configuración de la FIG. 2, se añade un segundo clasificador por tamaño (5), como son las unidades de disolución (6) y (7). La fracción fina de cristales de sulfato de amonio que sale del primer clasificador por tamaño (3) a través de la línea (f) entra en el segundo clasificador por tamaño (5), donde se separa en una segunda fracción fina de cristales de sulfato de amonio y una segunda fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio. El umbral del segundo clasificador (5) es menor que el del primer clasificador por tamaño (3). La segunda fracción fina de cristales de sulfato de amonio pasa a través de la línea (h) hacia la unidad de disolución (6), en la que al menos algunos de los cristales en la misma son disueltos por disolvente, que entra por la línea (i). La corriente de sulfato de amonio resultante se hace pasar a través de la línea (j) a la unidad de mezcla (1). La segunda fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio se recicla por la línea (k) a la unidad de mezcla (1).

Además, una fracción fina de cristales de sulfato de amonio se retira del cristizador a través de la línea (m) y se hace pasar a una unidad de disolución (7). Por tanto, una fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio permanece en el cristizador. Al menos algunos de los cristales finos de sulfato de amonio retirados se disuelven en la unidad de disolución (7), por el disolvente que entra a través de la línea (n). La corriente de sulfato de amonio resultante pasa a través de la línea (p) hacia la unidad de mezcla (1).

La presente invención se ilustra, pero no está limitada, por los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo Comparativo 1

La configuración era sustancialmente como se muestra en la FIG. 1. Un cristizador de lecho fluido de 300 m³ de

tipo Oslo (2) se utilizó con un circuito de circulación externa que tiene una bomba impulsora Begemann (capacidad de 5000 m³·h⁻¹) y un intercambiador de calor. El cristalizador fue operado por evaporación a una temperatura de 90 °C. Había presente una suspensión de cristales acuosos de 180 m³ que comprende cristales de sulfato de amonio en una solución de sulfato de amonio saturado en agua. En la parte inferior del cristalizador (2) había un lecho de cristal (efectivamente una suspensión densa) con una concentración de cristales de sulfato de amonio en el intervalo del 40 al 50 % en peso.

La solución de alimentación de sulfato de amonio, que se obtuvo como subproducto en un procedimiento de producción para la producción de caprolactama, y que comprendía sulfato de amonio disuelto en agua (40 % en peso de sulfato de amonio con respecto a la solución) se introdujo a través de la línea (a) en una unidad de mezcla (1). El sulfato de amonio se hizo pasar a través de la línea (b) hacia el cristalizador (2). Una suspensión de cristales de sulfato de amonio salió del cristalizador a través de la línea (c), a través de la cual pasó a la unidad de recuperación (4).

En la unidad de mezcla (1) se mezcló solución de alimentación de sulfato de amonio fresca (introducida a través de la línea (a)) con alimentación reciclada (introducida a través de la línea (g)) de la unidad de recuperación (4). Normalmente el 79 % en peso de cristales de sulfato de amonio descargados como producto a través de la línea (e) fue retenido por un tamiz con un tamaño de tamiz de 1,4 mm. El rendimiento del sistema se traduce en un modelo que describe el sistema utilizando un balance combinado de masas, calor y población utilizando el lenguaje de programación Borland Delphi 5.0. El balance de población que describe la distribución de tamaño de los cristales en el sistema fue implementado de acuerdo con un esquema de discretización de primer orden similar a la descripción dada por M.J. Hounslow, R.L. Ryall, V.R. Marshall en "A discretized population balance for nucleation, growth, and aggregation"; AIChE J., 34 (1988) 1821-1832. La descripción del crecimiento de nucleación del cristal y del cristal primario se obtuvo de experimentos a escala de laboratorio, mientras que la descripción de la nucleación de cristales secundarios se calibró sobre la base de los datos de producción. El modelo se utilizó para simular el funcionamiento del sistema cristalizador descrito, que consiste en un período de configuración de aproximadamente 30 horas y un período de operación de estado estacionario de 90 horas. El rendimiento del cristalizador se caracteriza por el % en peso de cristales producidos durante la operación de estado estacionario por un tamiz de 1,4 mm en comparación con el peso total de los cristales producidos en ese período. El peso relativo de cristales con un tamaño de cristal por encima de 1,4 mm se denomina eficiencia granular. Para el Ejemplo Comparativo 1, se calculó una eficiencia granular del 79 %.

Se utilizó el modelo de simulación para investigar los ejemplos de acuerdo con la invención añadiendo unidades apropiadas al modelo de simulación del Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplo Comparativo 2

La configuración fue sustancialmente como se muestra en la FIG. 2. En esta forma de realización, el modelo de simulación desarrollado tal como se utiliza en el Ejemplo Comparativo 1 se transformó en la configuración del equipo como se muestra en la FIG. 2, mediante la instalación de un primer clasificador por tamaño (3) entre el cristalizador (2) y la unidad de recuperación (4). El primer clasificador por tamaño (3) separa las partículas según su tamaño. La separación de las partículas se describe por la ecuación (1):

$$\frac{\text{Cristales separados}}{\text{cristales introducidos}} = \text{sep fac} \cdot \exp \left[- \left(\frac{d_p}{d_{sep}} \right)^n \right] \quad (\text{Ecuación 1})$$

En el presente documento, *sep fac* es un coeficiente de proporcionalidad que representa la fracción de cristales separados de la corriente (expresado como porcentaje), d_p es el tamaño del cristal basado en análisis granulométrico, d_{sep} es el diámetro del cristal característico para la separación y n es la nitidez de la separación. Tanto d_{sep} como n son parámetros del equipo. En el Ejemplo Comparativo 2 se analizaron tamaños umbral diferentes del primer clasificador por tamaño (3) en el intervalo de 0,3 a 1,2 mm, mientras se ajusta la nitidez de la separación (n) a un valor de 20, lo que indica una separación nítida por el primer clasificador por tamaño (3).

Tabla 1

Ejemplo n.º	Umbral de tamaño del primer clasificador por tamaño (3)	Eficiencia granular	Tipo de operación
Ej. Comp. 1	No aplicable	79,1 %	Funcionamiento estable
Ej. Comp. 2-I	0,3 mm	71,2 %	Funcionamiento estable
Ej. Comp. 2-II	0,6 mm	60,0 %	Funcionamiento estable
Ej. Comp. 2-III	0,8 mm	52,7 %	Funcionamiento estable
Ej. Comp. 2-IV	1,0 mm	44,7 %	Funcionamiento estable
Ej. Comp. 2-V	1,2 mm	No aplicable	Funcionamiento inestable

La Tabla 1 da los resultados del Ejemplo Comparativo 1 junto con los resultados para los diferentes tamaños umbral del primer clasificador por tamaño (3) del Ejemplo comparativo 2. La eficiencia granular cayó inmediatamente cuando se devolvieron los finos al cristizador. La eficiencia granular se redujo gradualmente desde aproximadamente el 80 % al 45 % puesto que el tamaño umbral del primer clasificador por tamaño se incrementó de cero (sin primer clasificador por tamaño como en el Ejemplo Comparativo 1) a 1 mm. Cuando se utilizó un tamaño umbral de 1,2 mm se observa una operación inestable del sistema porque el sistema contiene una cantidad demasiado grande de cristales pequeños.

Ejemplo comparativo 3

La configuración fue sustancialmente como se muestra en la FIG. 2, pero con una unidad de disolución insertada en la línea (f) (tal como se describe en relación con la FIG. 3). A esta unidad de disolución se le añade agua. En esta forma de realización, el modelo de simulación desarrollado tal como se utiliza en el Ejemplo Comparativo 1 se transformó mediante la inserción de una unidad de disolución con una alimentación de agua en la línea (f). La fracción fina de cristales de sulfato de amonio del primer clasificador por tamaño (3) se hace pasar a través de la línea (f) en la unidad de disolución, donde los cristales en la misma se disuelven por la adición de agua. La corriente resultante se devuelve a la unidad de mezcla (1). Se analizaron diferentes tamaños umbral para el primer clasificador por tamaño (3) en el intervalo de 0,3 a 1,4 mm, mientras se ajusta la nitidez de la separación a un valor de 20, lo que indica una separación nítida por el primer clasificador por tamaño.

Tabla 2

Ejemplo n.º	Tamaño umbral del primer clasificador por tamaño (3)	Eficiencia granular	Tipo de operación
Ej. Comp. 1	No aplicable	79,1 %	Funcionamiento estable
Ej. Comp. 3-I	0,3 mm	79,1 %	Funcionamiento estable
Ej. Comp. 3-II	0,6 mm	80,1 %	Funcionamiento estable
Ej. Comp. 3-III	1,0 mm	84,4 %	Funcionamiento estable
Ej. Comp. 3-IV	1,2 mm	80,4 %	Estabilidad en el límite
Ej. Comp. 3-V	1,4 mm	No aplicable	Funcionamiento inestable

La Tabla 2 da los resultados del Ejemplo Comparativo 1 junto con los resultados para los diferentes tamaños umbral del primer clasificador por tamaño (3) del Ejemplo Comparativo 3. Cuando se utiliza un tamaño umbral pequeño (0,3 mm) no se observa un aumento significativo de la eficiencia granular. Esto es debido a que el cristizador contenía una cantidad limitada de finos. Sin embargo, se observó un aumento en la eficiencia granular puesto que el tamaño umbral se aumentó hasta 1,0 mm. El aumento del tamaño umbral a un valor de 1,2 mm de nuevo disminuyó la eficiencia granular. Esto es debido a que el sistema tiende a ser inestable, con una gran variación en la eficiencia granular. La situación se agrava cuando el tamaño umbral se fija a 1,4 mm, dando como resultado un sistema inestable que no era controlable y por lo tanto no daría lugar a una operación de estado estacionario.

Ejemplo 1

La configuración fue sustancialmente como se muestra en la FIG. 3. En esta forma de realización de acuerdo con la presente invención, el modelo de simulación desarrollado tal como se utiliza en el Ejemplo Comparativo 1 se transformó en la configuración del equipo como se muestra en la FIG. 3 mediante la instalación de un primer clasificador por tamaño (3) entre el cristizador (2) y la unidad de recuperación (4); un segundo clasificador por tamaño (5) y una unidad de disolución (6), conectados por la línea (h), en la línea (f); una línea (k), que devuelve una segunda fracción gruesa de sulfato de amonio de nuevo a la unidad de mezcla (1); y una línea (i) a través de la cual se introduce agua a la unidad de disolución (6). La corriente resultante de sulfato de amonio se hace pasar a través de la línea (j) a la unidad de mezcla (1). Esto es como se ha descrito anteriormente en relación con la FIG. 3.

El tamaño umbral del primer clasificador por tamaño (3) se analizó dentro de un intervalo de 1,4 a 1,6 mm. El segundo clasificador por tamaño (5) se mantuvo a 0,6 mm. La nitidez de la separación de las dos unidades de clasificación se ajusta a un valor de 20, lo que indica una separación nítida por la unidad de clasificación. El factor de separación (Ecuación 1) se ha variado a valores del 0 %, 50 % y 100 %. El factor de separación es la proporción de la suspensión que se somete a clasificación por tamaño. Un factor de separación del 50 % indica que la mitad de la suspensión se somete a clasificación por tamaño; la otra mitad no pasa por el clasificador por tamaño. Un factor de separación del 0 % significa que no hay clasificación por tamaño.

Tabla 3

Ejemplo n.º	Tamaño umbral del primer/segundo clasificador por tamaño	Factor de separación del primer/segundo clasificador por tamaño	Eficiencia granular
Ej. Comp. 1	No aplicable	No aplicable	79,1 %
Ej. 1-I	1,4 mm/0,6 mm	50 %/0 %	75,9 %

Ej. 1-II	1,4 mm/0,6 mm	50 %/100 %	83,4 %
Ej. 1-III	1,4 mm/0,6 mm	100 %/100 %	89,5 %
Ej. 1-IV	1,6 mm/0,6 mm	100 %/100 %	94,9 %

La Tabla 3 da los resultados del Ejemplo Comparativo 1 junto con los resultados para los diferentes tamaños umbral del primer clasificador por tamaño (3) analizados en el Ejemplo 1. El Ej. 1-I utiliza eficazmente el mismo sistema que el del Ej. Comp. 3-V, con la diferencia de que el factor de separación del primer clasificador por tamaño (3) se ajustó al 50 %, en lugar del 100 %. Esto estabiliza el funcionamiento del cristizador, pero la eficiencia granular resultante del sistema era más baja que en el Ejemplo Comparativo 1 (75,9 % en lugar del 79,1 %). En general se demostró que la eficacia granular aumenta al aumentar el factor de separación del segundo clasificador por tamaño. Del Ej. 1-I al Ej. 1-II, la eficiencia granular aumentó desde el 75,9 hasta el 83,4 %, correspondiente a un aumento en el factor de separación del segundo clasificador por tamaño del 0 al 100 %. Este aumento en la eficiencia granular del 7,5 % demuestra el efecto de la introducción de una segunda clasificación por tamaño. Se demostró un aumento adicional de la eficiencia granular del 83,4-89,5 % al aumentar el factor de separación del primer clasificador por tamaño desde el 50 % al 100 % (Ej. 1-II a Ej. 1-III). Se demostró que era posible un aumento de la eficiencia granular al 94,9 % al aumentar el umbral del primer clasificador por tamaño de 1,4 a 1,6 mm. Esto demuestra que la optimización del tamaño umbral de la clasificación por tamaño aumenta significativamente la eficiencia granular. En general, se demuestra un aumento en la eficiencia granular del 15,8 %.

Ejemplo 2

La configuración fue sustancialmente como se muestra en la FIG. 4, pero con una unidad de disolución insertada en la línea (f) (tal como se describe en relación con la FIG. 3). En esta forma de realización según la invención se logró una doble clasificación aplicando una característica especial del cristizador de tipo Oslo, es decir, la clasificación por tamaño interno. La clasificación por tamaño interno se lleva a cabo en la parte superior del lecho fluido en el que el tamaño medio del cristal tiene el valor más bajo. Una fracción de la suspensión se retira de la parte superior del lecho fluido extrayendo $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de suspensión de sulfato de amonio a una velocidad del líquido de 21 y $42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. De este modo se formó la segunda fracción fina de cristales de sulfato de amonio; la segunda fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio es la suspensión restante en el cristizador. El primer clasificador por tamaño tenía un umbral de 1,6 mm y una nitidez de la separación de 20.

Tabla 4

Ejemplo n.º	Velocidad del líquido	Eficiencia granular
Ej. Comp. 1	No aplicable	79,1 %
Ej. 2-I	$21 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	91,1 %
Ej. 2-II	$42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$	91,3 %

La Tabla 4 da los resultados del Ejemplo Comparativo 1 junto con los resultados de los dos experimentos del Ejemplo 2. La eficiencia granular aumentó del 79,1 % al 91,1 %, al introducir un segundo clasificador por tamaño, con una velocidad de retirada del líquido de $21 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Esto demuestra que puede lograrse un aumento en la eficiencia granular mediante una segunda clasificación por tamaño, incluso cuando no está directamente relacionada con la primera clasificación por tamaño. La duplicación de la velocidad de retirada del líquido de 21 a $42 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ (Ej. 2-II) solo aumentó la eficiencia granular del 91,1 al 91,3 %.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un producto de sulfato de amonio cristalino, procedimiento que comprende:

- 5 a) someter una solución de alimentación de sulfato de amonio a cristalización en un cristizador para formar una primera suspensión de cristales de sulfato de amonio;
- b) someter la primera suspensión de cristales de sulfato de amonio a una primera clasificación por tamaño para producir una primera fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio y una primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio;
- 10 c) reciclar al menos parte de la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio a la solución de alimentación de sulfato de amonio; y
- d) recuperar un producto de sulfato de amonio cristalino a partir de la primera fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio,

15 **caracterizado por que:**

- e) se lleva a cabo una segunda clasificación por tamaño en una segunda suspensión de cristales de sulfato de amonio para producir una segunda fracción gruesa de cristales de sulfato de amonio y una segunda fracción fina de cristales de sulfato de amonio,

20 en donde la segunda suspensión de cristales de sulfato de amonio es

- la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio o
- se retira directamente del cristizador; y

25 en donde al menos parte de la segunda fracción fina de cristales se recicla a la solución de alimentación de sulfato de amonio.

30 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la segunda suspensión de cristales de sulfato de amonio se retira directamente del cristizador y el tamaño umbral de cristales de la segunda clasificación por tamaño se determina ajustando la densidad de la primera suspensión de cristales de sulfato de amonio en el cristizador.

35 3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que al menos parte de la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio se recicla a la solución de alimentación de sulfato de amonio.

40 4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que al menos algunos de los cristales de la al menos parte de la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio a reciclar se disuelven antes de que la al menos parte de la primera fracción fina de cristales de sulfato de amonio se recicle a la solución de alimentación de sulfato de amonio.

45 5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que al menos algunos de los cristales de la al menos parte de la segunda fracción fina de cristales de sulfato de amonio a reciclar se disuelven antes de que la al menos parte de la segunda fracción fina de cristales de sulfato de amonio se recicle a la solución de alimentación de sulfato de amonio.

50 6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la primera suspensión de cristales de sulfato de amonio comprende del 0,1 al 50 % en volumen de cristales de sulfato de amonio en relación con el volumen de la suspensión.

7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la primera clasificación por tamaño tiene un umbral de 0,5 a 2,0 mm.

55 8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la segunda clasificación por tamaño tiene un umbral menor que el umbral de la primera clasificación por tamaño, y es de 0,1 a 1,0 mm.

9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la primera clasificación por tamaño utiliza un filtro o un hidrociclón.

60 10. Una planta de cristalización de sulfato de amonio para la preparación de un producto de sulfato de amonio cristalino según la reivindicación 1 que comprende un cristizador, un primer clasificador por tamaño y un segundo clasificador por tamaño que tiene un tamaño umbral menor que el del primer clasificador por tamaño.

FIG. 1.

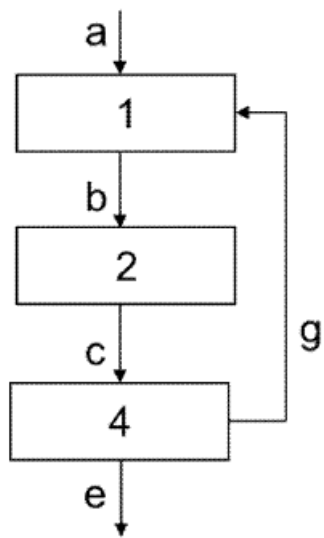


FIG. 2.

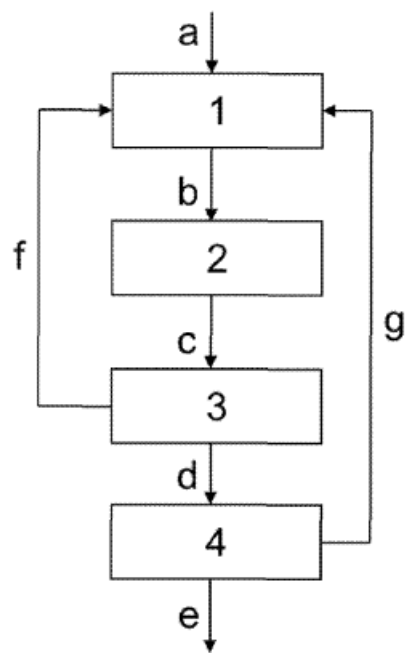


FIG. 3.

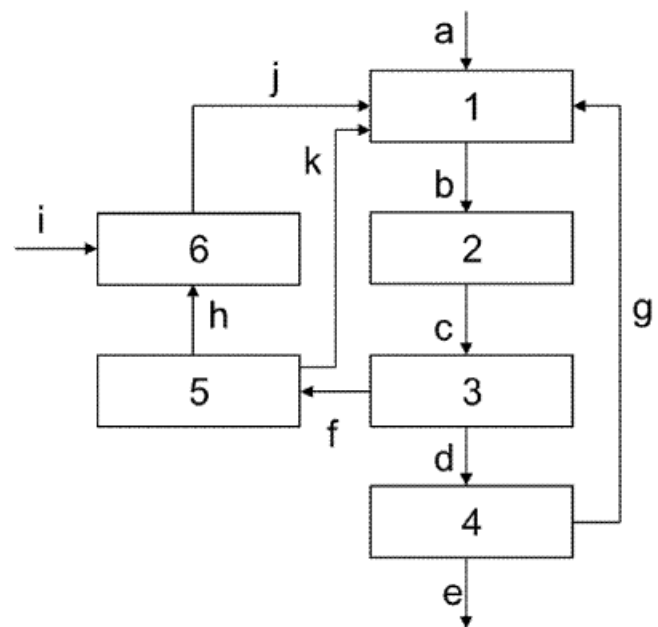


FIG. 4.

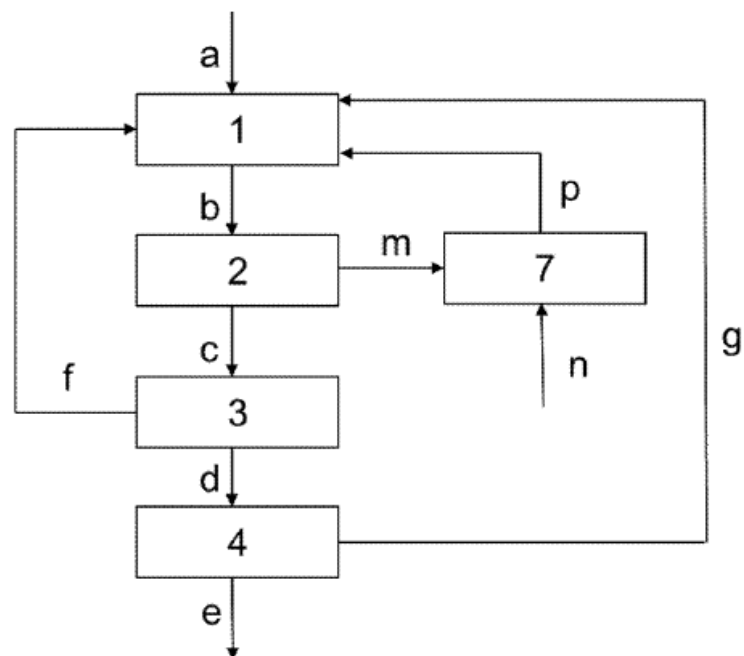


FIG. 5.

