

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 950**

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: **28.08.2013 PCT/EP2013/067788**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14040858**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2013 E 13758793 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2895426**

54 Título: **Proceso y aparato para iniciar un proceso de cristalización de sulfato de amonio**

30 Prioridad:

**11.09.2012 EP 12183915**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.07.2018**

73 Titular/es:

**CAP III B.V. (100.0%)  
Mauritslaan 49  
6129 EL Urmond , NL**

72 Inventor/es:

**EKKELENKAMP, GEERT;  
TINGE, JOHAN THOMAS y  
VONK, PIETER**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 674 950 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

Proceso y aparato para iniciar un proceso de cristalización de sulfato de amonio

5 La invención se refiere a un proceso para preparar sulfato de amonio cristalino.

10 El sulfato de amonio es útil como fertilizante, por ejemplo en agricultura, horticultura o silvicultura. A menudo se aplica como material cristalino. El tamaño de los cristales es importante y determina la utilidad y el valor. Por consiguiente, a menudo hay un tamaño deseado de cristal de sulfato de amonio. Un método común de preparación, en un proceso continuo, de sulfato de amonio cristalino es a partir de una solución saturada o sobresaturada. Habitualmente, un proceso continuo comprende una operación en estado estacionario. Sin embargo, para alcanzar la operación en estado estacionario a partir de un cristizador no operativo, se requiere una operación de puesta en marcha. De manera similar, para detener un cristizador, se requiere una operación de apagado.

15 El documento US 3.530.924 se refiere a un proceso de cristalización llevado a cabo en una pluralidad de unidades sucesivas que incluyen una cámara de cristalización vertical que comunica en su extremo inferior con una cámara de separación vertical, en la que se introduce una suspensión de cristales en una solución cristalizante en la cámara de cristalización de cada unidad mientras se introduce un fluido en dirección ascendente a través de la cámara de separación para fluya desde allí a la cámara de cristalización de modo que los cristales que crecen en esta última y  
20 los nuevos cristales que se forman desciendan a la cámara de separación en contracorriente con el fluido que se eleva en la misma.

25 El documento WO 20091077348 A1 se refiere a un método y aparato para producir sulfato de amonio de grano grueso en un cristizador de DTB.

El documento US 2011/061205 A1 se refiere a un método y aparato para producir un cristalito, en el que una cantidad medida de cristales de siembra se alimenta continuamente al circuito de solución interna de un cristizador.

30 El documento WO 00/56416 A1 se refiere a un método para controlar el tamaño del cristal durante la cristalización en masa continua.

35 El documento US 2011/03878A1 se refiere a un método e instalación para la producción de un producto de sulfato de amonio de grano grueso por cristalización.

El documento JP H03 150217 A se refiere a la producción de sulfato de amonio granular grueso que tiene un tamaño granular uniforme.

40 Un ejemplo de un proceso continuo para producir sulfato de amonio cristalino está descrito por A. Mersmann en Crystallization Technology Handbook (1995) 336-340, Marcel Dekker Inc., Nueva York, ISBN 0-8247-9233-5. En la operación de puesta en marcha descrita, el cristizador se alimenta con una solución de sulfato de amonio aproximadamente saturada. La solución se calienta para evaporar el disolvente e iniciar la cristalización. La evaporación continúa de manera que los cristales crecen en tamaño. Cuando una cantidad suficiente de cristales tiene el tamaño deseado, se inicia la operación en estado estacionario: una suspensión de cristales de sulfato de amonio se retira continuamente para la separación de sólidos y líquidos; y la solución de sulfato de amonio fresco se introduce continuamente en el cristizador.  
45

50 Sin embargo, un problema con el proceso anterior es que el sulfato de amonio precipita en las superficies internas del cristizador causando ensuciamiento. Esto da lugar a la pérdida de la capacidad de producción y hace que se deba apagar el cristizador para su limpieza. El apagado puede ser necesario con una frecuencia de una o dos veces por semana si se trabaja a altas temperaturas. La pérdida en la capacidad de producción debido al apagado se magnifica debido a que los procesos de puesta en marcha conocidos consumen mucho tiempo. Durante la fase de puesta en marcha, la velocidad de formación de cristales del tamaño deseado es relativamente baja. Por lo tanto, las pérdidas totales por la puesta en marcha en la capacidad de producción son relativamente altas.

55 Takiyama y Matsuoka describen, en Powder Technology 121 (2001) 99-105, que el diseño de las especificaciones del cristal de siembra para las operaciones de puesta en marcha en cristizadores de retirada de producto mixto en suspensión de mezcla continua puede reducir el tiempo necesario para la operación de puesta en marcha. Describen los experimentos a escala de laboratorio (vaso de 720 ml), con la adición de cristales de siembra del tamaño objetivo (promedio en masa, cristales de producto promediados o reales basados en el número) en una sola operación de adición. Se usa cristalización por enfriamiento, a diferencia de la cristalización por evaporación utilizada en una planta. Los experimentos se realizaron con una densidad de suspensión inicial de 278 kg/m<sup>3</sup>; mientras que en una planta química se requieren densidades de cristal mucho más altas para operar económicamente. Además, las reacciones a escala de banco se llevan a cabo a temperatura ambiente. Las plantas químicas normalmente funcionan a temperaturas mucho más altas, ciertamente si se emplea cristalización por evaporación. Todas las diferencias anteriores dan lugar a complicaciones cuando se intenta escalar el proceso  
60  
65

descrito.

Como resultado del procedimiento de puesta en marcha mencionado anteriormente, el tiempo para alcanzar el estado estacionario se reduce significativamente. Sin embargo, sigue habiendo problemas en la ampliación de dicho proceso a escala de producción. Cuando se usa un reactor de, digamos, 100 m<sup>3</sup>, la ampliación del proceso requeriría aproximadamente 30 toneladas de cristales de siembra. No es económico proporcionar estos en una escala tan grande, debido a los equipos adicionales necesarios, por ejemplo, equipos de almacenamiento y mezcla. Además, los cristales de siembra utilizados (y consumidos en el proceso de siembra) son cristales de especificación del producto.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso continuo para preparar sulfato de amonio cristalino, que supere uno o más inconvenientes de los procesos mencionados anteriormente. En particular, un objetivo es proporcionar una operación de puesta en marcha, que sea más rápida que los procesos conocidos. Otro objetivo es proporcionar un proceso de cristalización con una mayor capacidad de producción. Además, se desea aumentar el rendimiento del proceso y reducir el consumo de energía. Además, un objetivo es reducir la proporción de cristales de sulfato de amonio producidos que están por debajo del tamaño deseado. Uno o más objetivos adicionales que pueden abordarse serán evidentes a partir de la siguiente descripción.

Los presentes inventores han encontrado un proceso de puesta en marcha mejorado para una planta de sulfato de amonio. El proceso puede implementarse económicamente y aún proporcionar un tiempo más rápido para la operación en estado estacionario que los procesos de cristalización a escala de producción conocidos. En particular, han descubierto que un control cuidadoso de la sobresaturación en el cristizador puede permitir el uso de una cantidad mucho menor de cristales de siembra, y que pueden usarse cristales de siembra más pequeños que los de la especificación del producto.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso continuo para producir sulfato de amonio cristalino, dicho proceso que comprende una operación de puesta en marcha seguida de una operación en estado estacionario, en el que la operación de puesta en marcha comprende:

- i) en un cristizador, evaporar el disolvente de una solución de sulfato de amonio aproximadamente saturada;
- ii) reemplazar el disolvente evaporado con una solución de sulfato de amonio aproximadamente saturada;
- iii) introducir los cristales de siembra de sulfato de amonio al cristizador;
- iv) continuar evaporando el disolvente hasta que se alcance un grado deseado de sobresaturación; y
- v) recuperar el sulfato de amonio cristalino de la solución de sulfato de amonio en una unidad de recuperación, y la operación en estado estacionario comprende:
- vi) alimentar continuamente solución de sulfato de amonio aproximadamente saturada en el cristizador y retirar continuamente cristales de sulfato de amonio del cristizador, de modo que el volumen total combinado de solución de sulfato de amonio y cristales de sulfato de amonio dentro del cristizador permanezca constante; y
- vii) recuperar el sulfato de amonio cristalino de la solución de sulfato de amonio en una unidad de recuperación,

caracterizado por que el grado de sobresaturación en el cristizador durante la operación de puesta en marcha se mantiene entre el 1,2 % y el punto en el que se produce la nucleación primaria.

Por sulfato de amonio cristalino se entiende el producto final del proceso reivindicado. Para evitar confusiones, este término no incluye cristales de siembra o cristales en el cristizador, o cristales eliminados del cristizador, sino cristales recuperados en la unidad de separación.

Se puede usar cualquier cristizador adecuado. Se prefiere usar un cristizador del tipo DTB o tipo Oslo. Como se prefiere la producción de cristales grandes, se prefiere un cristizador de bajo cizallamiento.

Se usa una unidad de separación durante la operación en estado estacionario. La unidad de separación habitualmente elimina cristales por debajo del tamaño deseado. La separación puede realizarse por cualquier método adecuado, pero habitualmente es por tamiz o hidrociclón.

La solución aproximadamente saturada de sulfato de amonio habitualmente no está saturada. El grado de saturación es preferiblemente del 95 % al 100 %. Más preferiblemente, es del 98 % al 99,9 %. Aún más preferiblemente es del 99 % al 99,8 %. Esto evita el riesgo de cristalización espontánea no deseada. Se añade preferiblemente una solución saturada de sulfato de amonio al cristizador de manera que se mantenga en el cristizador un volumen combinado total constante de solución de sulfato de amonio y cristales sulfato de amonio. Esto maximiza la productividad del cristizador. Una tolerancia típica del volumen combinado total constante de solución de sulfato de amonio y cristales de sulfato de amonio dentro del cristizador es del 5 % en volumen, pero preferiblemente es del 3 % en volumen, más preferiblemente del 2 % en volumen.

La saturación es conocida por los expertos en la técnica. Para evitar confusiones, la saturación se define como: [concentración de sulfato de amonio disuelto]/[concentración de sulfato de amonio disuelto en saturación]. Por lo tanto, carece de unidades; y se expresa habitualmente como un porcentaje.

La evaporación puede ser a presión atmosférica, o más alta o más baja. El experto seleccionará la presión más adecuada en función de la economía de los equipos y la energía.

- 5 Habitualmente, la cristalización es por cristalización evaporativa. Habitualmente, por lo tanto, ocurre a temperatura elevada. Preferiblemente, la temperatura en el cristalizador es superior a 40 °C. Más preferiblemente, la temperatura en el cristalizador es de 45 °C a 150 °C; aún más preferiblemente es de 50 °C a 130 °C.

- 10 La sobresaturación se puede medir mediante técnicas conocidas por la persona experta. La sobresaturación se puede determinar en línea o tomando una muestra y midiendo fuera de línea. Por lo general, la medición se realiza en línea. Preferiblemente, se usan el índice de refracción o la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Estas técnicas están descritas por Kadam et al. en *Crystal Growth & Design* (2010), vol. 10, 2629-2640. El punto de nucleación primaria se determina midiendo el comportamiento de nucleación del sulfato de amonio usando la distribución de probabilidad de los tiempos de inducción, como se describe por Jiang y ter Horst en *Crystal Growth & Design* (2011), vol. 11, 256-261.

- 20 Habitualmente, la sobresaturación en el cristalizador durante la operación de puesta en marcha se mantiene por encima del 1,2 %, preferiblemente, por encima del 1,3 %, más preferiblemente, por encima del 1,4 %, por ejemplo, por encima del 1,5 %. Habitualmente, la sobresaturación en el cristalizador durante la operación de puesta en marcha se mantiene por debajo del 2,5 %; preferiblemente, por debajo del 2,4 %; más preferiblemente, por debajo del 2,3 %; aún más preferiblemente, por debajo del 2,2 %. Habitualmente, la sobresaturación en el cristalizador durante la operación de puesta en marcha se mantiene entre el 1,2 % y el 2,5 %. Preferiblemente, la sobresaturación en el cristalizador durante la operación de puesta en marcha se mantiene entre el 1,3 % y el 2,2 %.

- 25 La sobresaturación es conocida por los expertos en la técnica. Para evitar confusiones, la sobresaturación se define como:  $[\text{concentración de sulfato de amonio disuelto}]/[\text{concentración de sulfato de amonio disuelto en saturación}] - 1$ . Por lo tanto, carece de unidades; y se expresa habitualmente como un porcentaje.

- 30 El crecimiento de cristal aumenta con la sobresaturación creciente. En consecuencia, se prefiere una sobresaturación más alta. Sin embargo, la sobresaturación debe mantenerse por debajo del punto de nucleación primario, para evitar la cristalización espontánea, rápida e incontrolada. Dicha cristalización incontrolada produce una gran cantidad de pequeños cristales. La caída resultante en la sobresaturación significa que el crecimiento de dichos cristales es lento. Al mantener la sobresaturación dentro de los límites definidos, se maximiza el crecimiento de los cristales, de modo que se producen cristales más grandes rápidamente. Por lo tanto, se alcanza más rápidamente la operación en estado estacionario.

Los cristales de siembra de sulfato de amonio se introducen habitualmente en una solución de sulfato de amonio, por ejemplo, una solución acuosa de sulfato de amonio. Juntos, esto toma la forma de una pasta o suspensión.

- 40 El tamaño promedio de los cristales de siembra habitualmente está por debajo del tamaño promedio del sulfato de amonio cristalino producido. Esto evita que los cristales del tamaño deseado sean reprocesados. En consecuencia, el rendimiento del proceso aumenta y el consumo de energía disminuye. Además, se reduce la proporción de cristales de sulfato de amonio producidos que están por debajo del tamaño deseado.

- 45 Habitualmente, el tamaño medio de los cristales de siembra alimentados al cristalizador es inferior a 1,4 mm. Preferiblemente, el tamaño promedio de los cristales de siembra es inferior a 1,3 mm; más preferiblemente inferior a 1,2 mm. Más preferiblemente, el tamaño promedio de los cristales de siembra es de 0,8 a 1,2 mm.

- 50 La tasa de crecimiento del cristal también depende del área específica de los cristales presentes. Por lo tanto, es preferible que el área específica del cristal de siembra esté dentro de un intervalo determinado. Habitualmente, los cristales de siembra de sulfato de amonio tienen un área específica promedio del cristal de 1 a 6 m<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>. Preferiblemente, es de 2 a 5 m<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>; más preferiblemente de 3 a 4 m<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>. Más preferiblemente, los cristales de siembra de sulfato de amonio tienen un área específica promedio del cristal de aproximadamente 3,9 m<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>.

- 55 Los cristales de siembra de sulfato de amonio se introducen habitualmente durante un período prolongado. Este habitualmente es de hasta 10 horas. Preferiblemente, en la etapa iii) los cristales de siembra de sulfato de amonio se alimentan durante un período de tiempo de hasta 6 horas. Más preferiblemente, se alimentan durante un período de tiempo de 1 a 4 horas, por ejemplo de 2 a 3 horas.

- 60 Los cristales de siembra pueden provenir de cualquier fuente. Sin embargo, habitualmente, se producen utilizando el cristalizador en una operación anterior y se conservan para usar como cristales de siembra. Habitualmente, los cristales de siembra se alimentan como parte de una suspensión. Habitualmente, dicha suspensión tiene un contenido de sólidos del 10 al 40 % en peso. Más preferiblemente, el contenido de sólidos es del 20 al 35 % en peso; lo más preferiblemente, del 25 al 30 % en peso.

- 65 La operación en estado estacionario se caracteriza por mantener, por ejemplo: una densidad de suspensión

aproximadamente constante; un tamaño de cristal promedio aproximadamente constante; una velocidad de alimentación aproximadamente constante de solución de sulfato de amonio; y una tasa de evaporación aproximadamente constante. El experto en el campo de la cristalización sabe cómo reconocer las condiciones de estado estacionario.

5 La densidad de la suspensión se puede medir mediante cualquier técnica conocida por la persona experta. Esto incluye medición de diferencia de presión y medición radiactiva. Preferiblemente, se usa la medición de la diferencia de presión. Habitualmente, la densidad de la suspensión de la solución de sulfato de amonio al comienzo de la etapa iii) es de 1230 a 1270 kg·m<sup>-3</sup>. Preferiblemente, es de 1240 a 1260 kg·m<sup>-3</sup>; más preferiblemente, de 1245 a 1255 kg·m<sup>-3</sup>; por ejemplo 1250 kg·m<sup>-3</sup>.

10 Tal como se usa en el presente documento, el tamaño de cristal medio significa D<sub>50</sub>, también conocida como diámetro mediano en masa. Esto es conocido por la persona experta. Se puede medir mediante técnicas convencionales, por ejemplo, mediante tamizado.

15 Habitualmente, el tamaño promedio de los cristales que salen del cristizador es de al menos de 1,4 mm. Preferiblemente, es de al menos 1,6 mm.

20 Habitualmente, el proceso comprende además una etapa de clasificación por tamaños del cristal, en la que se producen una fracción de cristal fino y una fracción de cristal grueso. Habitualmente, la fracción de cristal grueso comprende cristales del tamaño deseado. La fracción de cristal fino puede procesarse adicionalmente para producir un producto de sulfato de amonio cristalino menos deseable. Cuando está presente una etapa de clasificación por tamaños, preferiblemente, al menos una porción de la fracción de cristal fino se alimenta desde la etapa de clasificación por tamaños hasta la etapa iii). Habitualmente, en la etapa de clasificación por tamaños, la fracción de cristal fino tiene un tamaño de cristal promedio por debajo de 1,4 mm. Habitualmente, la fracción de cristal grueso tiene un tamaño de cristal promedio de al menos 1,4 mm.

25 La presente invención proporciona un aparato adecuado para producir cristales de sulfato de amonio mediante un proceso como el descrito anteriormente, dicho aparato que comprende:

- 30
- una unidad de mezcla;
  - un cristizador;
  - un clasificador por tamaños;
  - una unidad de recuperación; y
  - 35 – una unidad de preparación de cristales de siembra,

en el que

- 40
- i) la unidad de mezcla alimenta el cristizador con una solución de sulfato de amonio;
  - ii) el cristizador produce una suspensión de cristales de sulfato de amonio y alimenta dicha suspensión de cristales de sulfato de amonio a la unidad de recuperación;
  - iii) la unidad de recuperación separa cristales de sulfato de amonio de una solución de sulfato de amonio y alimenta dicha solución de sulfato de amonio a la unidad de mezcla;
  - 45 iv) la unidad de preparación de cristales de siembra proporciona cristales de siembra al cristizador durante la operación de puesta en marcha del proceso y proporciona cristales de siembra a la unidad de mezcla durante la operación en estado estacionario del proceso; y
  - v) el clasificador por tamaños se encuentra entre el cristizador y la unidad de recuperación, y en el que el clasificador por tamaños separa la suspensión de cristales de sulfato de amonio alimentados desde el cristizador en una suspensión de cristales finos de sulfato de amonio y una suspensión de cristales gruesos de sulfato de amonio; y en el que el clasificador por tamaños alimenta la suspensión de cristales finos de sulfato de amonio a la unidad de preparación de cristales de siembra; y alimenta la suspensión de cristales gruesos de sulfato de amonio a la unidad de recuperación.

50 También se describe un aparato adecuado para producir cristales de sulfato de amonio mediante un proceso como el descrito anteriormente, dicho aparato que comprende:

- 55
- una unidad de mezcla;
  - un cristizador;
  - un clasificador por tamaños;
  - 60 – una unidad de recuperación; y
  - una unidad de preparación de cristales de siembra,

caracterizado por que el clasificador por tamaños está configurado para proporcionar cristales a la unidad de preparación de cristales de siembra y la unidad de preparación de cristales de siembra está configurada para alimentar una suspensión de cristales al cristizador durante una fase de puesta en marcha y a la unidad de mezcla

65

durante una operación en estado estacionario.

Se describe adicionalmente un aparato adecuado para producir cristales de sulfato de amonio mediante un proceso como el descrito anteriormente, dicho aparato que comprende:

- 5
- i) una unidad de mezcla que alimenta un cristizador con una solución de sulfato de amonio;
  - ii) cristizador que produce una suspensión de cristales de sulfato de amonio y alimenta dicha suspensión de cristales de sulfato de amonio a una unidad de recuperación;
  - 10 iii) unidad de recuperación que separa los cristales de sulfato de amonio de una solución de sulfato de amonio y alimenta dicha solución de sulfato de amonio a dicha unidad de mezcla; y
  - iv) una unidad de preparación de cristales de siembra que proporciona al cristizador cristales de siembra durante la operación de puesta en marcha del proceso.

Habitualmente, el aparato comprende además:

- 15
- v) un clasificador por tamaños que está ubicado entre el cristizador y la unidad de recuperación, y cuyo clasificador por tamaños separa la suspensión de cristales de sulfato de amonio alimentados desde el cristizador en una suspensión de cristales finos de sulfato de amonio y una suspensión de cristales gruesos de sulfato de amonio; y cuyo clasificador por tamaños alimenta la suspensión de cristales finos de sulfato de amonio
  - 20 a la unidad de preparación de cristales de siembra; y alimenta la suspensión de cristales gruesos de sulfato de amonio a la unidad de recuperación.

La unidad de preparación de cristales de siembra proporciona cristales de siembra al cristizador durante la operación de puesta en marcha del proceso; y proporciona cristales de siembra a la unidad de mezcla durante la

25 operación en estado estacionario del proceso.

Habitualmente, el aparato de la presente invención comprende además un equipo para proporcionar una medición en línea de la sobresaturación en el cristizador.

30 El aparato habitualmente es una planta de cristalización de sulfato de amonio. Preferiblemente, es una planta capaz de producir al menos 10.000 toneladas al año de sulfato de amonio cristalino. Preferiblemente, el aparato se suministra mediante alimentación de una solución de sulfato de amonio que es un subproducto de una planta de caprolactama o una planta de acrilonitrilo.

35 La Fig. 1 representa una configuración típica de acuerdo con la técnica anterior. Una solución nueva de sulfato de amonio entra, a través de la línea (a), en una unidad de mezcla (1), donde se mezcla con la entrada de la línea (e) para formar una solución de alimentación de sulfato de amonio. La solución de alimentación de sulfato de amonio luego pasa a través de la línea (b) al 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

40 la línea (c) en la unidad de recuperación (3), donde la solución de sulfato de amonio se separa del sulfato de amonio cristalino; se elimina a través de la línea (e); y se recicla de regreso a la unidad de mezcla (1). El sulfato de amonio cristalino se recupera a través de la línea (d).

45 La Fig. 2 representa un proceso de acuerdo con la presente invención. Las líneas (a) a (e), y las unidades (1) a (3) se definen como para la Fig. 1. Durante la operación de puesta en marcha, se alimenta una suspensión de cristales de sulfato de amonio desde la unidad de preparación de cristales de siembra (4) a través de la línea (f) hasta el cristizador (2).

50 La Fig. 3 representa un proceso de acuerdo con la presente invención. Las líneas (a) a (e), y las unidades (1) a (3) se definen como para la Fig. 1. Durante la operación de puesta en marcha, se alimenta una suspensión de cristales de sulfato de amonio desde la unidad de preparación de cristales de siembra (4) a través de la línea (f) hasta el cristizador (2). La suspensión de cristales de sulfato de amonio que pasa por la línea (c) ingresa a la unidad de clasificación por tamaños (5), donde una fracción de cristales finos se separa y se elimina a través de la línea (i) a la unidad de preparación de cristales de siembra (4). La fracción de cristal grueso pasa a través de la línea (h) a la

55 unidad de recuperación (3). Durante la operación en estado estacionario, los cristales de sulfato de amonio se alimentan a través de la línea (g) en la unidad de mezcla (1). Cualquier exceso de cristales de siembra se pasa a través de la línea (j) para su procesamiento posterior.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, pero sin limitarse a ellos.

60 **Ejemplos**

Ejemplo comparativo 1

65 Este ejemplo comparativo se llevó a cabo en equipos que corresponden sustancialmente a los de la Fig. 1.

Se utilizó un cristalizador de 300 m<sup>3</sup> de lecho fluido de tipo Oslo (2) con un circuito de circulación externa para la suspensión circulante procedente del cuerpo del cristalizador a través de una bomba de impulsión Begemann, capacidad de 5000 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>, y un intercambiador de calor. Durante la puesta en marcha había presentes 180 m<sup>3</sup> de solución acuosa de sulfato de amonio en el cristalizador. El cristalizador se hizo funcionar por evaporación a una temperatura de 90 °C. Debido a la evaporación del agua y la alimentación del sistema con una solución de sulfato de amonio aproximadamente saturada proveniente de una planta que produce caprolactama, la concentración de sulfato de amonio disuelto aumentó a un nivel tal que tuvo lugar la formación espontánea de cristales de sulfato de amonio dando como resultado una suspensión de sulfato de amonio de cristales principalmente finos (diámetro medio de 0,4 mm).

El punto de operación normal de dicho cristalizador utiliza una suspensión de sulfato de amonio con una densidad de 1400 kg·m<sup>-3</sup> con cristales que tienen un tamaño de cristal promedio de 2,4 mm. Por lo tanto, se requirió tiempo en esta fase de puesta en marcha para permitir que los cristales crecieran a un tamaño de 2,4 mm. Esto requirió aproximadamente 40 horas antes de que se alcanzara el punto de operación en estado estacionario.

El producto de dicha unidad de cristalización para sulfato de amonio se dividió en un producto de valor alto, que comprende material con un tamaño de partícula superior a 1,4 mm y un producto de valor bajo, que comprende material con un tamaño de partícula inferior a 1,4 mm.

Los resultados se muestran en la Tabla 1, a continuación.

#### Ejemplo comparativo 2

El rendimiento del sistema anterior se tradujo en un modelo que describía el sistema utilizando un balance combinado de masa, calor y población utilizando el lenguaje de programación Borland Delphi 5,0. El balance poblacional que describe la distribución del tamaño del cristal en el sistema se implementó 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; *Un balance de población discretizado para nucleación, crecimiento y agregación*; AIChE J., 34 (1988) p. 1821-1832. La descripción de la nucleación cristalina primaria y el crecimiento cristalino se obtuvieron a partir de experimentos a escala de laboratorio con referencia a Jiang y ter Horst en *Crystal Growth & Design* (2011), vol. 11, 256-261. La descripción de la nucleación de los cristales secundarios se calibró sobre la base de los datos de producción de un cristalizador de sulfato de amonio operativo. El modelo se usó para simular el rendimiento del sistema cristalizador descrito, que consiste en un período de puesta en marcha de aproximadamente 30 horas y un período de producción en estado estacionario de 90 horas. El rendimiento del cristalizador se caracterizó por la cantidad de material producido durante el período de puesta en marcha y estado estacionario que contiene partículas retenidas por un tamiz de 1,4 mm en comparación con la cantidad total de material producido en ese período.

El modelo de simulación se usó para predecir el aumento de escala del Ejemplo comparativo 1 aumentando la velocidad de alimentación del sistema en un 40 %. El volumen del cristalizador fue un 65 % mayor. Esto se calculó manteniendo constante la velocidad del lecho fluidizado y manteniendo constante la relación de las dimensiones del cristalizador.

Los resultados se muestran en la Tabla 1, a continuación.

#### **Ejemplo 1**

Este ejemplo se llevó a cabo en equipos que corresponden sustancialmente al de la Fig. 2.

En la realización según la invención, el modelo de simulación desarrollado para el Ejemplo comparativo se adaptó para la configuración del equipo como se representa en la Fig. 2, instalando una unidad de preparación de cristales de siembra (4) al lado del cristalizador (2). La unidad de preparación de cristales de siembra (4) se utiliza para alimentar el cristalizador (2) durante la puesta en marcha con 50 m<sup>3</sup> del 40 % en peso de suspensión de sulfato de amonio que contiene cristales de sulfato de amonio con un tamaño de cristal promedio de 0,87 mm y un desviación típica relativa de 0,38. La suspensión de cristales de siembra se alimentó justo antes de que hubiera tenido lugar la formación espontánea de cristales de sulfato de amonio (calculada por sobresaturación) y se añadió en un período de tiempo de una hora a 90 °C. La solución de alimentación de sulfato de amonio (a) se reemplaza por agua durante la alimentación de la suspensión. Para acomodar la adición de la suspensión, el volumen de solución de sulfato de amonio en el cristalizador se reduce antes del inicio de la alimentación de la suspensión.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

| Producto después de 120 horas de operación | Ej. Comp. 1 [toneladas] | Ej. Comp. 2 [toneladas] | Ejemplo 1 [toneladas] |
|--|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| < 1,4 mm operación en estado estacionario  | 330                     | 279                     | 279                   |
| > 1,4 mm operación en estado estacionario  | 1163                    | 1794                    | 1794                  |
| < 1,4 mm, incluida la puesta en marcha     | 428                     | 607                     | 289                   |
| > 1,4 mm, incluida la puesta en marcha     | 963                     | 1366                    | 1711                  |

La Tabla 1 proporciona los resultados de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 y el Ejemplo 1.

- 5 Con respecto al Ejemplo comparativo 1, se puede ver que cada operación de puesta en marcha da como resultado una disminución del producto que tiene un tamaño > 1,4 mm de 200 toneladas; un aumento en el producto que tiene un tamaño < 1,4 mm de 98 toneladas; y, por lo tanto, una reducción neta de 102 toneladas de producto; en comparación con la operación en estado estacionario.
- 10 El Ejemplo comparativo 2 muestra para cada operación de puesta en marcha, una disminución en el producto que tiene un tamaño > 1,4 mm de 428 toneladas; un aumento en el producto que tiene un tamaño < 1,4 mm de 328 toneladas; y, por lo tanto, una reducción neta de 100 toneladas de producto; en comparación con la operación en estado estacionario.
- 15 El Ejemplo 1 muestra para cada operación de puesta en marcha, una disminución en el producto que tiene un tamaño > 1,4 mm de solo 83 toneladas; un aumento en el producto que tiene un tamaño < 1,4 mm de 10 toneladas; y, por lo tanto, una reducción neta de solo 73 toneladas de producto; en comparación con la operación en estado estacionario.
- 20 El Ejemplo comparativo 2 y el Ejemplo 1 son cada uno para un sistema del mismo caudal. Al usar el proceso del Ejemplo 1 en lugar del proceso del Ejemplo comparativo 2, se observa un aumento de 27 toneladas de producto total para cada operación de puesta en marcha. Además, y lo que es más importante, esto también da lugar a un aumento de 345 toneladas de producto con un tamaño > 1,4 mm. Este producto que tiene un tamaño > 1,4 mm es más valioso que el producto más pequeño.
- 25 Debido a que la operación de puesta en marcha del Ejemplo 1 es más rápida que la del Ejemplo comparativo 2, el proceso de cristalización como un todo (durante un período de 120 horas, cuando se considera la puesta en marcha) tiene una mayor capacidad de producción y un mayor rendimiento. Además, dado que una proporción mucho más pequeña de cristales de producto tiene un tamaño < 1,4 mm, no es necesario reprocesarlos para producir cristales más grandes, con lo que se ahorra energía. Por consiguiente, el Ejemplo 1 demuestra una gran mejora con respecto al proceso conocido.
- 30

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso continuo para producir sulfato de amonio cristalino, comprendiendo dicho proceso una operación de puesta en marcha seguida de una operación en estado estacionario, en el que la operación de puesta en marcha comprende:
- 5
- i) en un cristalizador (2), evaporar el disolvente de una solución de sulfato de amonio aproximadamente saturada;
  - ii) reemplazar el disolvente evaporado con solución de sulfato de amonio aproximadamente saturada adicional;
  - iii) introducir en el cristalizador (2) cristales de siembra de sulfato de amonio;
  - 10 iv) continuar evaporando el disolvente hasta que se alcance un grado deseado de sobresaturación; y
  - v) recuperar el sulfato de amonio cristalino de la solución de sulfato de amonio en una unidad de recuperación (3), y
- la operación en estado estacionario comprende:
- 15 vi) alimentar continuamente la solución de sulfato de amonio aproximadamente saturada en el cristalizador (2) y retirar continuamente cristales de sulfato de amonio de tal manera que el volumen total combinado de la solución de sulfato de amonio y los cristales sulfato de amonio dentro del cristalizador (2) permanece constante;
  - vii) recuperar sulfato de amonio cristalino a partir de una solución de sulfato de amonio en una unidad de recuperación (3);
  - 20 viii) alimentar cristales de siembra de sulfato de amonio a la unidad de mezcla (1) y no directamente al cristalizador (2); y
  - ix) pasar cualquier exceso de cristales de siembra de sulfato de amonio a un procesamiento posterior;
- caracterizado por que** el grado de sobresaturación en el cristalizador (2) durante la operación de puesta en marcha se mantiene entre el 1,2 % y el punto en el que se produce la nucleación primaria.
- 25
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sobresaturación en el cristalizador (2) durante la operación de puesta en marcha se mantiene entre el 1,2 % y el 2,5 %.
- 30
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sobresaturación en el cristalizador (2) durante la operación de puesta en marcha se mantiene entre el 1,3 % y el 2,2 %.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el tamaño medio de los cristales de siembra está por debajo del tamaño medio del sulfato de amonio cristalino.
- 35
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el tamaño medio de los cristales de siembra alimentados al cristalizador (2) es inferior a 1,4 mm.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el tamaño medio de los cristales de siembra alimentados al cristalizador (2) es de 0,8 a 1,2 mm.
- 40
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que los cristales de siembra de sulfato de amonio tienen un área específica promedio del cristal de 3 a 4 m<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>.
- 45
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa iii) los cristales de siembra de sulfato de amonio se alimentan durante un período de tiempo de hasta 6 horas.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la densidad de la suspensión de la solución de sulfato de amonio al comienzo de la etapa iii) es de 1240 a 1260 kgm<sup>-3</sup>.
- 50
10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el tamaño medio de los cristales que salen del cristalizador (2) es al menos de 1,4 mm.
11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además una etapa de clasificación por tamaños de cristal, en la que se producen una fracción de cristal fino y una fracción de cristal grueso.
- 55
12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que al menos una porción de la fracción de cristal fino se alimenta desde la etapa de clasificación por tamaños hasta la etapa iii).
- 60
13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la temperatura en el cristalizador (2) es superior a 40 °C.
14. Aparato para producir cristales de sulfato de amonio mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, comprendiendo dicho aparato:
- 65

- una unidad de mezcla (1);
  - un cristalizador (2);
  - un clasificador por tamaños (5);
  - una unidad de recuperación (3); y
- 5      - una unidad de preparación de cristales de siembra (4),

en el que

- i) la unidad de mezcla (1) está configurada para alimentar el cristalizador (2) con una solución de sulfato de amonio;
- 10    ii) el cristalizador (2) está configurado para producir una suspensión de cristales de sulfato de amonio y alimentar dicha suspensión de cristales de sulfato de amonio a la unidad de recuperación (3);
- 15    iii) la unidad de recuperación (3) está configurada para separar cristales de sulfato de amonio a partir de una solución de sulfato de amonio y alimentar dicha solución de sulfato de amonio a la unidad de mezcla (1);
- 20    iv) la unidad de preparación de cristales de siembra (4) está configurada para proporcionar cristales de siembra al cristalizador (2) durante la operación de puesta en marcha del proceso y para proporcionar cristales de siembra a la unidad de mezcla (1) durante la operación en estado estacionario del proceso; y
- 25    v) el clasificador por tamaños (5) está situado entre el cristalizador (2) y la unidad de recuperación, y en donde el clasificador por tamaños (5) está configurado para separar la suspensión de cristales de sulfato de amonio alimentados desde el cristalizador (2) en una suspensión de cristales finos de sulfato de amonio y una suspensión de cristales gruesos de sulfato de amonio; y en donde el clasificador por tamaños (5) está configurado para alimentar la suspensión de cristales finos de sulfato de amonio a la unidad de preparación de cristales de siembra (4); y alimentar la suspensión de cristales gruesos de sulfato de amonio a la unidad de recuperación (3).

15. Aparato de acuerdo con la reivindicación 14, que comprende adicionalmente un equipo para proporcionar una medición en línea de la sobresaturación en el cristalizador (2).

25

FIG. 1

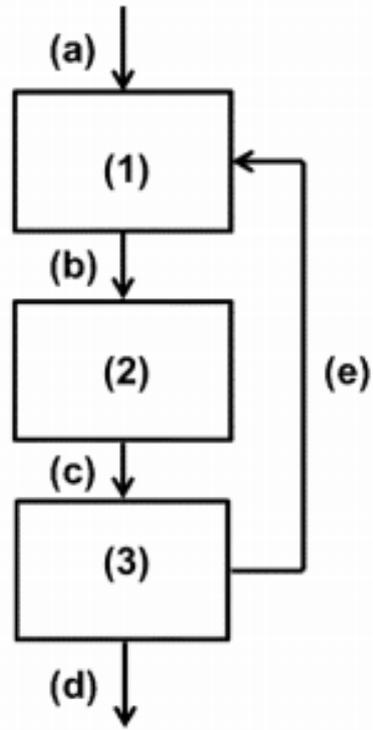


FIG. 2

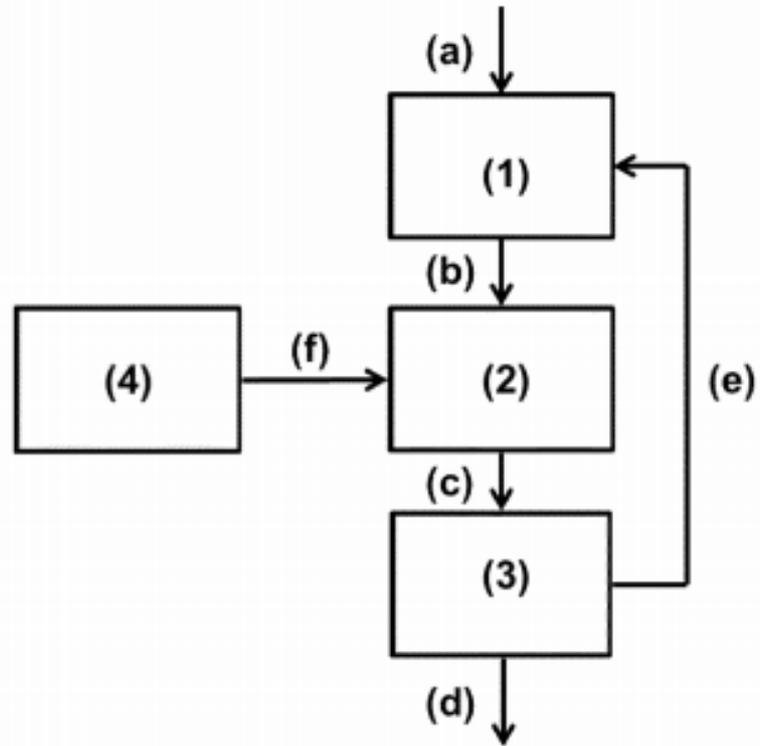


FIG.3

