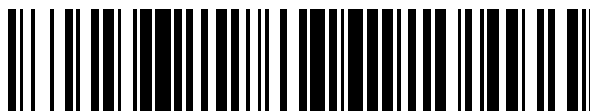


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 908**

51 Int. Cl.:

C01C 1/24 (2006.01)

C01C 1/248 (2006.01)

B01D 9/00 (2006.01)

C07D 201/16 (2006.01)

C07C 249/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2014 PCT/EP2014/062987**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014 WO14206869**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2014 E 14738414 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3013748**

54 Título: **Procedimiento y aparato para producir cristales de sulfato de amonio**

30 Prioridad:

24.06.2013 EP 13173325

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

03.12.2019

73 Titular/es:

CAP III B.V. (100.0%)

Mauritslaan 49

6129 EL Urmond, NL

72 Inventor/es:

TINGE, JOHAN THOMAS;

EKKELENKAMP, GEERT y

GEERTMAN, ROBERT

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 733 908 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 y aparato para producir cristales de sulfato de amonio

5 La invención se refiere a un procedimiento para preparar cristales de sulfato de amonio.

El sulfato de amonio ((NH₄)₂SO₄) es un producto que se produce a gran escala. Esta sal inorgánica tiene una serie de usos comerciales, pero se utiliza principalmente como fertilizante en la agricultura para proporcionar nitrógeno y azufre. Contiene un 21 % de nitrógeno como cationes de amonio y un 24 % de azufre como aniones sulfato. Los
10 cristales de sulfato de amonio para este uso se clasifican de acuerdo con el tamaño del cristal.

En casi todos los procedimientos comerciales de producción de caprolactama, el sulfato de amonio se obtiene como subproducto. El sulfato de amonio podría producirse durante la formación de la oxima de ciclohexanona intermedia y / o durante el reordenamiento de Beckmann de oxima de ciclohexanona en caprolactama.
15

El sulfato de hidroxilamina se puede producir mediante los llamados procedimientos de Raschig (incluidos el procedimiento de Raschig convencional y el procedimiento de Raschig directo), usando sales de amonio como materiales de partida. A continuación, la oximación de ciclohexanona se lleva a cabo con una solución acuosa de sulfato de hidroxilamonio. En general, se añade amoníaco para liberar el hidroxilamonio, por lo que se forma sulfato de amonio. La cantidad de sulfato de amonio que se forma durante la oximación suele ser de aproximadamente 2,7 toneladas por tonelada de oxima de ciclohexanona.
20

La solución de sulfato de hidroxilamonio se puede obtener alternativamente por hidrogenación de óxido nítrico sobre un catalizador de platino en presencia de ácido sulfúrico diluido. La solución de sulfato de hidroxilamonio se hace reaccionar con ciclohexanona y amoníaco para formar oxima de ciclohexanona y sulfato de amonio. Este procedimiento para la producción de solución de sulfato de hidroxilamonio genera normalmente aproximadamente 0,8 toneladas de sulfato de amonio por tonelada de oxima de ciclohexanona durante la etapa de oximación.
25

En la reacción de reordenamiento de Beckmann de la oxima de ciclohexanona, se usa ácido sulfúrico o aceite o SO₃ como medio de reordenamiento. La reacción da el sulfato de caprolactama en exceso de ácido sulfúrico, que luego se neutraliza con amoníaco o agua amoniacal. Este procedimiento para la producción de caprolactama a partir de la oxima de ciclohexanona se genera normalmente en el intervalo de 1,4 a 1,8 toneladas de sulfato de amonio por tonelada de oxima de ciclohexanona convertida.
30

La mayoría de los acrilonitrilos industriales se producen por amoximación catalítica de propeno. El amoníaco se separa de la corriente del producto usando ácido sulfúrico, lo que da como resultado una solución de sulfato de amonio. Este procedimiento para la producción de acrilonitrilo a partir de propeno genera normalmente aproximadamente 0,2 toneladas de sulfato de amonio por tonelada de acrilonitrilo producido.
35

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 del tamaño.
40

En general, se obtienen cristales de sulfato de amonio, en una etapa de cristalización, de la solución de sulfato de amonio por evaporación del disolvente, en el que el disolvente suele ser agua. Los ejemplos de cristalizadores se describen en "Perry's Chemical Engineers Handbook" de Don W. Green y James O. Maloney, 7ª edición, McGraw Hill, 1997, Section 18, páginas 44-55. La temperatura y la presión a la que se opera el cristalizador no son críticas. Sin embargo, el cristalizador generalmente funciona a una temperatura de entre 20 y 180 °C y a una presión de entre 2 kPa y 0,8 MPa.
45

La cristalización por evaporación normalmente implica la entrada de calor para evaporar el disolvente y concentrar la solución restante. Para reducir el consumo de vapor necesario para la cristalización por evaporación en la producción de cristales de cloruro de sodio a partir de soluciones acuosas de cloruro de sodio, por ejemplo, una serie de cristalizadores en general están integrados con respecto a la entrada de calor (véase, por ejemplo, I. Kristjansson, Geothermics, 21 (1992); pp 765-771). En una serie de secciones de cristalización integrada por calor, el agua se hierve en una secuencia de cristalizadores, cada uno mantenido a una presión más baja que la anterior. Debido a que la temperatura de ebullición del agua disminuye a medida que disminuye la presión, el vapor que se evapora en un cristalizador puede usarse para calentar el siguiente y solo el primer cristalizador (a la presión más alta) requiere una fuente externa de calor. Esto se hace habitualmente pasando vapor a alta temperatura en la caldera del primer cristalizador en una serie. El vapor de temperatura más bajo resultante se usa para calentar el siguiente cristalizador, y así sucesivamente. Esto significa que una serie de cristalizadores opera a temperaturas decrecientes. El tamaño y las condiciones de los cristalizadores están optimizados para esta disposición de calentamiento.
50
55
60

A diferencia de los cristalizadores evaporativos de una sola etapa, se puede hacer una serie de secciones de cristalización con calor integrado de hasta siete etapas o efectos del evaporador. El consumo de energía para un cristalizador evaporativo de efecto único es muy alto y representa la mayor parte del coste variable de un sistema de
65

evaporación. Poner juntos los evaporadores ahorra calor y, por lo tanto, requiere menos energía. Añadir un evaporador al original reduce el consumo de energía al 50 % de la cantidad original. Añadir otro efecto lo reduce a 33 % y así sucesivamente. En la práctica, los ahorros realizados son algo menos, entre otras cosas debido a la energía requerida para precalentar las alimentaciones a temperaturas de ebullición.

5 El documento US2011 / 0038781A1 describe un procedimiento y un aparato para la cristalización de sulfato de amonio, que comprende un precristalizador que proporciona calentamiento de vapor de reacción en serie a tres cristalizadores. Los cristalizadores se hacen funcionar en paralelo con respecto a la producción de sulfato de amonio de una sola fuente.

10 El documento GB 748 572 A se refiere a un procedimiento para la evaporación de un líquido que contiene sólidos disueltos, que comprende alimentar dicho líquido a un aparato de dos etapas, la primera de las cuales comprende un aparato de evaporación en el que el líquido se calienta directamente o en el que el líquido pasa a través de un calentador y un evaporador, y una segunda etapa en la que el líquido se somete a presión reducida en una serie de zonas.

15 El documento US 3.530.924 A se refiere a un procedimiento de cristalización llevado a cabo en una pluralidad de unidades sucesivas, cada una de las cuales incluye una cámara de cristalización vertical que se comunica en su extremo inferior con una cámara de separación vertical.

20 El documento JP 2010163319 A se refiere a un procedimiento para producir cristales de sulfato de amonio utilizando una solución de sulfato de amonio generada como subproducto de la producción de caprolactama y una solución de sulfato de amonio generada como un subproducto de la producción de oxima de ciclohexanona.

25 Tadao Kawakami, "Industrial application of non-aqueous solution chemistry", Chemical Engineering, vol. 23, N.º 2, p. 106-112 describe un procedimiento para tratar una solución residual de nailon que comprende sulfato de amonio como subproducto. El sulfato de amonio se recupera por evaporación al vacío.

30 Las impurezas presentes en soluciones acuosas de sulfato de amonio obtenidas como subproducto durante la producción de, por ejemplo, oxima de ciclohexanona, caprolactama o acrilonitrilo, tienden a formar impurezas sólidas visibles en las condiciones de cristalización por evaporación. La presencia de tales impurezas sólidas visibles tiene un impacto negativo en la calidad de los cristales de sulfato de amonio producidos. La formación de impurezas sólidas visibles es más pronunciada durante la cristalización a temperaturas más altas. Por consiguiente, es deseable no cristalizar la solución de sulfato de amonio a temperaturas más altas. Debido a que el calentamiento de una serie de cristalizadores es por efecto múltiple, evitar los cristalizadores que funcionan a altas temperaturas limita el número de cristalizadores posibles en la serie. Por lo tanto, no se hace un uso óptimo del calor disponible. El consumo de calor de una serie de cristalizadores es, por consiguiente, más alto que lo que sería posible.

40 Durante el funcionamiento convencional de un cristizador evaporativo, las impurezas se concentran en la solución. Por consiguiente, se emplea una purga, de modo que la solución se descarga de forma continua o periódica del cristizador. En una serie convencional de secciones de cristalización, cada sección de cristalización opera a la misma concentración de impureza. Por lo tanto, la purga reduce la cantidad de impurezas sólidas visibles en los cristales de sulfato de amonio. Sin embargo, la purga no previene adecuadamente la formación de impurezas sólidas visibles. Adicionalmente, la purga también elimina la solución de sulfato de amonio de la sección de cristalización, reduciendo así el rendimiento de cristales de sulfato de amonio de la solución. Esto tiene un impacto negativo en la economía de la producción de cristales de sulfato de amonio.

50 Los presentes inventores han reconocido que la formación de impurezas sólidas visibles depende de las impurezas en la solución de sulfato de amonio. La temperatura a la cual una solución de sulfato de amonio dada puede cristalizarse sin la formación de impurezas sólidas visibles depende tanto de la cantidad como de la composición de sus impurezas. Por consiguiente, cuando deben cristalizarse dos o más fuentes de sulfato de amonio que tienen diferentes composiciones de impurezas, se pueden usar diferentes temperaturas superiores para cada fuente. En lugar de combinar tales fuentes y cristalizarlas comúnmente, se pueden usar cristalizaciones separadas a diferentes temperaturas para cada fuente. Además, se encontró que las cristalizaciones podrían llevarse a cabo por separado, pero integradas con respecto al suministro de calor en una serie de secciones de cristalización.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento continuo para producir cristales de sulfato de amonio, en el que dicho procedimiento comprende:

- 60 (a) alimentar a un primer grupo de secciones de cristalización, cuyas secciones de cristalización están integradas térmicamente en serie, una primera solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas;
- (b) alimentar a un segundo grupo de secciones de cristalización, cuyas secciones de cristalización están integradas térmicamente en serie, una segunda solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas;
- 65 (c) cristalizar cristales de sulfato de amonio en cada sección de cristalización respectivamente de cada una de dichas soluciones de sulfato de amonio que contienen una o más impurezas;

(d) purgar una fracción de la solución de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas de cada una de dichas secciones de cristalización; y

(e) descargar cristales de sulfato de amonio de cada sección de cristalización, caracterizado por que:

5 (i) tanto el primer grupo de secciones de cristalización como el segundo grupo de secciones de cristalización se integran conjuntamente por calor en una serie de secciones de cristalización; en el que el primer grupo de secciones de cristalización opera a una temperatura más alta que el segundo grupo de secciones de cristalización;

10 (ii) la composición de la primera solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas es diferente a la composición de la segunda solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas; y

15 (iii) la primera solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas y la segunda solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas se producen cada una independientemente como un subproducto durante la producción de oxima de ciclohexanona, caprolactama o acrilonitrilo.

La presente invención también proporciona un aparato adecuado para producir cristales de sulfato de amonio, comprendiendo dicho aparato:

20 (i) una primera serie de secciones de cristalización, que comprende:

(a) una pluralidad de secciones de cristalización, comprendiendo cada sección de cristalización una salida de purga;

(b) un primer sistema de alimentación de material conectado a cada sección de cristalización de la primera serie;

25 (c) un primer sistema de eliminación de producto conectado a cada sección de cristalización de la primera serie;

(d) un primer sistema de suministro de vapor que integra las secciones de cristalización en serie;

30 (ii) una segunda serie de secciones de cristalización, que comprende:

(a) una pluralidad de secciones de cristalización, comprendiendo cada sección de cristalización una salida de purga;

(b) un segundo sistema de alimentación de material conectado a cada sección de cristalización de la segunda serie;

35 (c) un segundo sistema de eliminación de producto conectado a cada sección de cristalización de la segunda serie;

(d) un segundo sistema de suministro de vapor que integra las secciones de cristalización en serie;

40 en el que el sistema de alimentación de material alimenta una solución de sulfato de amonio caracterizado por que el primer sistema de suministro de vapor está conectado al segundo sistema de suministro de vapor y el primer sistema de alimentación de material no está conectado al segundo sistema de alimentación de material, en el que el primer sistema de alimentación de material alimenta la primera solución de sulfato de amonio y el segundo sistema de alimentación de material alimenta la segunda solución de sulfato de amonio.

45 Tal como se utiliza en el presente documento, una sección de cristalización comprende todo el equipo necesario para aceptar una solución de sulfato de amonio y descargar cristales de sulfato de amonio. En su forma más simple, esto significa un cristizador y una unidad de separación.

50 Un grupo de secciones de cristalización, en el que las secciones de cristalización están integradas por calor en serie significa que el calor se aplica a la sección de cristalización en un extremo del grupo; a continuación se transfiere el calor, directa o indirectamente, a la siguiente sección de cristalización en el grupo; y así sucesivamente hasta la última sección de cristalización en el grupo. De esta manera, se utiliza una sola fuente de calor externa para calentar todas las secciones de cristalización en el grupo, pero se aplica directamente solo a la primera.

55 Purgar una fracción de la solución de sulfato de amonio significa que una fracción de la solución de sulfato de amonio se descarga de la sección de cristalización. El propósito de la purga es reducir el contenido de impurezas en la solución de sulfato de amonio, reduciendo así también el contenido de impurezas del sulfato de amonio cristalizado.

60 Una solución de sulfato de amonio consiste solo en disolvente, impurezas y sulfato de amonio (puro). La composición de la primera solución acuosa de sulfato de amonio es diferente de la composición de la segunda solución acuosa de sulfato de amonio en al menos uno de concentración de sulfato de amonio y concentración y naturaleza de las impurezas. Las impurezas pueden ser impurezas orgánicas o inorgánicas o ambas. Las composiciones de las impurezas son normalmente diferentes en la primera y segunda alimentación.

65 Los cristales de sulfato de amonio consisten, además de algunos disolventes restantes, solo en impurezas y sulfato

de amonio (puro).

Juntos, el calor integrado en una serie significa que los dos grupos de secciones de cristalización forman una serie. Una serie de secciones de cristalización, en la que las secciones de cristalización están integradas por calor en serie significa que el calor se aplica a la sección de cristalización en un extremo de la serie; a continuación se transfiere el calor, directa o indirectamente, a la siguiente sección de cristalización de la serie; y así sucesivamente hasta la última sección de cristalización de la serie. De esta manera, se utiliza una única fuente de calor externa para calentar todas las secciones de cristalización de la serie, pero se aplica directamente solo a la primera. Las soluciones de sulfato de amonio que contienen una o más impurezas alimentadas a cada grupo de secciones de cristalización se pueden mezclar, pero, preferentemente, siguen siendo independiente. Por consiguiente, preferentemente, no hay purga de un grupo de secciones de cristalización a otro grupo de secciones de cristalización. Opcionalmente, una purga de una sección de cristalización podría alimentarse a otra sección de cristalización.

El primer grupo de secciones de cristalización opera a una temperatura más alta que el segundo grupo de secciones de cristalización. Por lo tanto, el primer grupo se posiciona más temprano en la serie de integración de calor que el segundo grupo.

El aparato de la presente invención comprende secciones de cristalización que están configuradas para ser integradas térmicamente con respecto al vapor. Con esto se entiende que el vapor es la fuente de calor y que la serie de secciones de cristalización comprende la tubería necesaria para que el calor pueda transferirse mediante la entrada de vapor a la primera sección de cristalización de la serie y el calor transferido a lo largo de la serie, como las descritas anteriormente. La temperatura de las secciones de cristalización sucesivas en la serie es, por lo tanto, sucesivamente más baja. Por lo tanto, hay una dirección de temperatura descendente de suministro de vapor, desde la primera sección de cristalización hasta la última sección de cristalización de la serie.

Se prefieren cristales de un tamaño más grande, porque generalmente tienen un mayor valor económico. Normalmente, la mediana del diámetro medio de los cristales producidos es superior a 0,8 mm. Preferentemente, la mediana del diámetro medio de los cristales de sulfato de amonio descargados es de 1,0 mm a 4,0 mm.

La formación de impurezas sólidas visibles se reduce empleando el procedimiento y el aparato de la presente invención. Las impurezas sólidas visibles comprenden impurezas sólidas de color oscuro. Estas son, en particular impurezas sólidas con un elevado, e incluso mayoría, de contenido orgánico. Las impurezas típicas surgen del procedimiento por el cual se produce la solución de sulfato de amonio. La naturaleza de las impurezas es normalmente diferente en las dos alimentaciones diferentes de solución acuosa de sulfato de amonio.

Preferentemente, la solución de sulfato de amonio se produce a partir de un procedimiento para producir ϵ -caprolactama o acrilonitrilo. Por consiguiente, las impurezas presentes son normalmente aquellas producidas habitualmente en tales reacciones y / o ya disponibles en sus materias primas. Una mezcla de impurezas de diferentes fuentes podría requerir tasas de purga de licor madre normalmente altas. Por ejemplo, la mezcla de impurezas de nitrato, típica de la síntesis de oxima de ciclohexanona de sulfato de hidroxilamina; junto con las impurezas que tienen alta demanda química de oxígeno (DQO), típica del reordenamiento de Beckmann de la oxima de ciclohexanona es, especialmente después de eliminar el disolvente, potencialmente explosivo. El procesamiento de dos alimentaciones acuosas de sulfato de amonio evita de manera independiente que se forme dicha mezcla.

Además, este procedimiento permite una purga total reducida de sulfato de amonio que comprende licor madre, dando como resultado la producción de una fracción incrementada de cristales de sulfato de amonio puro.

La integración de calor puede lograrse por cualquier medio adecuado. Por ejemplo, por recompresión de vapor o por evaporación de efecto múltiple (también llamada evaporación en efecto). Preferentemente, las secciones de cristalización se integran por calor mediante evaporación de efecto múltiple. Se pueden utilizar varias fuentes de calor como fuente de energía para la evaporación del disolvente en el primer evaporador de una serie de evaporadores. Preferentemente, el vapor se utiliza como fuente de calor para la evaporación del disolvente en el primer evaporador de una serie de evaporadores. Por consiguiente, preferentemente, las secciones de cristalización se integran térmicamente por medio de vapor. El vapor está fácilmente disponible como fuente de calor en las instalaciones de producción de productos químicos.

Una ventaja particular de la presente invención es que se pueden usar dos o más fuentes de sulfato de amonio que tengan diferentes perfiles de impurezas. Esto permite un procesamiento eficiente del sulfato de amonio producido como subproducto de dos o más procedimientos diferentes. Normalmente, la primera solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas y la segunda solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas se producen cada una como un subproducto durante la producción de otro producto químico. De acuerdo con la presente invención, la primera solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas y la segunda solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas se producen cada una como un subproducto durante la producción de oxima de ciclohexanona, caprolactama o acrilonitrilo.

Normalmente, la primera solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas se produce como

un subproducto durante la producción de oxima de ciclohexanona. Preferentemente, se obtiene como un subproducto durante la producción de oxima de ciclohexanona a través de la oximación de ciclohexanona con sulfato de hidroxilamonio acuoso.

5 Normalmente, la segunda solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas se produce como un subproducto durante la producción de caprolactama. Preferentemente, se produce como un subproducto durante la producción de caprolactama obtenida mediante reordenamiento de Beckmann de oxima de ciclohexanona en aceite, ácido sulfúrico, o SO_3 .

10 Normalmente, la primera solución acuosa de sulfato de amonio que también contiene una o más impurezas y la segunda solución acuosa de sulfato de amonio que también contiene una o más impurezas se producen como subproductos durante la producción de oxima de ciclohexanona obtenida mediante la oximación de ciclohexanona con sulfato de hidroxilamonio acuoso, caprolactama obtenida mediante reordenamiento de Beckmann de la oxima de ciclohexanona en aceite, ácido sulfúrico o SO_3 y / o acrilonitrilo obtenido por amoximación de propeno.

15 En principio, se puede usar cualquier número de secciones de cristalización en un grupo de secciones de cristalización. Sin embargo, normalmente, un grupo de secciones de cristalización comprende de 1 a 4 secciones de cristalización. Preferentemente, comprende 2 o 3 secciones de cristalización. Una serie de secciones de cristalización comprende normalmente de 2 a 8 secciones de cristalización. Preferentemente, la serie de secciones de cristalización comprende de 2 a 5 secciones de cristalización.

Normalmente, la temperatura del vapor que entra en la primera sección de cristalización en la serie de secciones de cristalización es de 80 °C a 160 °C. Preferentemente, es de 100 °C a 140 °C, por ejemplo 120 °C.

25 Normalmente, la temperatura del vapor que sale de la última sección de cristalización en la serie de secciones de cristalización es de 40 °C a 90 °C. Preferentemente, es de 45 °C a 75 °C, más preferentemente, es de 45 °C a 55 °C, por ejemplo 50 °C.

30 Normalmente, el sulfato de amonio se cristaliza a partir de la fase acuosa en condiciones ácidas. Preferentemente, el sulfato de amonio se cristaliza en la fase acuosa a un pH de 2 a 6; más preferentemente de 4 a 5 (según se determina a una temperatura de 25 °C).

35 Normalmente, cada sección de cristalización en la serie de secciones de cristalización tiene una capacidad de producción sustancialmente igual a la de los cristales de sulfato de amonio. Tal como se utiliza en el presente documento, el término capacidad de producción sustancialmente igual a la de los cristales de sulfato de amonio significa que la capacidad de producción normalmente se desvía en menos del 10 % entre las secciones de cristalización. Preferentemente, es inferior al 5 %; más preferentemente inferior al 2 %. La capacidad de producción se mide normalmente como la masa del producto producido en unidad de tiempo. Por ejemplo, en kg por hora, o kilotoneladas por año (kta).

40 Normalmente, una fracción de la solución acuosa de sulfato de amonio que también contiene una o más impurezas se purga de al menos una sección de cristalización en un grupo a al menos otra sección de cristalización en el mismo grupo.

45 La pureza de la mayoría de los cristales producidos por un grupo de secciones de cristalización puede aumentar. Al purgar de una sección de cristalización en el grupo a otra sección de cristalización en el grupo, la concentración media de impurezas en el grupo de secciones de cristalización se puede reducir. Adicionalmente, el sistema de purga se puede disponer de tal manera que la pureza de los cristales de producto de todas las secciones de cristalización en el grupo, excepto una, sea mucho mayor que la de la técnica anterior. Por consiguiente, los cristales producidos pueden procesarse adicionalmente como un producto particularmente puro y un producto menos puro. O los productos se pueden combinar para producir un producto que, de promedio, es más puro que un sistema sin acoplamiento de purga.

55 Normalmente, las secciones de cristalización se integran térmicamente por medio de vapor, y una fracción de solución acuosa de sulfato de amonio que también contiene una o más impurezas se purga de cada sección de cristalización en un grupo a la siguiente sección de cristalización, como se define por la temperatura descendente del suministro de vapor, en el mismo grupo, con la excepción de que la purga de la sección de cristalización final en el grupo se descarga del grupo. De esta manera, se evita la acumulación de impurezas a niveles no deseados en cada una de las secciones de cristalización.

60 Normalmente, cada sección de cristalización comprende un cristizador evaporativo y un equipo de separación sólido-líquido. El cristizador puede ser de cualquier tipo adecuado. Sin embargo, preferentemente, cada sección de cristalización comprende un cristizador de tipo Oslo. Los cristizadores de tipo Oslo son particularmente adecuados para la presente invención debido a que son capaces de producir cristales de mayor mediana del diámetro medio. Eso es en general deseable para los cristales de sulfato de amonio.

65

Equipo de separación sólido-líquido significa cualquier equipo adecuado para separar cristales de sulfato de amonio de una solución que comprende sulfato de amonio. Puede incluir un filtro continuo, una centrífuga, un decantador, una columna de elutriación, un hidrociclón, una pata de sal o una combinación de los mismos. Por ejemplo, puede comprender una pata de sal en combinación con una columna de elutriación y una centrífuga. Normalmente, antes de abandonar la sección de cristalización, los cristales de sulfato de amonio se lavan con agua o con una solución acuosa de sulfato de amonio. Normalmente, después de abandonar la sección de cristalización, los cristales de sulfato de amonio resultantes se descargan a una sección de secado. Los cristales de cada sección de cristalización se pueden combinar antes o después del secado.

En el aparato de la presente invención, el sistema de suministro de vapor incluye una integración de calor del primer sistema de suministro de vapor y el segundo sistema de suministro de vapor. De esta manera, el sistema de suministro de vapor puede ser un sistema de calor único que integra tanto la primera serie de secciones de cristalización como la segunda serie de secciones de cristalización en serie. El sistema de alimentación de material puede alimentar una solución o una suspensión. Según la presente invención, es para una solución de sulfato de amonio. Preferentemente, el primer sistema de eliminación de producto está conectado al segundo sistema de eliminación de producto.

También se describe en el presente documento un aparato adecuado para producir cristales de sulfato de amonio, comprendiendo dicho aparato:

- (a) Una serie de secciones de cristalización, que están configurados para ser integrados térmicamente con respecto al vapor;
- (b) un sistema de suministro de vapor que integra las secciones de cristalización en serie;
- (c) un sistema de alimentación configurado para proporcionar una solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas a la serie de secciones de cristalización;
- (d) un sistema de purga de cada sección de cristalización; y
- (e) un sistema de eliminación de cristales de sulfato de amonio de cada sección de cristalización;

caracterizado por que,

- (i) la serie de secciones de cristalización comprende un primer grupo de secciones de cristalización y un segundo grupo de secciones de cristalización en el que el primer grupo de secciones de cristalización está configurado para recibir vapor a una temperatura más alta que el vapor suministrado al segundo grupo de secciones de cristalización; y
- (ii) el sistema de alimentación comprende una primera alimentación configurada para proporcionar una primera solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas al primer grupo de secciones de cristalización; y una segunda alimentación configurada para proporcionar una segunda solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas al segundo grupo de secciones de cristalización.

El aparato de la presente invención es, normalmente, una planta de cristalización con sulfato de amonio. Normalmente, dicha planta está integrada con una o más plantas químicas. Por ejemplo, una planta para la producción de oxima de caprolactama y / o ciclohexanona y / o acrilonitrilo. La capacidad de la planta de cristalización de sulfato de amonio se selecciona normalmente en función del volumen de solución de sulfato de amonio descargada de las otras plantas químicas. Adicionalmente, el tamaño de la sección de cristalización se selecciona según las condiciones óptimas. Normalmente, la capacidad de producción de los cristales de sulfato de amonio de cada sección de cristalización es de miles de toneladas por año (kilotoneladas por año; kta). Normalmente, la capacidad de producción de los cristales de sulfato de amonio de cada sección de cristalización es de más de 10.000 toneladas por año (10 kta). Preferentemente, es de 10 kta a 200 kta. Más preferentemente, La capacidad de producción de cada sección de cristalización es de 30 kta a 150 kta.

Para una serie de secciones de cristalización, es preferible que las secciones de cristalización sean del mismo tamaño y tipo, debido a menores costes de inversión. La capacidad de producción es importante, porque el vapor usado de un efecto se usa para el siguiente efecto, como se describe en Kristjansson en Geothermics 21 (1992) 765-771. Otra ventaja de tener una capacidad de producción sustancialmente igual es que los equipos se pueden estandarizar. El cristizador y las unidades de separación, por ejemplo centrífugas y filtros, son, preferentemente, respectivamente, cada uno del mismo tipo. Normalmente, cada una de las secciones de cristalización en la serie tiene una capacidad de producción sustancialmente igual a las otras secciones de cristalización en la serie. En otras palabras, cada uno de los cristizadores en la primera serie tiene una capacidad de producción sustancialmente igual a los otros cristizadores en la primera serie y cada uno de los cristizadores en la segunda serie tiene una capacidad de producción sustancialmente igual a los otros cristizadores en la segunda serie.

La presente invención se explicará más completamente con referencia a los siguientes dibujos.

La Figura 1 describe una realización de la técnica anterior, en la que cuatro secciones de cristalización están dispuestas en paralelo en vista de la alimentación de solución de sulfato de amonio. La Figura 2 describe una realización de la presente invención, en la que la línea de alimentación común está adaptada para permitir la

alimentación de soluciones de sulfato de amonio con composiciones diferentes a dos grupos de dos secciones de cristalización. La Figura 3 describe una realización de la presente invención que comprende dos series paralelas, cada una de las cuatro secciones de cristalización, cada serie de calor integrado en efecto. Dos soluciones de sulfato de amonio de alimentación se alimentan a cuatro grupos de secciones de cristalización en las dos series.

5 La Figura 1 describe una realización de la técnica anterior. Cuatro secciones de cristalización, (1), (2), (3), (4), comprendiendo cada uno un cristizador de igual tamaño se disponen en paralelo con respecto a la alimentación de solución de sulfato de amonio. Una solución de sulfato de amonio pasa a través de la línea de alimentación (5) a cada sección de cristalización, donde se produce la cristalización para formar una suspensión de cristales de sulfato de amonio en una solución de sulfato de amonio. La solución de sulfato de amonio que pasa a través de la línea de alimentación (5) puede provenir de una sola fuente o puede haberse obtenido mezclando dos o más soluciones de sulfato de amonio que se originan de diferentes fuentes.

15 Se alimenta vapor a la sección de cristalización (1), a través de la línea (6), donde se utiliza para evaporar el disolvente de la solución de sulfato de amonio, ayudando así a la cristalización. El vapor no contacta directamente con la solución de sulfato de amonio, pero transfiere calor indirectamente a través de una unidad de intercambio de calor. Una corriente de vapor que comprende un disolvente se forma en la sección de cristalización (1) y se descarga a través de la línea (7) a la sección de cristalización (2), donde se utiliza para evaporar el disolvente, análogo al procedimiento en la sección de cristalización (1). La corriente de vapor que comprende el disolvente formada en la sección de cristalización (2) se descarga a través de la línea (8) a la sección de cristalización (3) donde se utiliza para evaporar el disolvente de manera análoga al procedimiento en la sección de cristalización (1). La corriente de vapor que comprende el disolvente formada en la sección de cristalización (3) se descarga a través de la línea (9) a la sección de cristalización (4), donde se utiliza para evaporar el disolvente de forma análoga al procedimiento en la sección de cristalización (1). La corriente de vapor que comprende el disolvente formada en la sección de cristalización (4) se descarga a través de la línea (10). Los cristales de sulfato de amonio se descargan de la sección de cristalización (1) a través de la línea (11) para su posterior procesamiento. Una fracción de solución de sulfato de amonio que comprende impurezas se purga a través de la línea (12). Los cristales de sulfato de amonio se descargan de la sección de cristalización (2) a través de la línea (13) para su posterior procesamiento. Una fracción de solución de sulfato de amonio que comprende impurezas se purga a través de la línea (14). Los cristales de sulfato de amonio se descargan de la sección de cristalización (3) a través de la línea (15) para su posterior procesamiento. Una fracción de solución de sulfato de amonio que comprende impurezas se purga a través de la línea (16). Los cristales de sulfato de amonio se descargan de la sección de cristalización (4) a través de la línea (17) para su posterior procesamiento. Una fracción de solución de sulfato de amonio que comprende impurezas se purga a través de la línea (18). Opcionalmente, los cristales de sulfato de amonio de las líneas (11), (13), (15) y (17) se combinan, ya sea antes o después de cualquier etapa de procesamiento adicional. Las soluciones de sulfato de amonio purgadas a través de líneas (12), (14), (16) y (18) se tratan como residuos y se someten a un procesamiento adicional. Opcionalmente, estas soluciones purgadas de sulfato de amonio se alimentan a otra sección de cristalización. Opcionalmente, estas soluciones de sulfato de amonio se combinan.

40 La Figura 2 describe una realización de la presente invención. El sistema es esencialmente el mismo que el de la figura 1. Específicamente, las secciones de cristalización (1), (2), (3) y (4); el sistema de vapor (6), (7), (8), (9), (10); las cuatro líneas a través de las cuales se descargan cristales de sulfato de amonio de las secciones de cristalización (11), (13), (15), (17); y líneas de purga (12), (14), (16) y (18) son idénticos a los de la figura 1.

45 Las alimentaciones de soluciones de sulfato de amonio a las secciones de cristalización (1), (2), (3) y (4) están adaptadas. En lugar de suministrar una solución acuosa común de sulfato de amonio a cada una de las secciones de cristalización (1), (2), (3) y (4), una primera solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas se alimenta a través de la línea (5a) a un primer grupo de secciones de cristalización, que comprende (1) y (2); y una segunda solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas se alimenta a través de la línea (5b) a un segundo grupo de secciones de cristalización, que comprende (3) y (4).

50 La Figura 3 describe una realización de la presente invención. El sistema es similar al de la figura 2 excepto que comprende dos series paralelas de cuatro cristalizadores, estando cada serie integrada por calor. Específicamente, las secciones de cristalización (1), (2), (3) y (4); el sistema de vapor (6), (7), (8), (9), (10); las cuatro líneas a través de las cuales se descargan cristales de sulfato de amonio de estas secciones de cristalización (11), (13), (15), (17); y líneas de purga (12), (14), (16) y (18) son idénticos a los de la figura 2. Una serie paralela de secciones de cristalización, (1a), (2a), (3a) y (4a); sistema de vapor (6a), (7a), (8a), (9a), (10a); líneas a través de las cuales se descargan cristales de sulfato de amonio de estas secciones de cristalización (11a), (13a), (15a), (17a); y líneas de purga (12a), (14a), (16a) y (18a) son análogos a la primera serie de secciones de cristalización descritas con referencia a la figura 2. Estos corresponden a los componentes numerados de la figura 2 sin la "a".

60 Se adaptan las alimentaciones de soluciones acuosas de sulfato de amonio a las secciones de cristalización. A las secciones de cristalización (1), (2), (1a), (2a) y (3a), una primera solución acuosa de sulfato de amonio se alimenta a través de la línea (5e). A las secciones de cristalización (3), (4) y (4a) una segunda solución acuosa de sulfato de amonio se alimenta a través de la línea (5f). A cada sección de cristalización se alimenta aproximadamente una cantidad similar de solución de sulfato de amonio. Por consiguiente, las secciones de cristalización (1) y (2) forman

un primer grupo; las secciones de cristalización (3) y (4) forman un segundo grupo; las secciones de cristalización (1a), (2a) y (3a) forman un tercer grupo; y la sección de cristalización (4a) forma un cuarto grupo.

La invención se ilustra pero no pretende limitarse a los siguientes ejemplos.

5

EJEMPLO 1.

10 En una planta comercial de caprolactama, la oxima de ciclohexanona se produjo de acuerdo con la ruta de Raschig a partir de la ciclohexanona producida por hidrogenación de fenol. La oxima de ciclohexanona se convirtió en caprolactama en un procedimiento de reordenamiento de Beckmann en varias etapas con aceite. La caprolactama obtenida se recuperó después de la neutralización con amoníaco acuoso. En cada uno de la etapa de formación de oxima de ciclohexanona y etapa de formación de caprolactama, se usó amoníaco acuoso para la neutralización. Como resultado, se obtuvo una solución acuosa de sulfato de amonio como subproducto en cada etapa.

15 La composición de la solución acuosa de sulfato de amonio obtenida en la etapa de formación de la oxima de ciclohexanona fue:

sulfato de amonio	aproximadamente 43,5 % peso
Agua	aproximadamente 54,4 % peso
H ₂ SO ₄ libre	< 0,1 % peso
DQO	aproximadamente 120 ppm
Nitrato de amonio	aproximadamente 2,1 % peso

La composición de la solución acuosa de sulfato de amonio obtenida en la etapa de formación de caprolactama fue:

20

sulfato de amonio	aproximadamente 44 % peso
Agua	aproximadamente 56 % peso
H ₂ SO ₄ libre	< 0,1 % peso
DQO	1200 ppm
Nitrato de amonio	< 0,01 % peso

contenido DQO (demanda química de oxígeno), que es una medida para la concentración de impurezas orgánicas, se refiere a los valores determinados según la norma ASTM D 1252-95 (procedimiento de dicromato).

25 La relación volumen:volumen de la solución acuosa de sulfato de amonio obtenida en la etapa de formación de oxima de ciclohexanona a la solución acuosa de sulfato de amonio obtenida en la etapa de formación de caprolactama fue de aproximadamente 5:3.

30 Por adición de amoníaco acuoso (aproximadamente 25 % en peso), el valor de pH de ambas soluciones de sulfato de amonio se aumentó a aproximadamente 5 (según lo determinado a una temperatura de 25 °C).

Las soluciones resultantes se alimentaron a dos líneas de cada cuatro secciones de cristalización, en un sistema representado en la figura 3.

35 A las secciones de cristalización (1), (2), (1a), (2a) y (3a) la solución acuosa de sulfato de amonio con pH ajustado obtenida en la etapa de formación de oxima de ciclohexanona se alimentó a través de la línea (5e). A las secciones de cristalización (3), (4) y (4a) la solución acuosa de sulfato de amonio con pH ajustado obtenida en la etapa de formación de caprolactama se alimentó a través de la línea (5f). A cada sección de cristalización se suministró aproximadamente una cantidad similar de solución de sulfato de amonio.

40

Los cristalizadores en las secciones de cristalización (1) y (1a) se hicieron funcionar a una temperatura de aproximadamente 115 °C. Los cristalizadores en las secciones de cristalización (2) y (2a) se hicieron funcionar a una temperatura de aproximadamente 90 °C. Los cristalizadores en las secciones de cristalización (3) y (3a) se hicieron funcionar a una temperatura de aproximadamente 70 °C. Y los de las secciones (4) y (4a) se hicieron funcionar a una temperatura de aproximadamente 50 °C. Todos los cristalizadores fueron del tipo de cristizador de Oslo.

45

La cantidad de vapor fresco que se alimentó a través de las líneas (6) y (6a) a las secciones de cristalización (1) y (1a) fue en cada caso aproximadamente 10 ton / h.

50 Al purgar la solución acuosa de sulfato de amonio, los niveles de DQO en las secciones de cristalización (4), (3a) y (4a) se mantuvieron a niveles de aproximadamente 40, 30 y 40 gramos por kg de solución clara, respectivamente. Al purgar la solución acuosa de sulfato de amonio, los niveles de nitrato de amonio en solución clara en las secciones de cristalización (1), (2), (1a), (2a) y (3a) se mantuvieron a niveles de aproximadamente 35 % en peso. De cada sección de cristalización, La solución de sulfato de amonio que contenía cristales de sulfato de amonio se descargó y se alimentó a una centrífuga en la que los cristales se separaron del licor madre y se lavaron con algo de agua. Luego se secaron los cristales lavados obtenidos.

55

El color de los cristales de sulfato de amonio resultantes era blanco y no se observaron partículas de color negro entre los cristales de sal.

5 La capacidad de producción de cristales de sulfato de amonio de cada sección de cristalización fue de aproximadamente 60 kta.

10 Este ejemplo muestra que al alimentar una solución acuosa de sulfato de amonio obtenida en la etapa de formación de oxima de ciclohexanona a las secciones de cristalización que funcionan a temperaturas más altas y al alimentar una solución acuosa de sulfato de amonio obtenida en la etapa de formación de caprolactama, es posible producir cristales de sulfato de amonio que No están contaminados con partículas de color negro.

15 La cantidad combinada de vapor fresco que se alimentó a través de las líneas (6) y (6a) a las secciones de cristalización (1) y (1a) fue de aproximadamente 20 ton / h, En caso de que ambas soluciones acuosas de sulfato de amonio se hubieran alimentado a 8 secciones de cristalización sin integración con calor, el consumo total de vapor fresco habría sido para cada sección aproximadamente 10 ton / h. Por tanto, este ejemplo muestra además que el consumo de vapor (energía) puede reducirse significativamente; en teoría en un 75 %.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

20 En una planta comercial de caprolactama, la oxima de ciclohexanona se produjo de acuerdo con la ruta de Raschig a partir de la ciclohexanona producida por hidrogenación de fenol. La oxima de ciclohexanona se convirtió en caprolactama en un procedimiento de reordenamiento de Beckmann en varias etapas con aceite. La caprolactama obtenida se recuperó después de la neutralización con amoníaco acuoso. En cada una de las etapas de formación de oxima de ciclohexanona y en la etapa de formación de caprolactama, se utilizó amoniaco acuoso para la neutralización y, como resultado, se obtuvo una solución acuosa de sulfato de amonio como producto secundario.

30 La relación volumen:volumen de la cantidad de solución acuosa de sulfato de amonio obtenida en la etapa de formación de oxima de ciclohexanona a la cantidad de solución acuosa de sulfato de amonio obtenida en la etapa de formación de caprolactama fue aproximadamente 5:3. Estas dos soluciones acuosas de sulfato de amonio se mezclaron.

La composición de las soluciones de sulfato de amonio acuoso combinado fue:

sulfato de amonio	aproximadamente 43,7 % peso
Agua	aproximadamente 55 % peso
H ₂ SO ₄ libre	< 0,1 % peso
DQO	aproximadamente 525 ppm
Nitrato de amonio	aproximadamente 1,3 % peso

35 Por adición de amoníaco acuoso (aproximadamente 25 % en peso), el valor de pH de las soluciones de sulfato de amonio combinadas se aumentó a aproximadamente 5 (según lo determinado a una temperatura de 25 °C).

40 La solución de sulfato de amonio acuoso con el pH ajustado obtenido se alimentó a las cuatro secciones de cristalización de una configuración experimental como se describe en la Figura 1. A cada sección de cristalización se suministró aproximadamente una cantidad similar de solución de sulfato de amonio.

Las temperaturas de los cristalizadores en las secciones de cristalización (1), (2), (3) y (4) fueron aproximadamente 115 °C, 90 °C, 70 °C y 50 °C, respectivamente.

45 Para obtener el mismo rendimiento global de cristales de sulfato de amonio que en el Ejemplo 1, las relaciones de flujo de purga sobre la alimentación para cada cristizador se tomaron iguales a las del Ejemplo 1. Específicamente, la relación de flujo de purga sobre la alimentación de la sección de cristalización (1) se tomó igual al promedio de las relaciones de flujo de purga sobre la alimentación de las secciones de cristalización (1) y (1a) en el Ejemplo 1; la relación de flujo de purga sobre la alimentación de la sección de cristalización (2) se tomó igual al promedio de las relaciones de flujo de purga sobre la alimentación de las secciones de cristalización (2) y (2a) en el Ejemplo 1; la relación de flujo de purga sobre la alimentación de la sección de cristalización (3) se tomó igual al promedio de las relaciones de flujo de purga sobre la alimentación de las secciones de cristalización (3) y (3a) en el Ejemplo 1; y la relación del flujo de purga sobre la alimentación de la sección de cristalización (4) se tomó igual al promedio de las relaciones del flujo de purga sobre la alimentación de las secciones de cristalización (4) y (4a) en el Ejemplo 1.

55 De todos los cristalizadores, los flujos que contenían cristales de sulfato de amonio se descargaron y, mediante centrifugación, los cristales se separaron del licor madre y se lavaron con agua. Luego se secaron los cristales lavados obtenidos.

60 El color de los cristales de sulfato de amonio resultantes obtenidos de las secciones de cristalización (1) y (2) era marrón y se podían observar partículas de color negro entre los cristales de sal. En los cristales de sulfato de amonio

obtenidos de las secciones de cristalización (3) y (4) no se observaron partículas de color negro.

Este ejemplo muestra que al alimentar una mezcla de la solución acuosa de sulfato de amonio obtenida en la etapa de formación de oxima de ciclohexanona y la solución acuosa de sulfato de amonio obtenida en la etapa de formación de caprolactama, es posible producir cristales de sulfato de amonio con el mismo rendimiento global de cristales de sulfato de amonio por tonelada de cristales de sulfato de amonio producidos debido a la operación de los cristalizadores con la misma purga a las velocidades de alimentación que el Ejemplo 1. Está claro que después de implementar esta integración de calor, se puede obtener el mismo bajo consumo total de vapor de calentamiento por tonelada de cristales de sulfato de amonio producidos que en el Ejemplo 1.

Sin embargo, debido a la mala calidad de los cristales de sulfato de amonio producidos en las secciones de cristalización (1) y (2) la calidad promedio de todos los cristales de sulfato de amonio producidos en el Ejemplo comparativo 1 es mucho peor que la calidad promedio de todos los cristales de sulfato de amonio producidos en el Ejemplo 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 2

En este Ejemplo comparativo 2, se utilizó la misma mezcla de dos soluciones acuosas de sulfato de amonio que en el Ejemplo comparativo 1. Por adición de amoníaco acuoso (aproximadamente 25 % en peso), el valor de pH de las soluciones de sulfato de amonio combinadas se aumentó a aproximadamente 5 (según lo determinado a una temperatura de 25 °C).

La solución de sulfato de amonio acuoso a pH ajustado obtenida se alimentó a las secciones de cristalización (3) y (4) de una configuración experimental como se describe en la figura 1. Las secciones de cristalización (1) y (2) de la configuración experimental como se describe en la figura 1 no estaban en funcionamiento. Se alimentó vapor fresco a la sección de cristalización (3) a través de la línea (8). Las temperaturas de los cristalizadores en las secciones (3) y (4) se tomaron iguales a las del Ejemplo comparativo 1: aproximadamente 70 °C y 50 °C, respectivamente.

La relación de flujo de purga sobre la alimentación de la sección de cristalización (3) se tomó igual a la relación de flujo de purga sobre la alimentación de la sección de cristalización (3) en el Ejemplo comparativo 1; y la relación del flujo de purga sobre la alimentación de la sección de cristalización (4) se tomó igual a la relación del flujo de purga sobre la alimentación de la sección de cristalización (4) en el Ejemplo comparativo 1.

De todos los cristalizadores se descargó una solución de sulfato de amonio que contenía cristales de sulfato de amonio y, mediante centrifugación, los cristales se separaron del licor madre y se lavaron con agua. Luego se secaron los cristales lavados obtenidos.

Los cristales de sulfato de amonio resultantes obtenidos de las secciones de cristalización (3) y (4) eran de color blanco y no se observaron partículas de color negro.

Este ejemplo muestra que al alimentar una mezcla de la solución acuosa de sulfato de amonio obtenida en la etapa de formación de oxima de ciclohexanona y la solución acuosa de sulfato de amonio obtenida en la etapa de formación de caprolactama, es posible producir cristales de sulfato de amonio de buena calidad (de color blanco y sin partículas negras).

Sin embargo, el funcionamiento de los cristalizadores evaporativos con calor integrado en una serie de solo dos en lugar de cuatro resulta en un consumo general de vapor de calentamiento por tonelada de cristales de sulfato de amonio producidos que es casi el doble del consumo total de vapor de calentamiento por tonelada de cristales de sulfato de amonio producidos producido en el Ejemplo 1.

EJEMPLO COMPARATIVO 3

En una planta comercial de caprolactama, la caprolactama se produce a partir de la oxima de ciclohexanona a través de un procedimiento de reordenamiento de Beckmann de 3 etapas en aceite. La caprolactama obtenida se recuperó después de la neutralización de la mezcla de reacción con amoníaco acuoso. La solución acuosa resultante de sulfato que contiene amonio se extrajo con benceno para recuperar la caprolactama. Después de la extracción, la solución que contenía sulfato de amonio acuoso resultante se envió a la sección de cristalización. En este caso, el valor de pH de la solución de sulfato que contenía amonio acuoso extraído que tenía una temperatura de aproximadamente 60 °C se ajustó añadiendo amoníaco acuoso a un valor de aproximadamente 5 (según lo determinado a una temperatura de 25 °C). La solución resultante se alimentó a un cristizador tipo Oslo que se hizo funcionar a una temperatura de aproximadamente 115 °C. La capacidad anual de este cristizador de Oslo era de aproximadamente 75 kton de cristales de sulfato de amonio. Al purgar la solución de sulfato de amonio, el nivel de DQO en el cristizador se mantuvo a un nivel de aproximadamente 15 gramos por kg de solución transparente. La solución de sulfato de amonio que contenía cristales de sulfato de amonio se descargó de este cristizador y se alimentó a una centrífuga en la que los cristales se separaron del licor madre y se lavaron con agua. Luego se secaron los cristales lavados obtenidos.

ES 2 733 908 T3

El color de los cristales de sulfato de amonio resultantes era pardusco y se observaron partículas de color negro que tenían una forma irregular y de tamaños de hasta unos pocos milímetros entre los cristales de sal.

5 Se seleccionaron cuatro de estas partículas de color negro y se analizaron a mano. Los resultados de estos análisis se muestran en la siguiente tabla:

Componente	Partícula 1	Partícula 2	Partícula 3	Partícula 4
Agua	12,3 % peso	30,4 % peso	1,4 % peso	5,8 % peso
Amoníaco	14,5 % peso	6,0 % peso	9,7 % peso	11,0 % peso
Sulfato	35,0 % peso	8,6 % peso	17,6 % peso	21,2 % peso
Caprolactama	0,16 % peso	0,14 % peso	0,16 % peso	0,5 % peso
ácido ϵ -aminocaproico	0,28 % peso	0,22 % peso	0,43 % peso	0,43 % peso
Octahidrofenzina disulfonatada	9,9 % peso	15,4 % peso	19,8 % peso	20,2 % peso
Otros	Resto	Resto	Resto	Resto
Residuo soluble no acuoso	3,2 % peso	4,4 % peso	6,9 % peso	7,6 % peso

10 Este ejemplo comparativo 3 muestra que impurezas sólidas visibles indeseadas están presentes cuando se forma una alimentación de sulfato de amonio como subproducto en el reordenamiento de Beckmann de oxima de ciclohexanona para formar caprolactama, cuando se cristaliza a una temperatura de 115 °C. Adicionalmente, que estas impurezas sólidas visibles no deseadas tienen un alto contenido orgánico.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento en continuo para producir cristales de sulfato de amonio, en el que dicho procedimiento comprende:
- 5 (a) alimentar a un primer grupo de secciones de cristalización, secciones de cristalización que están integradas térmicamente en serie, una primera solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas;
- (b) alimentar a un segundo grupo de secciones de cristalización, secciones de cristalización que están integradas térmicamente en serie, una segunda solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas;
- 10 (c) cristalizar cristales de sulfato de amonio en cada sección de cristalización respectivamente de cada una de dichas soluciones de sulfato de amonio que contienen una o más impurezas;
- (d) purgar una fracción de la solución de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas de cada una de dichas secciones de cristalización; y
- 15 (e) descargar cristales de sulfato de amonio de cada sección de cristalización, **caracterizado por que:**
- (i) tanto el primer grupo de secciones de cristalización como el segundo grupo de secciones de cristalización se integran conjuntamente por calor en una serie de secciones de cristalización; en donde el primer grupo de secciones de cristalización funciona a una temperatura más alta que el segundo grupo de secciones de cristalización;
- 20 (ii) la composición de la primera solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas es diferente a la composición de la segunda solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas; y
- (iii) la primera solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas y la segunda solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas se producen cada una independientemente como un subproducto durante la producción de oxima de ciclohexanona, caprolactama o acrilonitrilo.
- 25
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las secciones de cristalización se integran por calor mediante vapor.
- 30
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la temperatura del vapor que entra en la primera sección de cristalización de la serie de secciones de cristalización es de 80 °C a 160 °C.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 o la reivindicación 3, en el que la temperatura del vapor que sale de la última sección de cristalización de la serie de secciones de cristalización es de 45 °C a 75 °C.
- 35
5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la primera solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas se produce como un subproducto durante la producción de oxima de ciclohexanona por oximación de ciclohexanona con sulfato de hidroxilamonio acuoso.
- 40
6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la segunda solución acuosa de sulfato de amonio que contiene una o más impurezas se produce como un subproducto durante la producción de caprolactama obtenida por el reordenamiento de Beckmann de oxima de ciclohexanona en cualquiera de aceite, ácido sulfúrico o SO₃.
- 45
7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la serie de secciones de cristalización comprende de 2 a 5 secciones de cristalización.
8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que cada sección de cristalización de la serie de secciones de cristalización tiene sustancialmente la misma capacidad de producción de cristales de sulfato de amonio.
- 50
9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que una fracción de solución acuosa de sulfato de amonio que también contiene una o más impurezas se purga de al menos una sección de cristalización de un grupo a al menos otra sección de cristalización en el mismo grupo.
- 55
10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que las secciones de cristalización se integran por calor mediante vapor, y una fracción de solución acuosa de sulfato de amonio que también contiene una o más impurezas se purga de cada sección de cristalización de un grupo a la siguiente sección de cristalización, como se define por la temperatura descendente del suministro de vapor, en el mismo grupo, con la excepción de que la purga de la sección de cristalización final en el grupo se descarga del grupo.
- 60
11. Un aparato adecuado para producir cristales de sulfato de amonio de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1, comprendiendo dicho aparato:
- 65 (i) una primera serie de secciones de cristalización, que comprende:

- (a) una pluralidad de secciones de cristalización, comprendiendo cada sección de cristalización una salida de purga;
- (b) un primer sistema de alimentación de material conectado a cada sección de cristalización de la primera serie;
- 5 (c) un primer sistema de eliminación de producto conectado a cada sección de cristalización de la primera serie;
- (d) un primer sistema de suministro de vapor que integra las secciones de cristalización en serie;
- (ii) una segunda serie de secciones de cristalización, que comprende:
- 10 (a) una pluralidad de secciones de cristalización, comprendiendo cada sección de cristalización una salida de purga;
- (b) un segundo sistema de alimentación de material conectado a cada sección de cristalización de la segunda serie;
- 15 (c) un segundo sistema de eliminación de producto conectado a cada sección de cristalización de la segunda serie;
- (d) un segundo sistema de suministro de vapor que integra las secciones de cristalización en serie;
- 20 en donde el sistema de alimentación de material alimenta una solución de sulfato de amonio **caracterizado por que** el primer sistema de suministro de vapor está conectado al segundo sistema de suministro de vapor y el primer sistema de alimentación de material no está conectado al segundo sistema de alimentación de material, en donde el primer sistema de alimentación de material alimenta la primera solución de sulfato de amonio y el segundo sistema de alimentación de material alimenta la segunda solución de sulfato de amonio.
- 25 12. Aparato de acuerdo con la reivindicación 11, en el que cada uno de los cristalizadores de la primera serie tiene una capacidad de producción sustancialmente igual a los otros cristalizadores de la primera serie, y cada uno de los cristalizadores de la segunda serie tiene una capacidad de producción sustancialmente igual a los otros cristalizadores de la segunda serie.
- 30 13. Aparato de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que la capacidad de producción de cristales de sulfato de amonio de cada sección de cristalización es de al menos 10.000 toneladas por año.

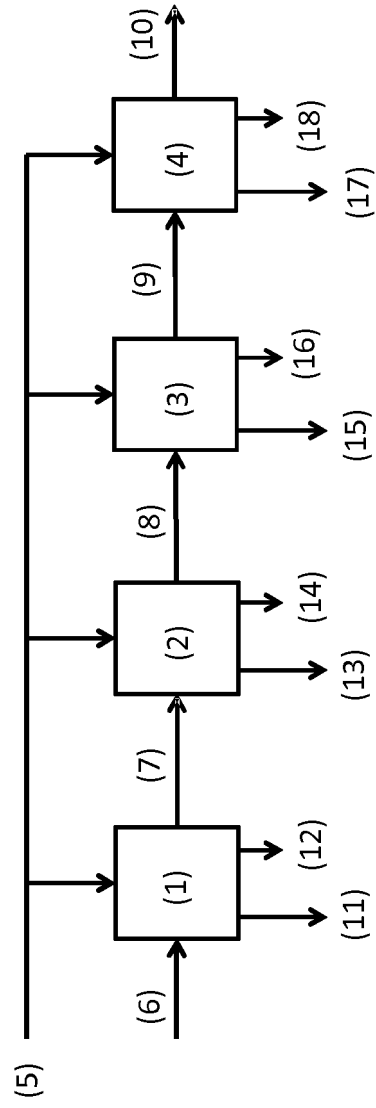


FIG. 1

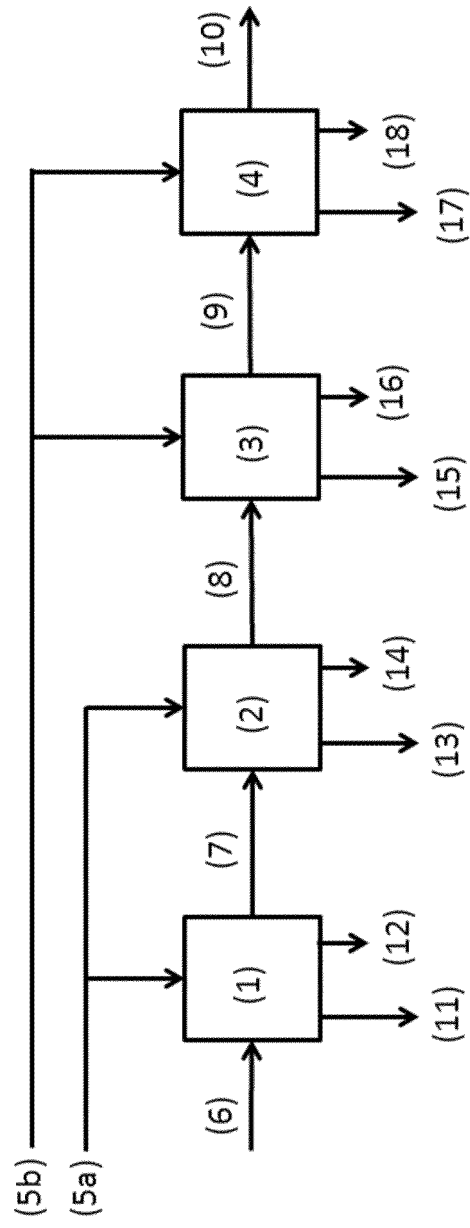


FIG. 2

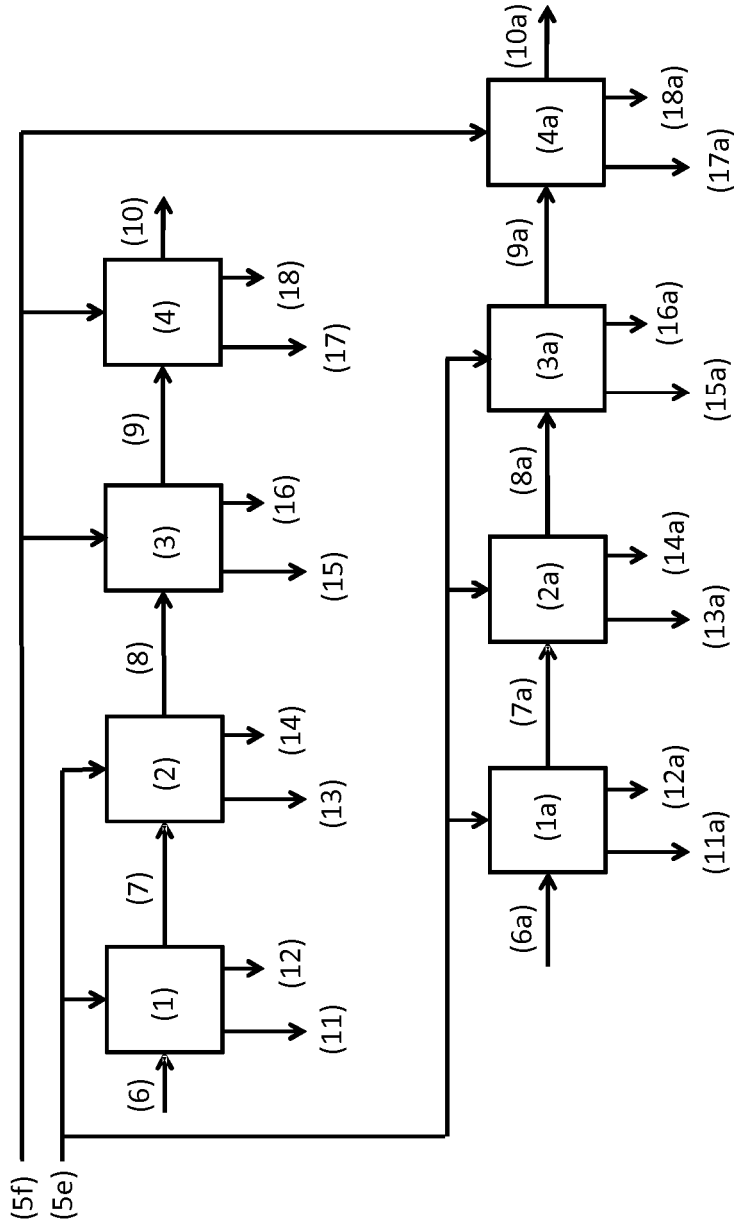


FIG. 3.