



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522276 B

(45) 授权公告日 2013.08.14

(21) 申请号 200780036421.8

(22) 申请日 2007.07.19

(30) 优先权数据

06015759.1 2006.07.28 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.03.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/006429 2007.07.19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/012026 EN 2008.01.31

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 格特·艾克勒卡普

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限公司 11258

代理人 李剑 南霆

(51) Int. Cl.

B01D 9/00(2006.01)

(56) 对比文件

US 3758565 A, 1973.09.11, 说明书附图以及说明书第 1-5 栏.

CN 1031561 C, 1996.04.17, 说明书第 12 页第 5 段、实施例、表 1 及图 1.

US 3383180 A, 1968.05.14, 说明书第 4 栏及图 1.

WO 93/19826 A1, 1993.10.14, 说明书第 6-7 页及图 1.

US 2006/0031997 A1, 2006.02.16, 说明书第 0080 段.

US 4263010 A, 1981.04.21, 图 1.

WO 01/91874 A1, 2001.12.06, 说明书第 10-11 页及图 1.

审查员 王晓龙

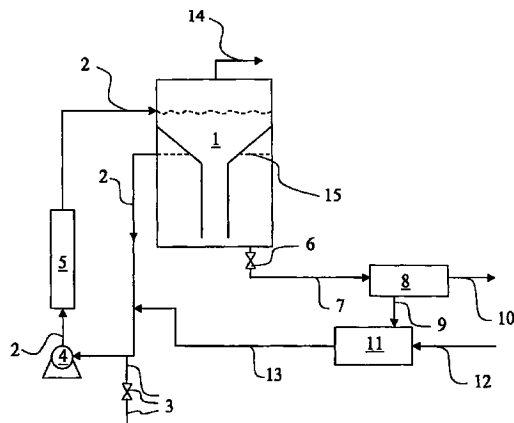
权利要求书13页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

大晶体产品的连续生产方法

(57) 摘要

本发明涉及一种在流化床结晶器中制备结晶产品的大晶体产品的连续方法,所述流化床结晶器包括结晶容器和用于机械冲击晶体的装置,并且还包括连接到所述结晶容器的:(i) 进料管线;(ii) 外部循环回路,包括用于确定所述外部循环回路中的浆液性质的装置以及热交换器;和(iii) 产品取出管线,其中,对于任何具体的结晶产品,在选定的在所述外部循环回路中的任何流率下,通过所述用于确定浆液性质的装置,将所述热交换器之前的外部循环回路中的浆液中的结晶产品的晶体的重量百分比,即 ECCWPC,控制在预定的窄范围内,所述窄范围具有相差不超过至多 25wt% 的最大值和最小值,所述窄范围落在 1-50wt% 的范围内。优选地,结晶产品是硫酸铵,并且 ECCWPC 被控制在 3-20wt%, 优选 5-15wt%, 更优选 8-12wt%。所得产品可通过筛分进一步按大小分级。



CN 101522276 B

1. 在流化床结晶器中制备硫酸铵的大晶体产品的连续方法,所述流化床结晶器包括结晶容器和用于机械冲击晶体的装置,并且还包括连接到所述结晶容器的:(i) 进料管线;(ii) 外部循环回路,其包括用于确定所述外部循环回路中的浆液性质的装置以及热交换器;和(iii) 产品取出管线,

所述方法的特征在于:在所述外部循环回路中选定的任何流率下,通过所述用于确定浆液性质的装置,将所述热交换器之前的外部循环回路中的浆液中的硫酸铵的晶体的重量百分比,即 ECCWPC,控制在规定的预定窄范围内,所述窄范围具有相差不超过 25wt% 的最大值和最小值,并且所述窄范围落在 1-50wt% 的范围内。

2. 如权利要求 1 的方法,其中,ECCWPC 被控制在 3-20wt% 的范围内。

3. 如权利要求 2 的方法,其中,ECCWPC 被控制在 5-15wt% 的范围内。

4. 如权利要求 2 的方法,其中,ECCWPC 被控制在 8-12wt% 的范围内。

5. 如权利要求 1 的方法,其中,所述结晶容器包括晶体床层,并且 ECCWPC 的控制是通过调节所述晶体床层的高度来实现的。

6. 如权利要求 2 的方法,其中,所述结晶容器包括晶体床层,并且 ECCWPC 的控制是通过调节所述晶体床层的高度来实现的。

7. 如权利要求 3 的方法,其中,所述结晶容器包括晶体床层,并且 ECCWPC 的控制是通过调节所述晶体床层的高度来实现的。

8. 如权利要求 4 的方法,其中,所述结晶容器包括晶体床层,并且 ECCWPC 的控制是通过调节所述晶体床层的高度来实现的。

9. 如权利要求 5 的方法,其中,调节所述结晶容器中的所述晶体床层的高度是通过调节从所述产品取出管线取出的产品的量来实现的。

10. 如权利要求 6 的方法,其中,调节所述结晶容器中的所述晶体床层的高度是通过调节从所述产品取出管线取出的产品的量来实现的。

11. 如权利要求 7 的方法,其中,调节所述结晶容器中的所述晶体床层的高度是通过调节从所述产品取出管线取出的产品的量来实现的。

12. 如权利要求 8 的方法,其中,调节所述结晶容器中的所述晶体床层的高度是通过调节从所述产品取出管线取出的产品的量来实现的。

13. 如权利要求 1-12 中任一项的方法,其中,所述外部循环回路的进口位于所述结晶容器中的所述晶体床层的上部的水平位置,并且 ECCWPC 的控制是通过根据对所述外部循环回路中的浆液的性质的测量结果调节所述晶体床层的高度来实现的。

14. 如权利要求 13 的方法,其中,所述外部循环回路的进口位于所述结晶容器中的所述晶体床层的顶部的水平位置。

15. 如权利要求 1-12 中任一项的方法,其中,所述用于机械冲击晶体的装置包括设置在所述外部循环回路中的选自旋浆泵或离心泵的循环泵和设置在所述结晶容器中的搅拌器,并且所述外部循环回路中的较大晶体的至少部分在所述外部循环回路中被破碎,从而形成新的种晶。

16. 如权利要求 13 的方法,其中,所述用于机械冲击晶体的装置包括设置在所述外部循环回路中的选自旋浆泵或离心泵的循环泵和设置在所述结晶容器中的搅拌器,并且所述外部循环回路中的较大晶体的至少部分在所述外部循环回路中被破碎,从而形成新的种

晶。

17. 如权利要求 14 的方法,其中,所述用于机械冲击晶体的装置包括设置在所述外部循环回路中的选自旋桨泵或离心泵的循环泵和设置在所述结晶容器中的搅拌器,并且所述外部循环回路中的较大晶体的至少部分在所述外部循环回路中被破碎,从而形成新的种晶。

18. 如权利要求 15 的方法,其中,调节所述泵的转速以使新种晶达到预定比例。

19. 如权利要求 16 的方法,其中,调节所述泵的转速以使新种晶达到预定比例。

20. 如权利要求 17 的方法,其中,调节所述泵的转速以使新种晶达到预定比例。

21. 如权利要求 1-12 中任一项的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 0.5mm。

22. 如权利要求 13 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 0.5mm。

23. 如权利要求 14 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 0.5mm。

24. 如权利要求 15 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 0.5mm。

25. 如权利要求 16 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 0.5mm。

26. 如权利要求 17 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 0.5mm。

27. 如权利要求 18 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 0.5mm。

28. 如权利要求 19 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 0.5mm。

29. 如权利要求 20 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 0.5mm。

30. 如权利要求 21 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

31. 如权利要求 22 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

32. 如权利要求 23 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

33. 如权利要求 24 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

34. 如权利要求 25 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

35. 如权利要求 26 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

36. 如权利要求 27 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于

1. 5mm。

37. 如权利要求 28 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

38. 如权利要求 29 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

39. 如权利要求 1-12 中任一项的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

40. 如权利要求 13 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

41. 如权利要求 14 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

42. 如权利要求 15 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

43. 如权利要求 16 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

44. 如权利要求 17 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

45. 如权利要求 18 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

46. 如权利要求 19 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

47. 如权利要求 20 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 1.5mm。

48. 如权利要求 39 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2mm。

49. 如权利要求 40 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2mm。

50. 如权利要求 41 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2mm。

51. 如权利要求 42 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2mm。

52. 如权利要求 43 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2mm。

53. 如权利要求 44 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2mm。

54. 如权利要求 45 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2mm。

55. 如权利要求 46 的方法,其中,从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2mm。

1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

76. 如权利要求 31 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

77. 如权利要求 32 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

78. 如权利要求 33 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

79. 如权利要求 34 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

80. 如权利要求 35 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

81. 如权利要求 36 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

82. 如权利要求 37 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

83. 如权利要求 38 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

84. 如权利要求 48 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

85. 如权利要求 49 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

86. 如权利要求 50 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

87. 如权利要求 51 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

88. 如权利要求 52 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

89. 如权利要求 53 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

90. 如权利要求 54 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

91. 如权利要求 55 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

92. 如权利要求 56 的方法,其中,所述外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm,并且从所述产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

93. 如权利要求 1-12 中任一项的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

94. 如权利要求 13 的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

95. 如权利要求 14 的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

96. 如权利要求 15 的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

97. 如权利要求 18 的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

98. 如权利要求 21 的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

99. 如权利要求 30 的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

100. 如权利要求 39 的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

101. 如权利要求 48 的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

102. 如权利要求 57 的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

103. 如权利要求 66 的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述

晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

104. 如权利要求 75 的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

105. 如权利要求 84 的方法,其中,装备用于确定浆液性质处于规定的预定范围内的装置以保持设定点,并且以至少 1 小时的时间间隔将所述设定点调节到在预定窄范围内选择的任何合适的具体值,从而以在所选择的时间间隔下测定的从所述产品管线中取出的所述晶体的实际平均直径为基础,根据反馈控制来调节所述设定点。

106. 如权利要求 93 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

107. 如权利要求 94 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

108. 如权利要求 95 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

109. 如权利要求 96 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

110. 如权利要求 97 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

111. 如权利要求 98 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

112. 如权利要求 99 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

113. 如权利要求 100 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

114. 如权利要求 101 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

115. 如权利要求 102 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

116. 如权利要求 103 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

117. 如权利要求 104 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

118. 如权利要求 105 的方法,其中,以平均 8 小时的时间间隔调节所述设定点。

119. 如权利要求 1-12 中任一项的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

120. 如权利要求 13 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

121. 如权利要求 14 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

122. 如权利要求 15 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

123. 如权利要求 18 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

124. 如权利要求 21 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸

分布进行精细调节。

125. 如权利要求 30 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

126. 如权利要求 39 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

127. 如权利要求 48 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

128. 如权利要求 57 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

129. 如权利要求 66 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

130. 如权利要求 75 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

131. 如权利要求 84 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

132. 如权利要求 93 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

133. 如权利要求 94 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

134. 如权利要求 95 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

135. 如权利要求 96 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

136. 如权利要求 97 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

137. 如权利要求 98 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸

分布进行精细调节。

138. 如权利要求 99 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

139. 如权利要求 100 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

140. 如权利要求 101 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

141. 如权利要求 102 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

142. 如权利要求 103 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

143. 如权利要求 104 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

144. 如权利要求 105 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

145. 如权利要求 106 的方法,其中,使用至少一个筛网或一个筛分步骤,对从所述产品管线取出的晶体的平均直径进一步筛分,用于按照市场需求对所述大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。

146. 如权利要求 119 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

147. 如权利要求 120 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

148. 如权利要求 121 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

149. 如权利要求 122 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

150. 如权利要求 123 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1

的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

164. 如权利要求 137 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

165. 如权利要求 138 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

166. 如权利要求 139 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

167. 如权利要求 140 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

168. 如权利要求 141 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

169. 如权利要求 142 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

170. 如权利要求 143 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

171. 如权利要求 144 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

172. 如权利要求 145 的方法,其中,所述筛分得到至少两个级分 A 和 B,其中含有最小晶体的级分为级分 A,级分 A 的晶体最大直径为预定值 X_1 ;级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望产品的级分,级分 B 为至少 80wt%。

173. 如权利要求 146 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。

174. 如权利要求 147 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。

175. 如权利要求 148 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。

176. 如权利要求 149 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。

177. 如权利要求 150 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。

178. 如权利要求 151 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。

179. 如权利要求 152 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。

180. 如权利要求 153 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。

181. 如权利要求 154 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。

182. 如权利要求 155 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。

183. 如权利要求 156 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。

184. 如权利要求 157 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
185. 如权利要求 158 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
186. 如权利要求 159 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
187. 如权利要求 160 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
188. 如权利要求 161 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
189. 如权利要求 162 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
190. 如权利要求 163 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
191. 如权利要求 164 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
192. 如权利要求 165 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
193. 如权利要求 166 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
194. 如权利要求 167 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
195. 如权利要求 168 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
196. 如权利要求 169 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
197. 如权利要求 170 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
198. 如权利要求 171 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
199. 如权利要求 172 的方法,其中,级分 B 至少为 90wt%。
200. 如权利要求 173 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
201. 如权利要求 174 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
202. 如权利要求 175 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
203. 如权利要求 176 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
204. 如权利要求 177 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
205. 如权利要求 178 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
206. 如权利要求 179 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
207. 如权利要求 180 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
208. 如权利要求 181 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
209. 如权利要求 182 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
210. 如权利要求 183 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
211. 如权利要求 184 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
212. 如权利要求 185 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
213. 如权利要求 186 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
214. 如权利要求 187 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
215. 如权利要求 188 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
216. 如权利要求 189 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
217. 如权利要求 190 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
218. 如权利要求 191 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
219. 如权利要求 192 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
220. 如权利要求 193 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
221. 如权利要求 194 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
222. 如权利要求 195 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。

223. 如权利要求 196 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
224. 如权利要求 197 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
225. 如权利要求 198 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。
226. 如权利要求 199 的方法,其中,级分 B 至少为 95wt%。

大晶体产品的连续生产方法

[0001] 本发明涉及在流化床结晶器中制备结晶产品的大晶体产品的连续方法,所述流化床结晶器包括结晶容器和用于机械冲击晶体的装置,并且还包括连接到所述结晶容器的:(i) 进料管线;(ii) 外部循环回路,包括用于确定所述外部循环回路中的浆液的性质的装置以及热交换器;和(iii) 产品取出管线。本文所用术语“产品取出管线”是指,将结晶得到的最终产品在不与外部循环回路相连的位置从结晶器排出的管线。

[0002] 本文所用术语“大晶体产品”无意于表达任何绝对数值或数值范围,但在本申请上下文中,对于制备的具体结晶产品,该术语总是与预定的平均晶体尺寸(通常沿晶体直径测量)相关。因此,对于本申请中被称为“大晶体产品”的每种特定产品的晶体来说,预定的平均晶体尺寸应当在一定范围内(从最小直径(d_{\min})到最大直径(d_{\max})),例如在1mm的直径到5mm的直径之间。而且,所制备的直径小于 d_{\min} 或直径大于 d_{\max} 的结晶产品的晶体的百分比分别优选不应当超过特定值,该值由产品规格确定。通常,基于晶体产品的重量,直径小于 d_{\min} 或直径大于 d_{\max} 的晶体的百分比分别为至多20wt%,更优选均为至多15wt%,甚至更优选均为至多10wt%,最优选至多5wt%。同时,直径在 d_{\min} 与 d_{\max} 之间的晶体的百分比通常为至少60wt%,更优选至少70wt%,甚至更优选至少80wt%,最优选至少90wt%。对于特定的产品,如果这些标准(即(i)从 d_{\min} 到 d_{\max} 的范围内的平均晶体尺寸;(ii)直径小于 d_{\min} 或直径大于 d_{\max} 的晶体的百分比;和(iii)直径在 d_{\min} 与 d_{\max} 之间的晶体的百分比)的组合在最宽泛意义下(即对于标准(ii),直径小于 d_{\min} 或直径大于 d_{\max} 的晶体的百分比分别为至多20wt%;对于标准(iii),直径在 d_{\min} 与 d_{\max} 之间的晶体的百分比为至多60wt%)也不能满足,则该产品不属于本文所称的“大晶体产品”。

[0003] 例如,对于结晶硫酸铵,适用于大晶体产品的市场规格的晶体的平均晶体直径为从 $d_{\min} = 1.0\text{mm}$ 到 $d_{\max} = 3.5\text{mm}$,并且满足标准(ii)和(iii)。如果这些晶体往往具有大且粗糙的外观,则它们也可被称为颗粒,即使它们通过结晶获得而非通过本领域技术人员已知的粒化技术获得。硫酸铵大晶体产品特别适用于肥料。硫酸铵大晶体产品的市场规格可以依赖于使用该产品的市场而有所不同。例如,在欧洲市场,硫酸铵大晶体产品的规格为,至多10wt%的晶体的直径小于1.4mm,而至多10wt%的晶体的直径大于3.35mm,前提是至少90wt%的直径为1.4-3.35mm。一般来说,对于美国市场,硫酸铵大晶体产品的平均值可以比欧洲市场的小一些;在美国市场,至多10wt%的晶体的直径小于1.0mm。无论怎样,在本申请上下文中,硫酸铵大晶体产品是如下的产品(尽管可能不满足市场规格标准):其最宽泛意义上满足上面提到的各标准:(i)在从 d_{\min} 到 d_{\max} 的范围内的平均晶体尺寸;(ii)直径小于 d_{\min} 或直径大于 d_{\max} 的晶体的百分比;和(iii)直径在 d_{\min} 与 d_{\max} 之间的晶体的百分比。可以通过将大晶体产品进行后续的筛分步骤来满足更窄的规格范围。

[0004] 可以根据本领域技术人员已知的标准方法确定低于某一直径(或相反地,高于某一直径)的晶体的重量百分比,例如通过用网孔大小不同的各种筛网进行筛分。例如参见Perry's Chemical Engineers Handbook(第6版,1984,第21-13至21-18页)中描述的技术。

[0005] 本申请中使用的术语“流化床结晶器”旨在描述以下类型的结晶器:在该结晶器的

整个液体内容物中晶体浆液并非是均匀混合的。因此,固体不是在结晶器中的整个液柱高度上均匀分布的。通常,可以在这些结晶器中观察到“晶体床层”,即结晶器的液体内容物中的包含了结晶器中几乎所有的晶体的一部分(结晶器液体内容物的下部);结晶器的液体内容物的另一部分液体(结晶器液体内容物的上部)中只包含极少的晶体。在流化床结晶器的正常操作中,从结晶器内容物的所述上部开始进行外部循环,从而提供通常不含(几乎不含)晶体的外部循环流。从结晶器底部到界面的水平位置计算晶体床层的高度(以 cm 计),所述界面是结晶器中的包含几乎全部的晶体的液体内容物部分与只包含极少晶体的液体内容物部分之间的界面。各种类型的流化床结晶器对于本领域技术人员来说是已知的,例如 J. W. Mullin 所著 *Crystallization* (Butterworth-Heinemann, 第 3 版, 1993, 第 338、345 和 351 页) 中描述的所谓 Oslo 结晶器和 Krystal 结晶器。

[0006] 此外,本申请中所用术语“用于机械冲击晶体的装置”是指可以通过与固体表面区域强制碰撞或通过设备中处理而导致晶体磨损的任何类型的装置、设备或其部件。所述固体表面区域可以是运动部件(例如搅拌器叶片或刮板),或者可以具有固定位置(例如碰撞板、挡板等)。

[0007] 本发明具体涉及制备硫酸铵大晶体产品的连续方法。

[0008] 日本专利申请 JP 2000 072436 ('436) 中描述了如下具体用于生产硫酸铵晶体产品的方法。该文献描述了硫酸铵在搅拌结晶容器中连续结晶,例如在 DTB (Draft Tube Baffled, 导流筒挡板) 结晶器中连续结晶,其目的在于生成大且粗糙的硫酸铵晶体。应当注意,在 '436 专利的 DTB 结晶器实施方式中,在分级区中根据晶体尺寸进行分级之后,只有小晶体通过热交换器进行(外部)循环,并且添加水以确保小晶体溶解。在 '436 专利中,对外部循环回路(包括泵)中的浆液性质进行控制是通过以一定的时间间隔取样确定结晶器中的颗粒尺寸分布 (particle size distribution, PSD) 或者外部循环管线中的浆液浓度来实现。应当注意, '436 专利所示的原理适用于 DTB 型结晶器,但不适用于获得稳定的平均晶体尺寸(具体为晶体直径)的 Oslo 型结晶器。然而, '436 专利中的方法的一个缺点是,颗粒尺寸分布随时间发生不期望的强烈波动。使用 DTB 结晶器来生产大晶体还例如在 WO 01/91874 ('174) 或 WO 93/19826 ('826) 中有描述。对 '174 专利或 '826 专利中的结晶器的操作的控制与 '436 专利的方法类似,是通过将精细晶体溶解在外部循环回路中以获得更大的晶体(平均来说)同时将结晶器中的结晶材料的重量保持在恒定水平来实现的。还应当注意, '174 专利还不正确地提到, '174 专利的方法还可在流化床结晶器中操作。然而,这种方法仍需要将精细晶体溶解在外部循环回路中。

[0009] 可从 JP-A-63103821 获知另一种用于生成硫酸铵晶体产品的方法。该文献描述了一种生产硫酸铵大晶体产品的复杂方法,其中通过向悬浮晶体物质中添加精细的硫酸铵晶体(即小于预定尺寸的晶体)作为种晶,来提高大于预定晶体尺寸的硫酸铵晶体的份额。在所述的已知方法中,精细硫酸铵晶体通过如下方法获得:从结晶容器中取出包含硫酸铵溶液的产品浆液;将硫酸铵产品晶体与硫酸铵溶液分离(例如通过离心);将经分离的硫酸铵产品晶体干燥;将经干燥的硫酸铵产品晶体按大小分级,从而得到大于预定尺寸的硫酸铵产品晶体的级分和小于预定尺寸的硫酸铵产品晶体的级分。因此,通过将精细硫酸铵晶体与最终产品中分离,得到精细硫酸铵晶体。然后通过定量加料装置将经干燥的精细硫酸铵晶体加入结晶容器中的悬浮结晶物质,可以利用该定量加料装置通过调节开启和关闭时间

来改变和控制添加经干燥的精细硫酸铵晶体的速率。在所述的已知方法中,通过测定干燥硫酸铵产品晶体的尺寸分布来确定悬浮晶体物质中所需的精细硫酸铵晶体量。该文献描述了,精细硫酸铵产品晶体的添加优选始于大于预定尺寸的晶体的份额开始增加时,当该份额达到最大并开始下降时停止添加。在'821 的方法中,尽管可以存在外部循环回路以确保到结晶容器中的传热,但并未对外部循环回路中的浆液的性质进行控制。

[0010] 此已知方法的主要缺点是,如果不采取特殊的预防措施来防止精细硫酸铵晶体接触水分,则经干燥的精细硫酸铵晶体易于彼此粘结。此外,这种彼此粘结导致定量添加精细硫酸铵晶体和改变精细硫酸铵晶体的添加速率变得非常麻烦。另外,彼此粘结的精细硫酸铵晶体的团块不能作为有效的种晶。

[0011] 本发明的目的是提供一种在不存在粘结问题的情况下获得大晶体产品的方法,该产品具有稳定的处于预定的大平均晶体直径值的平均晶体尺寸,并且其中所述大晶体产品被以最高可能量连续生产,从而可以以高收率获得满足市场规格的大晶体产品(根据需要采用后续筛分步骤)。更具体地,本发明的目的是提供一种在流化床结晶器中制备大晶体产品的连续方法,所述流化床结晶器包括结晶容器和用于机械冲击晶体的装置,并且包括连接到所述结晶容器的:(i) 进料管线;(ii) 外部循环回路,其包括用于确定所述外部循环回路中的浆液的性质的装置以及热交换器;和(iii) 产品取出管线。

[0012] 令人惊讶地,上述目的因如下而实现:对于任何具体的结晶产品,在选定的在外部循环回路中的任何流率下,通过用于确定浆液性质的装置,将热交换器之前的外部循环回路中的浆液中的结晶产品的晶体的重量百分比控制在规定的预定窄范围内,所述范围具有相差不超过至多 25wt% 的最大值和最小值,且所述范围落在 1-50wt% 的范围内。这里所用术语“控制”是指将从确定热交换器之前的外部循环回路中的晶体的性质所实际获得的结果用于确立在工艺过程中的任意时刻下这些晶体的重量百分比,并采取措施将该重量百分比保持在预定范围内。因此,这种控制(通过下文中详细描述的方法)确保该重量百分比不超出预定范围。

[0013] 外部循环回路中的浆液中的(结晶产品的)晶体的重量百分比在下文中被简称为“ECCWPC”。假设此晶体重量百分比存在于外部循环回路中热交换器不起作用的所有部分,即热交换器之前的所有部分。热交换器中的晶体重量百分比和热交换器之后的外部循环回路中的晶体重量百分比仅略不同于 ECCWPC 值。因此,如果重量百分比的确定在热交换器中或热交换器之后完成,则本领域技术人员也能够对 ECCWPC 预定的窄范围的最大值和最小值进行适当的校正。这些实施方式仍将被认为落入本发明的范围,原因在于这些实施方式通过在外部循环回路中的晶体重量百分比在热交换器中或热交换器之后被确定的情况下使用简单的校正方法适当地限定 ECCWPC 范围,而运用了本发明的要旨。

[0014] 本申请所用术语“浆液性质”(或“浆液的性质”)可以按最宽泛意义地涉及可通过本领域技术人员已知的任何手段测定的浆液的任何或全部性质。浆液性质的示例为:粘度、密度、颜色、液体含量、晶体浓度等。本领域技术人员利用关于这些性质的合适的参考数据,能够容易地根据这些性质直接或间接计算所研究的浆液中的晶体重量百分比。

[0015] 可以在流化床结晶器领域的技术人员可使用的宽范围内选择外部循环回路中的流率。如果平均晶体尺寸较大,则通常需要较高的流率来保持晶体流态化。外部循环回路中的流率还决定了结晶器中的上行速度(当然,上行速度还依赖于结晶器的直径)。本领域

技术人员将清楚地了解,对于每种具体的产品,可适用于将根据本发明结晶成大晶体产品的任何具体产品的百分比范围的具体最大值和最小值可以变化。本领域技术人员能够容易地针对任何具体产品确定这些范围。

[0016] 可以通过各种方法适当地控制 ECCWPC,例如通过将浆液从结晶装置的任何部分供给到外部循环回路中,以使 ECCWPC 被控制在特定范围内。一种实现其的方法是通过调节结晶器中的晶体床层相对于到外部循环回路的结晶器出口的水平位置的高度。这里所用术语“流化床结晶器”和“用于机械冲击晶体的装置”在前文中已经进行了解释,这里无需赘述。

[0017] 可以根据本发明的方法制备所有类型的大晶体产品。这些大晶体产品的示例是无机盐(例如氯化钠、氯化钾、硫酸镁和硝酸铵)或有机盐(如苯甲酸钠)或有机产品(例如糖、蔗糖或内酰胺如 ϵ -己内酰胺)等。本领域技术人员能够容易地认定哪些大晶体产品适合通过本发明的方法生产。然而,本发明特别适用于生产大晶体硫酸铵产品。

[0018] 合适的用于确定浆液性质的装置,特别是用于确定热交换器之前的外部循环回路中的浆液中的晶体的重量百分比是否落入规定的预定窄范围的装置,可以是本领域技术人员已知的用于该目的的任何装置,其中上述的规定的预定窄范围具有相差不超过至多 25wt% 的最大值和最小值,并且所述窄范围落在 1-50wt% 的范围内(即,下限为 1-25wt%,相应的上限为 26-50wt%)。这样的装置可以连续或半连续应用,并且可以适用于离线测量或在线测量。当离线确定浆液性质时,这可以例如通过以下方式方便地实现:定期从热交换器之前的外部循环回路中取样固定体积的循环浆液,将其置于量筒中,然后在与结晶器中大致相同的温度水平下使晶体沉降整整 5 分钟。然后可以计算沉降 5 分钟之后的晶体的体积百分比,并且可以将后续样品的体积百分比随时间的波动看作是对将被控制在所述范围内的重量百分比的变化的指示。

[0019] 对于将根据本发明获得大晶体产品的任何具体化合物,考虑到共同形成浆液的晶体以及饱和溶液的比重(以 kg/m^3 计),可以容易和确定地将这些体积百分比转换成相应的重量百分比。

[0020] 优选地,连续地确定浆液性质,更优选地通过在线测量完成。可以使用本领域技术人员熟知的任何在线测定晶体浓度的方法。例如,可以采用晶体浆液的在线密度测量(然后考虑液相和晶体的已知密度特性可以容易地计算晶体的重量百分比)。特别适宜地,可以采用在线消光测量(Light Extinction Measurement, LEM)。为此目的,可以使用任何可购得的合适 LEM 设备。可以使用的 LEM 设备的示例例如是 Jacoby-Tarbox(Strongsville, Ohio, US)、A-2 型比色计(具有 1 英寸光程)或结合 McNAB(Mount Vernon, New York, US)的 Optical Concentration Transmitter(型号 AP-VIE)。

[0021] 根据本发明,对于将获得的任何具体的大晶体产品, ECCWPC 被控制在规定的预定窄范围内,该范围具有相差不超过至多 25wt% 的最大值和最小值,并且落入 1-50wt% 的范围内。对于任何这样的产品,需要根据将获得的大晶体产品的期望性质来确定具体范围。对于不同的产品,范围可以存在很大差异。

[0022] 本发明的新颖且非显而易见的方法克服了现有方法的所有缺点。在本方法中,种晶在外部循环回路中直接形成(即原位形成),从而避免了种晶的粘结。应当注意,US-A-3758565('565)也涉及大晶体产品的生产(具体为次氨基乙酸钠的生产),但所述方法被描述用于循环晶浆结晶器,这种结晶器完全不同于本发明所用的结晶器。'565 专利中

明确指出,其方法不适合使用轴流泵。此外,'565 专利没有对颗粒尺寸分布或晶体床层高度变化或外部循环回路中的晶体重量百分比进行任何控制,而是通过调节晶体 L/D 比来控制最终的固体结晶产品的体积密度。

[0023] 优选地,作为大晶体产品获得的结晶产品是硫酸铵,并且 ECCWPC 被控制在 3-20wt%,优选 5-15wt%,更优选 8-12wt% 的范围。如此获得的产品具有优异的处理和使用性质,例如作为肥料。而且,因为所述范围较窄,所以大晶体产品的收率较高。

[0024] 在本发明的方法中,ECCWPC 的控制最优选通过调节流化床结晶器中的晶体床层的高度来实现。最优选地,该方法在相对稳定的工艺条件(例如,热交换器中的热量输入、生产水平,等等)下进行,即避免生产水平出现强烈波动。晶体床层高度的调节可以通过任何合适的手段完成,例如通过调节外部循环速率和/或从产品取出管线取出产品的速率。如上所述,从结晶器底部到界面的水平位置计算晶体床层的高度(以 cm 计),所述界面是结晶器中的包含几乎全部的晶体的液体内容物部分与结晶器中的只包含极少晶体的液体内容物部分之间的界面。在本申请的上下文中,晶体床层高度的上 50% 也被称为晶体床层的上部。在本申请的上下文中,所述晶体床层高度的上部的上 50% (即晶体床层高度的顶部 25%) 也被称为晶体床层的顶部。

[0025] 优选地,结晶容器中的晶体床层的高度的调节通过调节从产品取出管线取出产品的量来实现。

[0026] 在本发明的方法中,外部循环回路的进口优选在结晶容器中的晶体床层上部的水平位置上,最优选在晶体床层顶部的水平位置上,并且对 ECCWPC 的控制优选通过根据热交换器之前的外部循环回路中的浆液的性质的测量结果调节晶体床层的高度来实现。

[0027] 在本发明的方法中,用于机械冲击晶体的装置最优选包括设置在外循环回路中的循环泵(选自旋浆泵或离心泵)和设置在结晶容器中的搅拌器,并且外部循环回路中的较大晶体的至少部分在外循环回路中被破碎,从而形成新的种晶。循环泵(选自旋浆泵或离心泵)造成晶体在一定程度上破碎。其它类型的泵(也称为容积式泵)无法使晶体充分破碎,因而不大适合用于本发明的方法。

[0028] 应当注意,在泵中破碎晶体是公知的。例如,可以参见 EP 1607380,其中双酚 A 加合物晶体在泵中被破碎。然而,在泵中破碎通常被认为不利于结晶工艺。例如,US-A-3662562 教导了,由于泵的破碎效应,因此在有机产品的结晶中应当避免使用泵。

[0029] 还可以通过调节泵的转速以得到预定比例的新种晶来进一步改善本发明的方法。

[0030] 当然,通过调节泵的转速,还会影响晶体床层的高度。所选择的泵的转速越高,形成的新种晶的数量越多,而且晶体床层高度将变得更高;所选择的转速越低,对晶体的冲击越小,而且晶体床层高度将变得更低。转速的调节对施加给晶体的碰撞能量(碰撞冲击力)造成影响,并且导致成核速率和种晶形成发生变化。

[0031] 有利的是,外部循环回路中的晶体(即用于确定 ECCWPC 的晶体)的平均晶体直径足够大,从而能够有效地在外循环回路中形成种晶。如果进入外部循环回路的含晶体的供料仅由结晶器到外部循环回路的出料所形成,则所述晶体的平均直径将等于结晶器中的从结晶器到外部循环回路的出口的水平位置上的晶体的平均直径。因此,可以通过以下方式影响外部循环回路中的晶体的平均直径:改变结晶器中的晶体床层的高度,同时将到外部循环回路的出口保持在相同的水平位置上。这里所称的平均晶体直径可以根据需要通过

以下方法方便地确定：对于从外部循环回路（例如用于确定 ECCWPC 的样品）或在结晶器中在所述到外部循环回路的出口的水平位置取得的样品，测量颗粒尺寸分布（按照标准 PSD 测量，例如按照 DIN 66165 部分 1(1983 年 7 月) 和部分 2(1987 年 4 月) 使用振动筛或按照 DIN 4610(2002 年 4 月) 使用空气喷射筛的筛分析）。一般而言，平均晶体尺寸越大，则外部循环回路中的种晶形成的效率越高。无需赘言，当所采用的颗粒尺寸测定技术不同时，得到的平均晶体直径的数值也会不同。然而，根据本发明，对于所有的颗粒尺寸测定技术来说，通过该技术确定的平均晶体直径可以用作控制参数。而且，对于不同的晶体物质，需要确定不同的在外部循环回路中的平均晶体直径的最合适范围。

[0032] 如果将获得的大晶体产品是硫酸铵，则外部循环回路中的晶体的平均直径优选至少等于 0.5mm，更优选至少等于 0.75mm，甚至更优选至少等于 1mm，最优选至少等于 1.5mm。

[0033] 此外，如果将获得的大晶体产品是硫酸铵，则从产品管线中取出的晶体的平均直径优选至少等于 1.5mm，更优选至少等于 1.75mm，甚至更优选至少等于 2mm，最优选至少等于 2.5mm。

[0034] 在本发明的方法的一种特别优选的实施方式中，生产硫酸铵，以使外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1mm，并且从产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2mm。

[0035] 最优选地，对于这种生产硫酸铵的方法，外部循环回路中的晶体的平均直径至少等于 1.5mm，并且从产品管线中取出的晶体的平均直径至少等于 2.5mm。

[0036] 从产品管线中取出的晶体的平均直径可以通过以下方法方便地确定：通过产品取出管线从结晶器的出口取样，然后用任何标准方法测定晶体的 PSD。甚至更方便地，在将从产品取出管线中取出的产品进行固液分离（例如通过离心）之后，测定产品的 PSD。测定晶体的 PSD 优选以一定的时间间隔进行，如果将获得的大晶体产品的平均晶体直径在该时间间隔下与期望直径出现偏差，则这样的确定被有利地用于将确定浆液性质的装置的设定点 (set-point) 调节到在规定的预定窄范围内选择的任何合适的具体值，只要是装备有这些装置以保持该设定点。优选地，调节此设定点的时间间隔为至少 1 小时，优选至少 4 小时，最优选平均约 8 小时，从而以在所选择的时间间隔下测定的从产品管线中取出的晶体的实际平均直径为基础，根据反馈控制来调节设定点。

[0037] 在本发明的一种特别优选的实施方式中，使用至少一个筛网或一个筛分步骤，对从产品管线取出的晶体进行进一步的筛分处理，从而按照市场需求对大晶体产品的晶体尺寸分布进行精细调节。根据本发明的这种优选实施方式，可以实现根据市场要求对大晶体产品的晶体尺寸规格进行最优的精细调节，而不会损失太多的产品或使大晶体产品的总收率下降过多。

[0038] 最优选地，此筛分步骤得到至少两个级分 A 和 B，其中，含有最小晶体的级分为级分 A，其晶体最大直径为预定值 X_1 ；级分 B 是直径大于所述预定值 X_1 的期望的产品级分，如果大晶体产品是硫酸铵，则级分 B 至少为 80wt%、优选至少 90wt%、最优选至少 95wt%。例如，对于大晶体硫酸铵产品， X_1 通常为 1.0–1.4mm。这里的百分比针对的是硫酸铵，对于不同的物质，百分比可能会不同；对于某些其它产品，最低值甚至可为至少 50wt%；类似地，对于其它产品，可以达到至少 98wt% 的百分比。本发明的一个目的是尽可能提高期望产品级分 B 的收率。

[0039] 可将级分 B 进一步筛分以基本去除该级分中的较大颗粒,从而减少尺寸过大的产品的量,并且更好地满足大晶体产品的市场规格。

[0040] 现在通过图 1 和图 2 中所示的设备进一步解释本发明。图 2 的实施方式是特别优选的实施方式。

[0041] 在附图中:

[0042] 标号 1 表示流化床结晶器容器,结晶器中的液体内容物顶面以虚波浪线表示。

[0043] 标号 2 表示外部回路管线,其与泵 4 和热交换器 5 一起形成外部循环回路,该外部回路管线包括出口管线(位于对应于结晶器中所示的虚直线的水平位置的水平位置)和进口管线(通常大致位于虚波浪线的水平位置)。应当注意,所述虚直线优选位于晶体流化床层(其高度从将其底部开始计算,图中未示出)的上 50%的结晶器内容物部分。更优选地,虚直线位于晶体流化床层顶部 25%部分。

[0044] 标号 3 表示用于确定外部循环回路中的浆液的性质的装置,特别是用于测量外部回路中的固体量。更具体地,图 1 中的标号 3 表示离线取样点(在适当取样后可以在此连续或半连续地确定所述性质);图 2 中的标号 3 表示在线测量装置和附属控制管线的组合配置,附属控制管线是连接循环泵 4 的吸入侧和泵头的管线,该管线穿过在线测量仪器(例如消光测量(LEM)装置),该仪器控制产品取出管线 7 中的阀 6。

[0045] 标号 4 表示循环泵,选自旋桨泵或离心泵。

[0046] 标号 5 表示热交换器。

[0047] 标号 6 表示用于产品取出管线 7 的控制阀。

[0048] 标号 7 表示产品取出管线。

[0049] 标号 8 表示用于固液分离的设备,例如离心机。

[0050] 标号 9 表示滤液管线。

[0051] 标号 10 表示用于收集固体形式的大晶体产品的管线。可选地,在此管线中包括干燥操作和筛分操作。

[0052] 标号 11 表示母液容器。

[0053] 标号 12 表示到母液容器 11 的进料管线。

[0054] 标号 13 表示到流化床结晶器 1 的进料管线。

[0055] 标号 14 表示蒸汽出口管线。

[0056] 标号 15 表示到外部循环回路 2 的出口管线的水平位置。

[0057] 而且,下述实施例和对比例证实了本发明的方法的有益效果。

[0058] 在对比例中,在与图 1 或图 2 类似的工业规模的生产设备(但不存在用于确定外部循环回路 3 中的浆液的性质的装置)中生产硫酸铵产品晶体。本发明的实施例采用图 2 所示的设备。

[0059] 对比例

[0060] 使用 500m³ 的 Oslo 型流化床结晶器 1,结晶器 1 具有用于从容器 1 通过管线 2、泵 4 和热交换器 5 循环浆液的外部循环回路。泵为 Begemann 旋桨泵,容量为 4000m³/h。通过在 110°C 的温度和 10⁵kPa 的压力下蒸发来操作结晶器。在容器 1 中存在 330m³ 的含水晶体浆液,该浆液包含悬浮在硫酸铵饱和水溶液中的硫酸铵晶体。悬浮的晶体物质在容器 1 的下部形成晶体床层,其中浆液的晶体浓度为约 40-50wt%。将硫酸铵原料液通过到结晶器的

外部循环回路 2 的管线 12 和 13 引入悬浮晶体物质,该原料液是作为己内酰胺生产工艺的副产品获得的,包含溶解在水中的硫酸铵(溶液中的硫酸铵含量为 40wt%)。通过阀 6 和管线 7 从容器中取出产品浆液,该浆液包含悬浮在硫酸铵溶液中的硫酸铵产品晶体。使用离心机 8 和干燥器(图中未示出)从产品浆液中分离出硫酸铵产品晶体。使用筛分装置将干燥的硫酸铵产品按大小分级。将通过离心机 8 与晶体分离的硫酸铵溶液经管线 9 循环到悬浮晶体物质。管线 13 中的硫酸铵原料溶液的流率为 35 吨/小时,包括 10 吨/小时的经管线 9 的硫酸铵溶液。产品浆液 7 的流率为 20 吨/小时。产品浆液中的晶体浓度为 50wt%。

[0061] 通过管线 2 从容器 1 中取出浆液,该浆液包含悬浮在硫酸铵溶液中的硫酸铵晶体,通过泵 4 和热交换器 5 将该浆液循环到容器 1 中的悬浮晶体物质。通过管线 2 取出的浆液的流率为 3600m³/h。

[0062] 在此对比例中,结晶工艺是在不使用任何确定外部循环回路中的浆液性质以通过阀 6 控制所获得的大晶体产品的装置的情况下进行的。通过管线 2 取出的浆液的流率保持在 3600m³/h,产品浆液 7 的流率保持在 20 吨/小时。通过 PSD 测量法(按照 DIN 66165 部分 1(1983 年 7 月)和部分 2(1987 年 4 月)使用振动筛的筛分析)用 4 星期以 8 小时的间隔来确定管线 7(在离心机 8 之后)中的大晶体产品的平均晶体直径。尽管在 4 星期的时间内平均直径约为 1.5mm,但还是发现平均晶体直径出现周期性波动现象。对于按照美国或欧洲规格区分的产品,结果分别示于表 1 和表 2(见“无 LEM 控制”行的数据)。

[0063] 实施例

[0064] 在本发明的实施方式中,通过安装用于确定外部循环回路 3 中的浆液性质以通过阀 6 控制将获得的大晶体产品的装置,将对比例中使用的设备转换成图 2 所示的设备配置。使用作为消光测量(LEM)装置 3 的 Jacooby-Trabox A-2 型比色计连续测量从容器 1 中取出进入外部循环回路的浆液中的晶体的浓度。该方法在与对比例相同的条件下开始,但是 LEM 设备最初采用 50 刻度单位的试探性设定点。管线 7 中的大晶体产品的期望的平均晶体直径为 2.1mm。通过 PSD 测量法(按照 DIN 66165 部分 1(1983 年 7 月)和部分 2(1987 年 4 月)使用振动筛的筛分析)用 4 星期以 8 小时的间隔来确定管线 7(在离心机 8 之后)中的大晶体产品样品的晶体直径。在每次取样间隔之后,将 LEM 测量的设定点调高(当管线 7 中的大晶体产品的直径大于期望直径值时)或调低(当管线 7 中的大晶体产品的直径小于期望直径值时)。在所进行的实验中,在第一次取样后,测得的晶体直径为 1.8mm,将 LEM 测量的设定点调至 40 刻度单位。下一次取样(间隔 8 小时)后,测定的晶体直径为 2.3mm,将 LEM 测量的设定点调为 45 刻度单位。根据对管线 7 中的大晶体产品的直径的测量结果,每隔 8 小时对 LEM 测量的设定点进行调节。经过几次调节,达到相对稳定的设定点(约 47 刻度单位),并且对于随后每隔 8 小时所取的样品,测得的管线 7 中的大晶体产品的直径几乎不发生波动,均在 2.1mm 左右。根据本发明的方法,通过在至少 4 个星期的时长的 LEM 测量连续控制下改变从结晶器流出的产品流 7,可将管线 7 中的大晶体产品的晶体直径保持在期望值。没有再观察到平均晶体直径出现周期性波动现象,而且所得晶体的直径稳定地保持在约 2.1mm。对于按照美国或欧洲规格区分的产品,结果分别示于表 1 和表 2(见“有 LEM 控制”行的数据)。

[0065] 表 1. 存在和不存在 LEM 控制的晶体级分(美国规格)

[0066]

	结晶器出口中的晶体的重量百分比		
	< 1.0 mm	1.0-3.35 mm	> 3.35 mm
无 LEM 控制 (对比例)	60	40	0
有 LEM 控制 (实施例)	14	85	1

[0067] 表 2. 存在和不存在 LEM 控制的晶体级分 (欧洲规格)

[0068]

	结晶器出口中的晶体的重量百分比		
	< 1.4 mm	1.4-3.35 mm	> 3.35 mm
无 LEM 控制 (对比例)	70	30	0
有 LEM 控制 (实施例)	20	75	5

[0069] 从结果可以看出,与无 LEM 控制相比,在有 LEM 控制的结晶器所输出的产品中,直径在期望范围内 (1.0-3.35mm, 美国规格 ;1.4-3.35mm, 欧洲规格) 的晶体的重量百分比提高不止一倍。

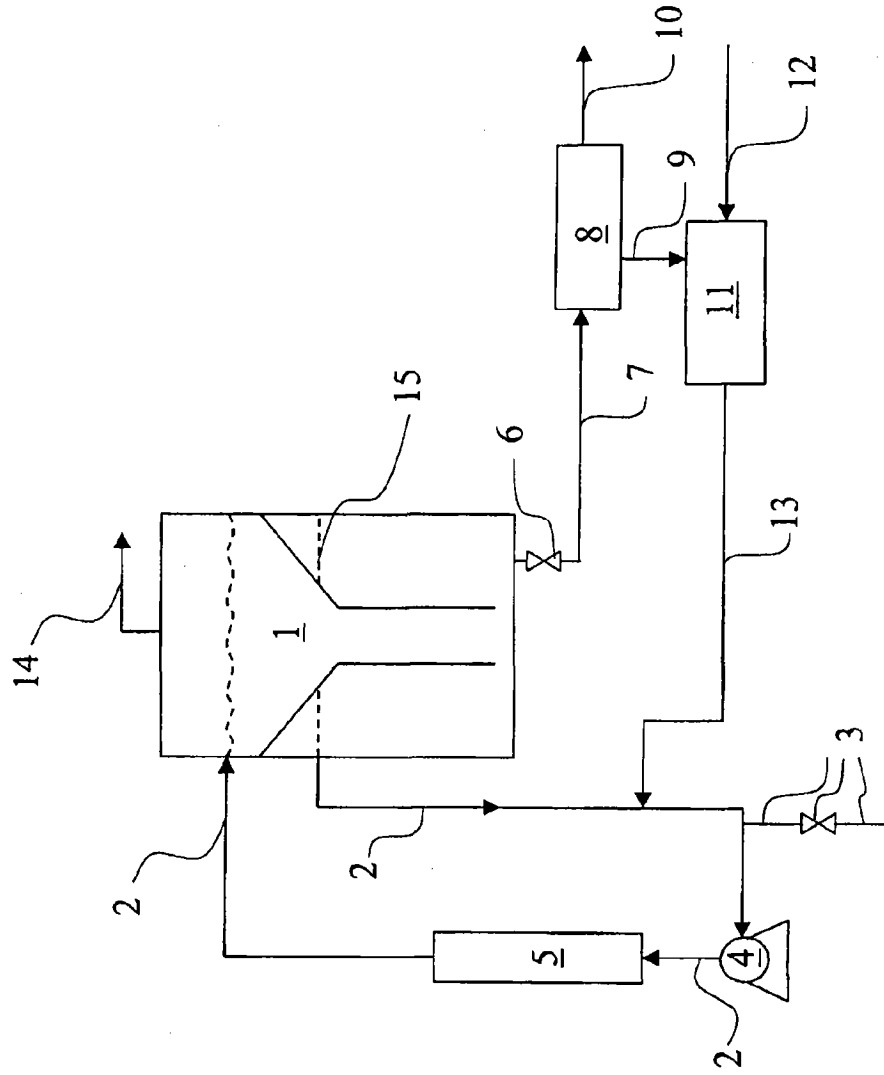


图1

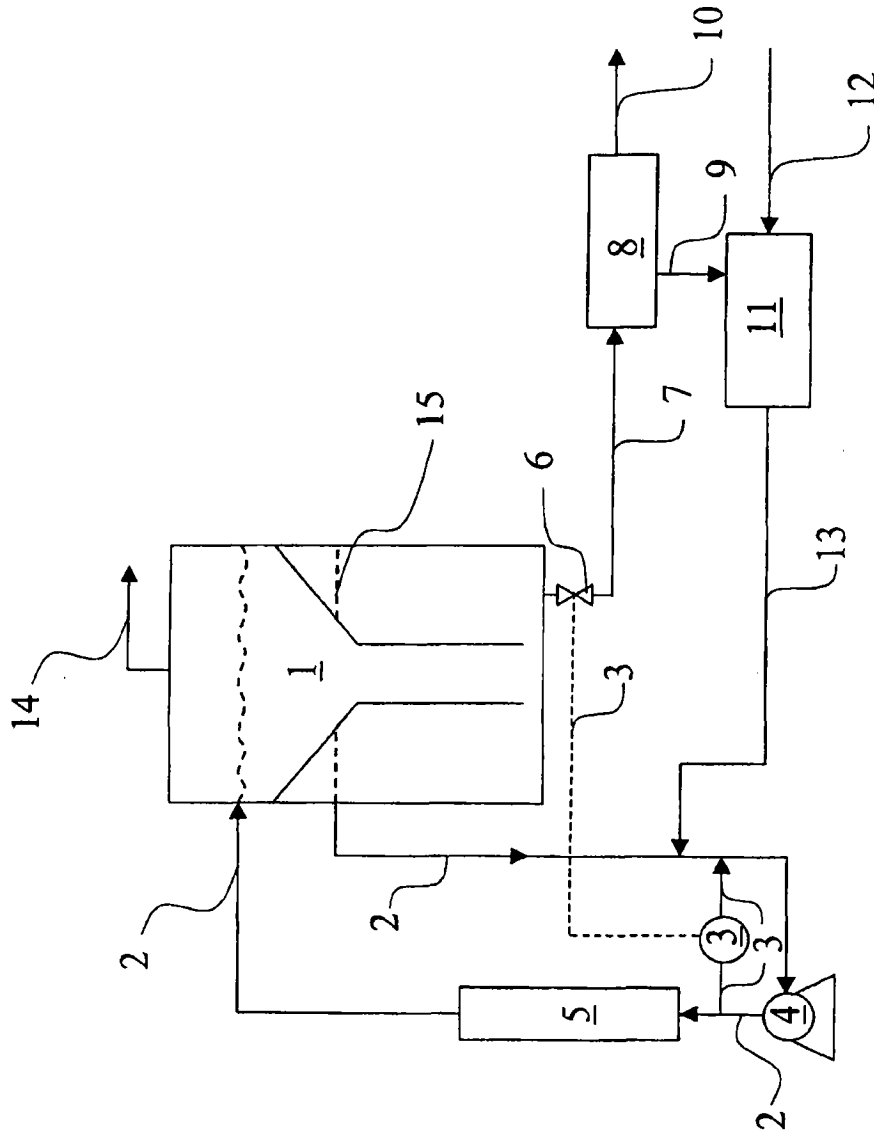


图2