

25
93

NIT 800176089-2

RECONCILIACION DE EXCEDENTE : 0 - 54,188
FECHA : JULIO 8 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 03-099111- -00008-0000

Fecha: 2008-07-30 15:05:03 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 13

***** CONSIGNACION *****

DEBITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLAYTON MODET Y CA. COLOMBIA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	79508623	08/07/2008	41,350,000.00

***** CONCEPTO *****

CÓDIGO	REVISADO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
50005-01-07		OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	1,000.00
		TOTAL :	\$ 1,000.00

SIL MIL PESOS

RESPONSABLE :

FECHA DE CANCELACION AL CUENTO No.

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

2606/10

93
94
94

REIVINDICACIONES

1. Proceso para clasificar cristales de sulfato de amonio utilizando un tamiz, dicho proceso comprende:
 - a) alimentar una suspensión de alimentación a una primera cámara, dicha suspensión de alimentación comprende dichos cristales de sulfato de amonio en una solución de sulfato de amonio;
 - b) clasificar por tamaño los cristales de sulfato de amonio por medio de un tamiz ubicado en dicha primera cámara;
 - c) retirar una suspensión de producto de una segunda cámara ubicada detrás del tamiz, dicha suspensión de producto comprende cristales de sulfato de amonio que han sido transportados a través de las aberturas del tamiz;
 - d) retirar una suspensión de producto del tamiz, la cual comprende cristales de sulfato de amonio y solución de sulfato de amonio que no fueron transportados a través de las aberturas del tamiz;caracterizado porque
el tamiz se mantiene sumergido constantemente en la suspensión.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el proceso comprende controlar el flujo de la suspensión de alimentación que ingresa a la primera cámara, el flujo de la suspensión de producto que sale de la segunda cámara y/o la tasa de flujo de la suspensión de producto que sale de la primera cámara, con el fin de mantener ambos lados del tamiz sumergidos en el líquido, donde dicho control de flujo se lleva a cabo mediante uno de uso de entradas y salidas, vertederos o uno o más válvulas ajustables.

94
95
98

3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la suspensión de alimentación que se alimenta a la cámara del tamiz comprende menos de 25% en volumen de cristales de sulfato de amonio.
4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la suspensión de producto que se extrae de la cámara del tamiz comprende menos de 50% en volumen de cristales de sulfato de amonio.
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el transporte de la suspensión del lado del tamiz al que se alimenta la suspensión de alimentación tiene lugar en un sentido esencialmente paralelo al tamiz.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el transporte de la suspensión del lado del tamiz al que se alimenta la suspensión de alimentación tiene lugar a una velocidad de 0,01 m/s, en un sentido paralelo al tamiz.
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el proceso comprende remover los cristales de sulfato de amonio del tamiz por medios mecánicos seleccionados de medios de raspado, medios de agitación y un tornillo sinfín.
8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la suspensión de alimentación comprende cristales finos para los cuales las aberturas del tamiz son permeables, y cristales gruesos para los cuales las aberturas del tamiz no son permeables, y en donde el proceso comprende

95
96
96

separar al menos parcialmente dichos cristales finos de dichos cristales gruesos.

9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se previene el contacto de la aberturas del tamiz con el aire.

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
14. APRIL 1955

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTCHRIFT

Nr 926 244

KLASSE 12k GRUPPE 2

G 879I IVb/12k

Karl Krick, Dortmund-Barop
ist als Erfinder genannt worden

Rheinische Bergbau Aktiengesellschaft, Gelsenkirchen

Sättiger zur Gewinnung von Ammonsalzen, vorzugsweise
für Ammonsulfat

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 8. Mai 1952 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 16. September 1954

Patenterteilung bekanntgemacht am 17. März 1955

Die Erfindung bezieht sich auf die Gewinnung von Ammonsalzen, vorzugsweise von Ammonsulfat, aus Gasen unter Zuhilfenahme von Säuren, und hier in Sonderheit auf einen Sättiger, bei dem das zu gewinnende Ammonsalz bzw. Ammonsulfat mit Hilfe verdünnter Schwefelsäure dem Kokereigas entzogen wird, indem die Säure in ständigem Umlauf mit dem Gas in Berührung gebracht wird und durch Sättigung und ständige Anreicherung dem Gas das zu gewinnende Ammoniak entzieht. Dabei ist im Sättiger Vorkehrung getroffen, den ständigen Umlauf der Säure zu dem in ihr eingeführten Gasstrom durch den Gasstrom selbst zu bewirken und dabei Säure und Gas so miteinander in innige Berührung zu bringen, daß dem Gas durch die Säure ständig das zu gewinnende Ammoniak entzogen wird. Die sich hierbei bildenden Salzkeime

werden mit der sie tragenden Säure bei deren kontinuierlicher Umwälzung immer wieder mit dem Gasstrom in Berührung kommen und bis zu einer gewünschten Korngröße wachsen, um dann in bekannter Weise abgezogen zu werden.

Bei der Gewinnung der verschiedensten verwertbaren Bestandteile aus Gasen, beispielsweise bei der Gewinnung von Ammonsalzen, vorzugsweise von Ammonsulfat, aus dem bei der Verkokung der Kohle entweichenden Gasen, ist es bekannt, dem Gas das Ammoniak dadurch zu entziehen, daß man das Gas in ständige Berührung mit einer Säure, beispielsweise verdünnter Schwefelsäure, bringt, die sich dabei mit dem Ammoniak sättigt. Das hierbei anfallende Ammonsalz wird immer wieder mit neuem Gas in Berührung gebracht, um eine bestimmte Korngröße zu erreichen. Es ist also

98
98

seinem Hochsteigen die Säure ejektorartig mitreißt, die dabei in innige Berührung mit dem Gas kommt und diesem das Ammoniak ganz oder nahezu ganz entzieht. Um dabei zwangsläufig einen ständigen Umlauf der verdünnten Schwefelsäure zu erzielen, ist um die Gasaustrittsöffnungen des Rohres 2 ein kegelförmiger Zylinder 4 gelegt, um den die vom hochsteigenden Gas mitgerissene Schwefelsäure ihren Weg nehmen muß und so immer wieder von unten in die Reaktionszone gelangt. Hierdurch nimmt die gesamte Säure am Umlauf teil, und es kommen die sich bildenden Salzkeime und das anskristallisierte Salz mit dem im Gas enthaltenen Ammoniak in ständige, innige Berührung, so daß das Salz nach einer gewissen Zeit bis zur gewünschten Korngröße anwächst und dann bei 5 durch das Rohr 6 in bekannter Weise abgezogen wird. Die vom Ammoniak befreiten Gase nehmen alsdann durch den Abzugstutzen 7 ihren Weg aus dem Sättiger ins Freie.

Für eine gute Umlaufbewegung der verdünnten Schwefelsäure und damit für deren innige Berührung mit dem ammoniakhaltigen Gas kann es zweckdienlich sein, die Kreislaufbewegung der Schwefelsäure in zwei oder mehrere Einzelläufe zu unterteilen und diese so zueinander verlaufend zu gestalten, daß sie sich gegenseitig anziehen und einander mitreißen. Eine Unterteilung des Schwefelsäureumlaufes kann beispielsweise dadurch hervorgerufen werden, daß in der Wandung des um das Gasrohr 2 gelegten Führungszylinders oder -kegels 4 Unterbrechungen 11 angebracht sind, durch die ein Säureteil beim Umlaufen um den Führungszylinder 4 vorzeitig seinen Weg in die Reaktionszone nimmt, während der übrige Teil den Führungszylinder 4 auf dessen ganzen Länge umläuft. Auf diese Weise finden innerhalb der gesamten Schwefelsäure besonders innige Durchwirbelungen statt.

Weiterhin ist es zur besseren Anreicherung der Säure mit Salz und zur leichteren Umlaufbewegung der Säure dienlich, die sich auf der Säure fortlaufend ausscheidenden Unreinigkeiten vom Säurespiegel, auf dem sie sich ansammeln und schwimmen, ständig abzuziehen, und zwar selbsttätig, ohne besondere Aufwartung. Dies kann beispielsweise dadurch geschehen, daß über dem Säurespiegel in einem bestimmten Abstand von ihm ein zweckmäßig nach dem äußeren Behälterumfang geneigt verlaufendes Dach 9 vorgesehen wird und hieran innen etwa tangential verlaufende Schaufeln 10 angebracht werden, durch die die auf dem Säurespiegel sich absetzenden Unreinigkeiten bei der Säurebewegung zurückgehalten werden und an den Schaufeln entlang nach außen zu einer Stelle gleiten, bei der sie abgezogen werden, so daß immer nur reine Schwefelsäure der Kreislaufbewegung unterliegt.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Sättigers gegenüber den bekannten Sättigern sind mannigfachster Art. So z. B. sind die Herstellungskosten sowie Betriebsunterhaltungskosten infolge des Fortfallens der zusätzlichen Pumpen, Brausen oder Rührer wesentlich geringer, da damit auch zusätzliche Gasleitungen und Apparaturen in Fortfall kommen und auch Kompressionskosten für die Erzeugung von Preßgas eingespart werden. Der Einbau des Sättigers ist äußerst einfach, und es sind im Sättiger keine zur Störung führenden, beweglichen Teile vorhanden. Infolge der vorhandenen starken Saugwirkung findet eine intensive Durchmischung des Sättigerbades statt, es bilden sich daher im Säurebad keine neutralen Zonen, so daß der Säuregehalt des Bades sehr niedrig gehalten werden kann. Die starke, für die Umwälzung der Säureflüssigkeit vorhandene Saugwirkung gewährleistet auch eine ununterbrochene, zwangsläufige und gleichmäßig verteilte Einführung des gesamten Sättigerbades in die Reaktionszone, so daß dem Gas bei schneller und restloser Austragung der schwimmenden Verunreinigungen und damit guter Aufnahmefähigkeit der Säure das Ammoniak restlos entzogen wird und das Salz in gut exportfähiger Beschaffenheit anfällt. Endlich noch wird ein Verkrusten der Wände und der Decke des Sättigerbehälters oberhalb des Führungszylinders oder -kegels vermieden, da das Dach die zu Verkrustungen führenden Aufspitzungen der Säure ableitet.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Sättiger zur Gewinnung von Ammonsalzen, vorzugsweise für Ammonsulfat, aus bei der Verkokung von Kohlen anfallenden Gasen mittels verdünnter Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß um die Austrittsöffnungen (3) des Gaszuführungsrohres (2) ein bis nahezu an den Behältergrund bzw. an den Flüssigkeitsspiegel reichender Führungszylinder oder -kegel (4) so gelegt ist, daß die Austrittsöffnungen (3) des Gases innerhalb des Führungszylinders (4) enden, wodurch ohne Anordnung einer Pumpe, eines Rührers oder Brausen der Umlauf der Sättigerflüssigkeit gewährleistet ist.

2. Sättiger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Führungszylinder oder -kegel (4) mit Durchlässen (11) versehen ist, die den Säureumlauf in Einzelströme aufteilen.

3. Sättiger nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß oberhalb des Säurespiegels im Behälter (1) ein Säureauffangdach (9) mit tangential verlaufenden Schaufeln (10) vorgesehen ist.

Angezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 567 670, 639 041, 675 252, 692 457.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

99
901

Fig. 1

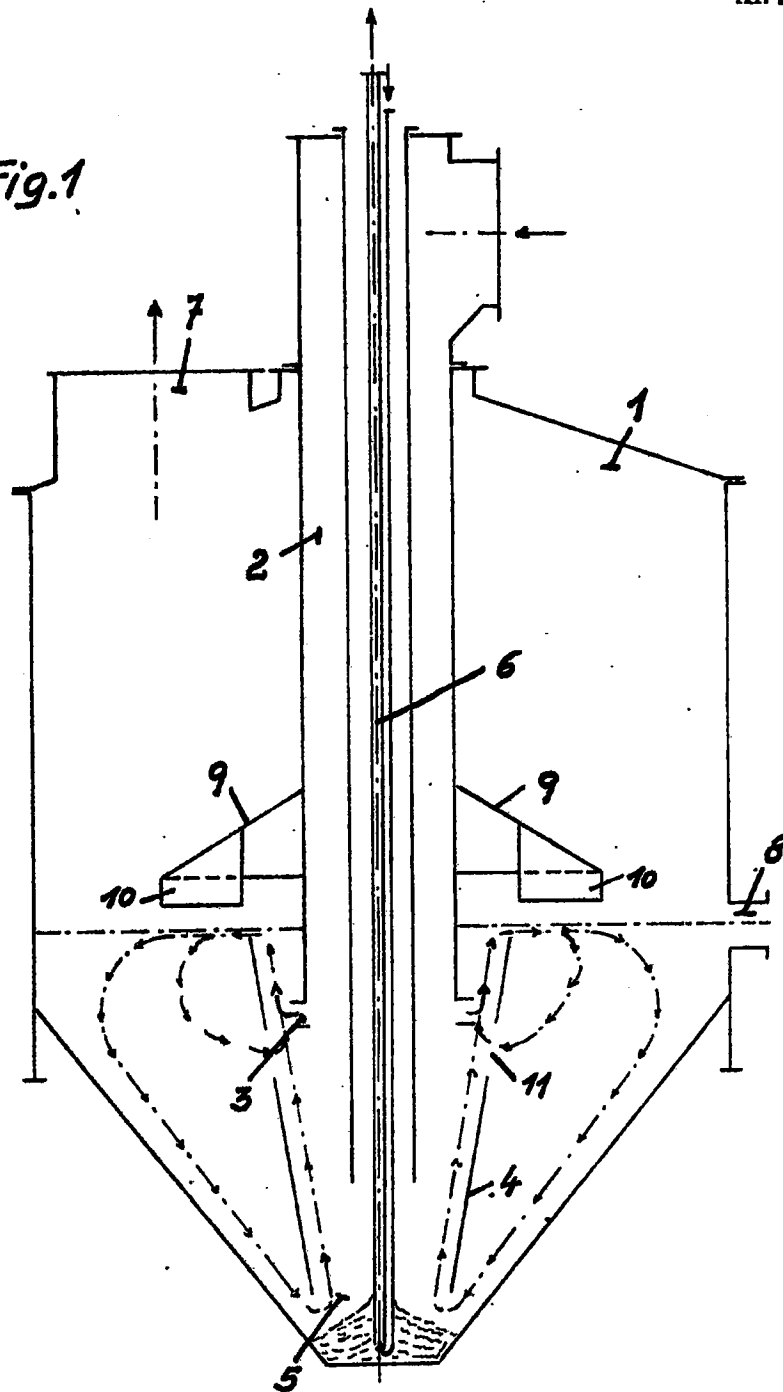
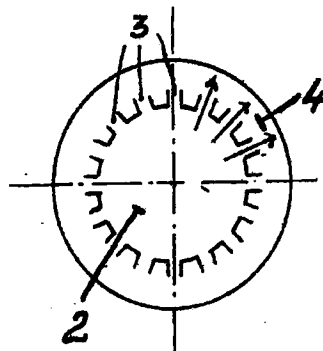


Fig. 2



D3 100
+00



Publication number: **0 577 213 A1**

EUROPEAN PATENT APPLICATION

Application number: **93201874.0**

Int. Cl.⁵: **C01B 21/14**

Date of filing: **28.06.93**

Priority: **02.07.92 NL 9201176**

Date of publication of application:
05.01.94 Bulletin 94/01

Designated Contracting States:
DE FR GB IT NL

Applicant: **DSM N.V.**
Het Overloon 1
NL-6411 TE Heerlen(NL)

Inventor: **Kamphuis, Carolus Hendrikus Maria**
Bornerveldstraat 67
NL-6121 HJ Born(NL)
Inventor: **Rouhof, Hendrikus Johannes**
Hermanus
Binsfelderhof 10
NL-6132 SG Sittard(NL)

Process for the preparation and purification of a hydroxylammonium salt solution.

The invention relates to a process for the preparation and purification of a hydroxylammonium salt solution, wherein the hydroxylammonium salt solution is separated by filtration from an aqueous reaction mixture, containing solid catalyst particles among other things, the filtration technique applied being a crossflow filtration technique, the pore diameter of the filter medium being 0.01-10 μm and the catalyst particles having an average size of 0.1-25 μm .

EP 0 577 213 A1

101
101

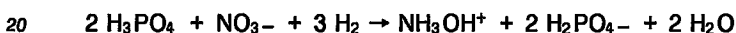
EP 0 577 213 A1

The invention relates to a process for the preparation and purification of a hydroxylammonium salt solution, wherein the hydroxylammonium salt solution is separated by filtration from an aqueous reaction mixture, containing solid catalyst particles among other things.

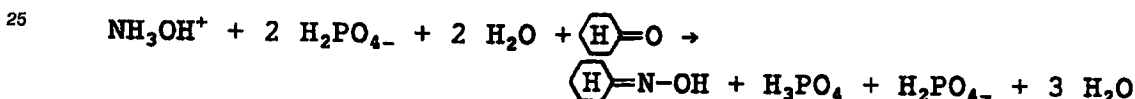
As is known, an important application of hydroxylammonium salts is the preparation of oximes from ketones or aldehydes, in particular the preparation of cyclohexanone oxime from cyclohexanone. For this preparation of an oxime a cyclic process is known wherein an acid-buffered reaction medium is kept in circulation via a hydroxylammonium salt synthesis zone and an oxime synthesis zone. The reaction medium is acid-buffered by means of for instance phosphoric acid and/or hydrogen sulphate and the buffer salts derived from these acids. In the hydroxylammonium salt synthesis zone nitrate ions or nitrogen oxides are converted with hydrogen to hydroxylamine. The hydroxylamine reacts with the free buffer acid to form the corresponding hydroxylammonium salt, which is then transported to the oxime synthesis zone, where the hydroxylammonium salt reacts with a ketone to form the corresponding oxime, with release of acid. After separation of the oxime from the reaction medium, the reaction medium is returned to the hydroxylammonium salt synthesis zone, after fresh nitrate ions or nitrogen oxides have been added to the reaction medium.

If the hydroxylammonium salt synthesis starts from a solution of phosphoric acid and nitrate, the chemical reactions mentioned above are represented as follows:

1) Preparation of the hydroxylammonium salt:



2) Preparation of the oxime:



3) Supply of HNO_3 to make up the depletion of nitrate ions after removal of the oxime formed:



The reaction is catalyzed heterogeneously. The catalyst applied in the preparation of the hydroxylammonium salt mostly consists of a metal from the platinum metal group, for instance Pd or Pd + Pt, as active component on a carrier material such as carbon. Further, minor quantities of other components can be added as activator. Possible components are Cu, Ag, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb and Bi.

It is known that with a Pd + Pt-on-carbon catalyst a high activity and a reasonable selectivity regarding the reaction of nitrate to hydroxylammonium salt are achieved. With a Pd-on-carbon catalyst a higher selectivity concerning the hydroxylammonium salt synthesis is achieved. But under comparable conditions the activity achieved with this catalyst is lower, so that mostly a Pd + Pt-on-carbon catalyst is preferred. The average particle size of the catalyst is in practice between 10 μm and 50 μm . The term 'average particle size' is understood to mean that 50 vol.% of the particles is larger than the specified diameter.

The preparation of the hydroxylammonium salt can take place in a device as described in NL-A-6908934. In the embodiment as described in said patent the reaction mixture leaving the hydroxylammonium salt synthesis zone is filtered, part of the dissolved hydroxylammonium salt being separated off and the remaining solution, including the catalyst, being returned to the hydroxylammonium salt synthesis zone. In a normal filtering procedure a layer of catalyst (filter cake) will be deposited on the filter material. Effective functioning of such a filter even requires the formation of a filter cake. However, the filter cake must not be allowed to become too thick as otherwise the filtrate flux is restricted too much and because in the filter cake in the absence of hydrogen decomposition of the desired product can occur. The filter cake will therefore have to be removed regularly. Removal of filter cake, for instance by backwashing, is laborious and is disturbing in a continuously operated process.

Apart from the filtration problem indicated above, it is desirable to improve the activity and selectivity achieved with the catalyst.

The object of the invention is to provide a process with an improved activity and selectivity of the reaction whereby nitrate or nitrogen oxides, respectively, is/are converted to the hydroxylammonium salt, and a process with an improved filtration.

102
101

EP 0 577 213 A1

This object is accomplished due to employment of a crossflow filtration technique, with the pore diameter of the filter medium between 0.01 and 10 μm , and due to the catalyst particles having an average size of 0.1-25 μm .

5 By applying the process according to the invention it is possible to either use smaller catalyst particles or to use relatively big catalyst particles and a higher catalyst concentration while the filtration can be carried out in a simple manner.

Crossflow filtration is a technique in which the solution to be purified flows parallel along the filter medium. The filtrate passes the filter medium without or almost without causing a filter cake to be formed because the solid particles are swept off the filter medium by the flow of the solution to be purified. As no
10 filter cake is formed, the said drawbacks of ordinary filtration are avoided.

The filtration technique which is equal to a process according to the invention is known as the 'crossflow microfiltration technique'.

In patent publication GB 1134963 a process is described wherein the hydroxylammonium salt solution is separated by crossflow filtration from an aqueous solution which among other things contains catalyst
15 particles. However, that patent publication describes a filter medium with a pore diameter of 90 μm , which is used to filter a relatively dilute mixture of 0.005 gram of catalyst particles per gram reaction mixture. This filter medium therefore is not quite suitable for the present process, in which particles smaller than 25 μm are used and in which usually higher catalyst concentrations are used. Especially while the process of GB 1134963 is started up and during the usual backwashing, more catalyst particles will get into the filtrate than
20 in a process according to the invention. It is surprising that the filter capacity of the filter according to the invention is higher than the flux of the example of GB 1134963, while applying almost the same pressure drop, smaller catalyst particles and a higher catalyst concentration than GB 1134963.

EP-A-52719 describes a cross flow filtration process for filtering a reaction mixture containing Pd catalyst and Pd-on-coal catalyst, while applying a polypropylene filter and a polysulfon filter. No mention is
25 made of catalyst particle size. In the examples the flux either decreased during filtration or a high frequency of back flushing (every 1.5 minute) had to be applied to overcome this problem.

According to the invention the pore diameter of the filter medium is higher than 0.01 μm , preferably higher than 0.05 μm and with the most preference higher than 0.1 μm . The pore diameter is smaller than 10 μm , preferably smaller than 5 μm and with the most preference smaller than 3 μm .

30 The catalyst concentration is in general between 0.001 and 0.1 gram of catalyst per gram of reaction mixture. It is advantageous to use a high catalyst concentration because a high catalyst concentration can increase reactor capacity or allows the reaction temperature to be lowered while maintaining reactor capacity. A lower reaction temperature is advantageous because the selectivity of the reaction increases at lower temperatures. As a rule the temperature is 5-10 °C lower than applied when using the relatively low
35 catalyst concentration (< 0.02 gram/gram). By applying the cross flow filtration technique according to the invention higher catalyst concentrations become possible. In case such high concentrations are applied in combination with conventional filtration techniques problems will occur during filtration. According to the present inventions preferably the catalyst concentration is higher than 0.005 gram catalyst per gram reaction mixture and with the most preference higher than 0.02 gram/gram.

40 In a first embodiment of the invention relatively small catalyst particles are applied which have an average size larger than 1 μm and preferably larger than 5 μm . The catalyst particles are smaller than 15 μm and with the most preference smaller than 10 μm . The use of these small catalyst particles surprisingly appears to bring about an increase in the catalyst-induced activity and selectivity of the reaction of nitrate or nitrogen oxides, respectively, to hydroxylammonium salt.

45 In a second embodiment of the invention relatively large catalyst particles are applied which have an average size smaller than 25 μm and are as a rule larger than 15 μm . Catalyst particles of this size are known for processes according to the invention (see NL-A-7902291). By applying the process according to the invention it is possible to prepare hydroxylammonium salt with a relatively high catalyst concentration of higher than 0.02 gram catalyst per gram of reaction mixture without filtration problems. The catalyst
50 concentration is as a rule smaller than 0.1 gram catalyst per gram reaction mixture. By applying a higher catalyst concentration (0.02-0.1 gram/gram) it is possible to perform the preparation of hydroxylammonium salt at a lower temperature while maintaining the same reactor capacity. As explained before a lower reaction temperature enhances the selectivity of the reaction to hydroxylammonium salt.

55 Application of a process according to the invention enables the hydroxylammonium salt production capacity and/or selectivity of the reaction of an existing installation to be increased.

An additional advantage of application of the process according to the invention in an existing installation is that it permits replacing a Pd+Pt-on-carbon catalyst by a Pd-on-carbon catalyst with maintenance of the activity and an increase in selectivity.

EP 0 577 213 A1

Another additional advantage is that it has appeared that the filtration capacity under operating conditions of the filter medium is larger than that of the usual filter media with filter cake formation.

The catalyst for preparation of a hydroxylammonium salt solution is preferably a Pd-on-carbon or a Pd+Pt-on-carbon catalyst. The Pd-on-carbon catalyst in general has a Pd content of 1 to 25 wt.%, preferably 7 to 20 wt.%. The Pd+Pt-on-carbon catalyst in general has a Pd+Pt content of 1 to 20 wt.%, preferably 5 to 15 wt.%. The Pd : Pt weight ratio is in general between 1 : 1 and 10 : 1.

The temperature at which the filtration is carried out will in part depend on the temperature prevailing in the hydroxylammonium salt synthesis zone and in part on the thermal stability of the filter medium. The filtration is in general carried out at a temperature of 25-100 °C, preferably at 35-65 °C.

The pressure at which the filtration takes place, as well as the pressure difference, will depend on the process pressure prevailing in the hydroxylammonium salt synthesis zone. The pressure applied will in general be between 0.6 and 5 MPa, preferably between 2 and 3 MPa. The pressure difference across the filter medium will depend on the filter medium and the desired capacity of the filter. In general the pressure difference will be between 0.02 and 1.5 MPa, preferably between 0.05 and 0.5 MPa.

A crossflow filter can be designed in several ways. Possible types of design are a plate geometry, a tubular geometry or a convoluted geometry.

The filter medium can be composed of several layers. The filter medium will mostly be composed of two layers, one having a constructive function and the other being the actual filter. The pore diameter of the constructive layer is in general larger than the pore diameter of the filter layer. In the present patent application the pore diameter is always understood to be the pore diameter of the filter layer.

The filter medium is in general a microporous substance, which is chemically resistant to the reaction mixture. Examples of suitable microporous substances are for instance carbon, sintered metal, polymers and materials of ceramic origin, such as for instance Al_2O_3 and SiC. Preferred materials for the filter medium are anorganic materials such as for instance SiC, carbon and sintered metal.

The invention will be further elucidated by means of the following examples without being restricted thereto.

Example I

A reaction mixture comprising per 3 kg of 0.21 kg H_3PO_4 , 0.26 kg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.22 kg $\text{NH}_3\text{OH.H}_2\text{PO}_4$, 0.27 kg NH_4NO_3 and 2.04 kg H_2O and catalyst particles in suspension (0.026 gram catalyst particles per gram reaction mixture) was filtered in a laboratory cross flow unit. The remaining mixture containing the catalyst particles was recycled to the storage tank which contained the reaction mixture used in this experiment. The temperature was 50 °C, the speed of the liquid through the cross flow pipes was 3 m/s and the pressure drop across the filter was 0.23 MPa. The cross flow filter was constructed of a hollow filter pipe with a 0.06 m diameter which was made of carbon. The pore diameter was 0.1 μm . The area of filtration medium was 0.15 m^2 . The filtrate was recycled to the storage tank which contained the reaction mixture. The experiment could thus be performed in a continuously way in which the feedstock always had the same composition. Every 15 minutes the filter was back flushed during 2 seconds with clean filtrate. The experiment was conducted successfully during several hours without any problems. The filtration flux remained constant (0.9 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hour}$) during the experiment and a clean filtrate was obtained.

Example II

A solution consisting of 0.59 kg/h H_3PO_4 , 0.44 kg/h NH_4NO_3 , 1.97 kg/h H_2O and 0.10 kg/h H_2 was supplied to a reactor, provided with a cooling jacket and a stirrer, at a temperature of 55 °C and a pressure of 1 MPa. The residence time was 1 hour and the concentration of Pd-on-carbon catalyst was 26 g catalyst per litre of reaction mixture. The average particle size of the catalyst was 3 μm and the Pd content of the catalyst was 10 wt.%. Per hour, 0.21 kg H_3PO_4 , 0.26 kg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.22 kg $\text{NH}_3\text{OH.H}_2\text{PO}_4$, 0.27 kg NH_4NO_3 and 2.04 kg H_2O was extracted from the reactor via an analogous cross flow filtration as described in Example I.

Via the gas drain, 0.09 kg per hour of gaseous products was discharged, consisting mainly of hydrogen (0.087 kg) and for the rest of nitrogen and nitrogen oxides.

Experiment III

Experiment I was repeated with the reaction mixture comprising per 3 kg of 0.39 kg H_3PO_4 , 0.14 kg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.11 kg $\text{NH}_3\text{OH.H}_2\text{PO}_4$, 0.35 kg NH_4NO_3 and 2.01 kg H_2O and catalyst particles in suspension

EP 0 577 213 A1

(0.026 gram catalyst particles per gram reaction mixture and a catalyst particle size of 23 μm). The filtration was conducted without any problems and a clean filtrate was obtained. The filtration flux remained constant (0.95 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hour}$) during the experiment.

5 Experiment IV

Example II was repeated with in principle the same catalyst, but the average catalyst particle size was now 23 μm . The catalyst concentration and the Pd content were the same as in Example II.

10 Per hour, 0.39 kg H_3PO_4 , 0.14 kg $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.11 kg $\text{NH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.35 kg NH_4NO_3 and 2.01 kg H_2O was extracted from the reactor via an analogous cross flow filtration as described in Example III. Via the gas drain, 0.094 kg per hour of gaseous products was discharged, consisting mainly of hydrogen (0.093 kg) and for the rest of nitrogen and nitrogen oxides.

Claims

15

1. Process for the preparation and purification of a hydroxylammonium salt solution, wherein the hydroxylammonium salt solution is separated by filtration from an aqueous reaction mixture, containing solid catalyst particles among other things, characterized in that a crossflow filtration technique is applied, the pore diameter of the filter medium being 0.01-10 μm and the catalyst particles having an average size of 0.1-25 μm .

20

2. Process according to claim 1, characterized in that the pore diameter of the filter medium being 0.05-10 μm and the catalyst particles having an average size of 0.1-10 μm .

25

3. Process according to any one of claims 1-2, characterized in that the catalyst concentration is between 0.02-0.1 gram catalyst per gram reaction mixture.

4. Process according to any one of claims 1-3, characterized in that the pore diameter of the filter medium is between 0.05 and 5 μm .

30

5. Process according to any one of claims 1-4, characterized in that the catalyst particles are Pd-on-carbon catalyst particles.

35

6. Process according to any one of claims 1-5, characterized in that the filter medium consists of a microporous substance.

7. Process according to claim 6, characterized in that the filter medium is of an anorganic structure.

40

8. Process for the preparation and purification of a hydroxylammonium salt solution, wherein the hydroxylammonium salt solution is separated by filtration from an aqueous reaction mixture, containing solid catalyst particles among other things, characterized in that a crossflow filtration technique is applied the pore diameter of the anorganic filter medium being 0.05-5 μm and the catalyst particles having an average size of 15-25 μm and the catalyst concentration is between 0.02-0.1 gram catalyst per gram reaction mixture.

45

9. Process for the preparation and purification of a hydroxylammonium salt solution, wherein the hydroxylammonium salt solution is separated by filtration from an aqueous reaction mixture, containing solid catalyst particles among other things, characterized in that a crossflow filtration technique is applied the pore diameter of the anorganic filter medium being 0.05-5 μm and the catalyst particles having a average size of 1-15 μm .

50

10. Process as substantially described in the specification and the examples.

55

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C., (25 de Noviembre del 2008).

Abogado
Jimena Escobar Uribe
Solicitante: DSM IP Assest B.V.

ASUNTO	Radicación	03-99111
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Oficio	
	Folios	012 0639

Patente de Invención	☒	Patente de Modelo de Utilidad	☐
Vía Nacional	☐		
Vía PCT (fase nacional)	☒	Cap. I	☐
		Cap. II	☒
No. Sol. Internacional	WO 02/081374 A1		
Fecha de Presentación Internal.	17 de Octubre del 2002		

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

- 1.1. Descripción: Folios: 6 a 21
- 1.2. Reivindicaciones: Folios 22 a 25 (capítulo reivindicatorio original)
Folios 93 a 95 (capítulo reivindicatorio modificado)
- 1.3. Prioridad: 9 de abril del 2001, Holanda, No. solicitud. 01201312.4

2. Análisis de la Prioridad

Se comparó la materia presentada en el documento reivindicado como prioridad con respecto a la materia que se encuentra contenida en la solicitud y se observa que esta coincide, por lo tanto la prioridad es aceptada.

3. Objeto de la invención

- *Título de la solicitud: "Proceso para clasificar por tamaño cristales de sulfato de amonio que están presentes en una suspensión".*

El objeto de la presente solicitud de patente de invención consiste en:

Reivindicación 1: Proceso para clasificar por tamaño cristales de sulfato de amonio utilizando un tamiz, comprendiendo dicho proceso: a) alimentar una suspensión de alimentación al tamiz, comprendiendo dicha suspensión de alimentación dichos cristales de sulfato de amonio en una solución de sulfato de amonio. b) Clasificar por tamaño los cristales de sulfato de amonio por medio de un tamiz ubicado en dicha primera cámara. c) retirar una suspensión de producto de una segunda cámara ubicada detrás del tamiz, dicha suspensión del producto comprende cristales de sulfato de amonio que han sido transportados a través de las aberturas del tamiz. d) retirar una suspensión de producto del tamiz, la cual comprende cristales de sulfato de amonio y solución de sulfato de amonio que no fueron transportados a través de las aberturas del tamiz caracterizado porque el tamiz se mantiene sumergido constantemente en la suspensión.

Reivindicación 2: El proceso comprende controlar el flujo de la suspensión de alimentación que entra a la primera cámara, el flujo de la suspensión de impregnación que sale de la segunda cámara y/o régimen de flujo de la suspensión de producto que sale de la primera cámara de tal manera como para mantener ambos lados del tamiz sumergidos en líquido, donde dicho control de flujo se lleva a cabo mediante el uso de entradas y salidas; vertederos o uno o más válvulas ajustables.

Reivindicaciones 3 a 9: Proceso caracterizado porque la suspensión de alimentación que se alimenta a la cámara del tamiz comprende menos de 25% en volumen de cristales de sulfato de amonio. La suspensión del producto que se extrae de la cámara del tamiz comprende menos de 50% en volumen de cristales de sulfato de amonio. El transporte de la suspensión del lado del tamiz al que se alimenta la suspensión de alimentación tiene lugar a una velocidad de 0.01 m/s, en un sentido paralelo al tamiz. El proceso comprende remover los cristales de sulfato de amonio del tamiz por medios mecánicos seleccionados de medios de raspado, medios de agitación y un tornillo sinfin. Durante el proceso se previene el contacto de las aberturas del tamiz con el aire.

El solicitante en su capítulo descriptivo presenta el siguiente objeto de la solicitud: "La invención se relaciona con un proceso para clasificar por tamaño cristales de sulfato de amonio utilizando un tamiz, comprendiendo dicho proceso alimentar una suspensión de alimentación al tamiz, comprendiendo dicha suspensión de alimentación dichos cristales de sulfato de amonio en una solución de sulfato de amonio y clasificar por tamaño los cristales de sulfato de amonio".

- *Clasificación Internacional de Patentes (IPC.): C01C 1/248*

4. De la solicitud de Patente

El solicitante realizó modificaciones al capítulo reivindicatorio las cuales no modifican el objeto inicial de la solicitud y tampoco amplían la materia presentada inicialmente.

4.1. Descripción (artículo 28 D. 486)

A lo largo del capítulo descriptivo se hace referencia a los siguientes términos: suspensión de alimentación, suspensión del producto y suspensión de impregnación. No es clara la diferencia que existe entre los tres tipos de suspensiones; por lo que se debería realizar una aclaración con respecto al significado que cada término tiene dentro del contexto de la invención.

De esta manera el capítulo descriptivo de la solicitud, carece de claridad por lo cual es difícil su comprensión y por ende la determinación de las características técnicas que puedan hacer diferente este sistema con respecto a sistemas similares reportados en el estado de la técnica.

5. Determinación del Estado de la Técnica

La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el Estado de la Técnica es la fecha de presentación de la solicitud prioritaria la cual corresponde al 9 de abril del 2001. Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes documentos más relevantes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación
D1	XP002152910	Granule ammonium sulphate preparation draw part ammonium sulphate slurry crystal classify return classify slurry mother liquid.	1992-01-29
D2	DE 926244	Sättiger zur Gewinnung von Ammonsalzen, vorzugsweise für Ammonsulfat	1955-04-14
D3	EP 0577213 A 1	Process for the preparation and purification of hydroxylammonium salt solution.	1994-01-05

12. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

12.2 Nivel inventivo (artículo 18 D486)

En la anterioridad D1 (folio 83) se presenta un cristalizador continuo de suspensiones de sulfato de sodio. El cristalizador continuo tipo Oslo, se alimenta con una suspensión al 45% en peso de sulfato de amonio y produce cristales de sulfato de amonio al 80% en peso con tamaño inferior a 10 mallas.

En la anterioridad D2 se presenta un sistema de cristalización en forma continua de suspensiones de sulfato de amonio en el cual la suspensión se va recirculando y se van obteniendo los diferentes recuperados de cristales.

En la anterioridad D3 se presenta un proceso para la preparación y purificación de soluciones de sales de hidroxilamonio, la sal de hidroxilamonio en solución es separada por filtración de una mezcla de reacción acuosa que contiene partículas de un catalizador sólido. La técnica de filtración involucra filtración a contraflujo, el diámetro de poro del filtro se encuentra entre 0.01-10 μm y el tamaño promedio de las partículas del catalizador es de 0.1-25 μm . La filtración a contraflujo permite que no se depositen las partículas en el medio filtrante.

De otra parte, el uso de pequeñas partículas del catalizador permite aumentar la selectividad de la reacción del nitrato u óxidos de nitrógeno respectivamente a sales de hidroxilamonio. El medio filtrante se puede componer de varias capas.

En las anterioridades se presentan sistemas de cristalización de soluciones concentradas de sulfato de amonio, o producción del mismo, por medio de las cuales se van retirando las diferentes fracciones de cristales de sulfato de amonio de forma continua. Con la información presentada en cada una de las anterioridades es posible derivar el sistema presentado en la solicitud, de esta manera la solicitud carece de Nivel Inventivo.

13. Conclusión:

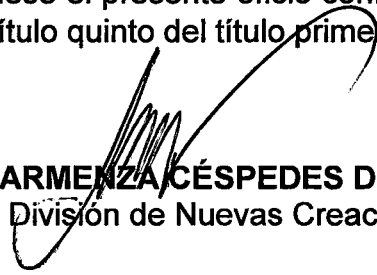
Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

Nº	Documento Nº	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	XP002152910	1 a 9	Nivel Inventivo
D2	DE 926244	1 a 9	Nivel Inventivo
D3	EP 0577213 A 1	1 a 9	Nivel Inventivo

13 Respuesta a los argumentos del solicitante:

En su memorial de respuesta el solicitante presenta las modificaciones efectuadas al capítulo reivindicatorio las cuales fueron aceptadas por esta oficina.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única Nº 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha
23 ENE. 2009

CONCEPTO TÉCNICO No. 3871	EXAMINADOR TÉCNICO Código No.202064
-------------------------------------	---