

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 895 952**

51 Int. Cl.:

B01D 9/00 (2006.01)

C01B 25/234 (2006.01)

C01B 25/237 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2013 PCT/EP2013/077079**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2014 WO14108285**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2013 E 13811199 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.09.2021 EP 2928574**

54 Título: **Proceso de cristalización de etapas múltiples y aparato para purificar un compuesto**

30 Prioridad:

14.01.2013 EP 13151207

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

23.02.2022

73 Titular/es:

**SULZER MANAGEMENT AG (100.0%)
Neuwiesenstrasse 15
8401 Winterthur, CH**

72 Inventor/es:

**JANSEN, HALBE y
PFEIL, MATHIAS**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 895 952 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de cristalización de etapas múltiples y aparato para purificar un compuesto

La invención se refiere a un procedimiento para purificar un compuesto según la introducción de la reivindicación independiente 1 y un aparato para purificar un compuesto según la introducción de la reivindicación independiente 7.

- 5 Un compuesto, por ejemplo ácido fosfórico de alta pureza, purificado a partir de un compuesto impuro, por ejemplo una alimentación de ácido fosfórico, es adecuado, en particular, para su uso en la industria de los semiconductores y en otras industrias de la electrónica, p. ej. como grabador. En esas aplicaciones, la presencia de cantidades insignificantes de iones metálicos o metaloides ya puede afectar significativamente la calidad de los chips y placas de circuito producidos. Las impurezas metálicas típicas incluyen potasio, sodio, hierro, aluminio y magnesio, y las
- 10 impurezas metaloides típicas incluyen arsénico y boro. Por ejemplo, the Global Process Chemicals Committee and the North American Process Chemicals Committee proporcionan a la industria las especificaciones para tales impurezas en su documento SEMI C36-0301 - Specifications for Phosphoric Acid.

- El compuesto, en particular el ácido fosfórico de alta pureza, también se requiere para otros usos. Su capacidad única para resistir la oxidación, la reducción y la evaporación lo hace particularmente útil para procedimientos industriales y de fabricación de alta pureza. Como ya se mencionó anteriormente, una aplicación importante es la industria
- 15 electrónica, donde, por ejemplo, el ácido fosfórico se usa para grabar las partes de una superficie fotosensible de una oblea que previamente han sido expuestas a la luz ultravioleta. Debido a la reacción deseada entre el ácido fosfórico en esta aplicación como grabador y las partes metálicas del producto semiconductor, una cantidad significativa de ácido se debe descargar de dicho proceso y reemplazar por ácido nuevo para evitar la acumulación de estas impurezas hacia un nivel inaceptable. Dado que se acumula una gran cantidad de ácido descargado y los niveles tolerables son notablemente bajos, por tanto, es económica y ecológicamente atractivo recuperar dicho compuesto gastado.

- Se conocen muchos procedimientos de purificación diferentes a partir del estado de la técnica anterior. Su objetivo es aumentar el nivel de pureza del compuesto más allá de esos valores, que son aceptables para otras aplicaciones fuera de la industria electrónica. Dichos procedimientos de purificación conocidos para compuestos para su uso en
- 25 aplicaciones industriales, alimentarias o farmacéuticas incluyen extracción con disolventes, precipitación química, absorción, métodos de intercambio iónico, entre otros. Estos procedimientos conocidos tienen la desventaja de ser complejos y típicamente se limitan a una impureza o tipo de impureza específico.

- En el estado de la técnica se sabe que los procedimientos o etapas de cristalización se pueden llevar a cabo típicamente en múltiples etapas, tales como cristalización en múltiples capas o en múltiples etapas de cristalización en masa fundida en suspensión. En la presente solicitud, una etapa de cristalización se define como aquella que comprende una o más etapas de cristalización. Por tanto, una etapa de cristalización en capas comprende una o más etapas de cristalización en capas, y un paso de cristalización en suspensión comprende una o más etapas de cristalización en suspensión.
- 30

- De manera similar, los aparatos de purificación o las unidades de cristalización pueden comprender múltiples subunidades de cristalización, tales como cristalización de múltiples capas o múltiples subunidades de cristalización en suspensión. En la presente solicitud, una unidad de cristalización se define como aquella que comprende una o más subunidades de cristalización. Por tanto, una unidad de cristalización en capas comprende una o más subunidades de cristalización en capas, y una unidad de cristalización en suspensión comprende una o más subunidades de cristalización en suspensión.
- 35

- Se da a conocer información adicional sobre cristalizadores y su funcionamiento en Handbook of Industrial Crystallization, 2ª edición, de Allan S. Myerson, publicado el 9 de enero de 2002 por Butterworth-Heinemann, Woburn, MA ISBN: 978-0750670128 y Crystallization Technology Handbook, 2ª edición, editado por A. Mersmann, publicado en 2001 por Marcel Dekker, Basilea, ISBN: 0-8247-0528-9.
- 40

- El documento EP2 471 739 A1 da a conocer un procedimiento y una planta para purificar una corriente que comprende ácido fosfórico y una primera cantidad de impurezas, en el cual el método comprende las etapas de i) formación de una suspensión de cristales de ácido fosfórico en unas aguas madre de agua, de ii) separación de los cristales de ácido fosfórico del licor madre por filtración en una columna de lavado que comprende al menos un elemento filtrante, mientras se forma un lecho empaquetado de cristales provenientes de la suspensión cerca de dicho elemento filtrante, de iii) lavado de cristales de ácido fosfórico separados en la columna de lavado llevando un líquido de lavado en
- 45
- 50 contracorriente a los cristales en el lecho hasta un frente de lavado, donde el líquido de lavado recristaliza, de iv) formación de una corriente purificada que comprende ácido fosfórico y una cantidad reducida de impurezas fundiendo al menos parte de los cristales lavados, y de v) extracción de la corriente purificada de la columna de lavado.

- El documento US 2011/0105791 A1 describe un método de purificación para ácido acrílico, que se lleva a cabo en una planta de cristalización de tres etapas, donde la primera etapa de cristalización es preferiblemente un cristalizador en suspensión
- 55

El documento EP 0 616 998 A1 describe un procedimiento para la purificación de ácido acrílico en un procedimiento de cristalización de múltiples etapas. Las etapas 1 y 2 pueden ser pasos de cristalización estática, mientras que los

pasos restantes son pasos de cristalización dinámica.

Se pueden encontrar más antecedentes sobre la cristalización en suspensión en la patente US 8,034,312. La patente US 8,034,312 describe un método para la purificación de ácido fosfórico de alta pureza mediante cristalización en suspensión. El ácido fosfórico de alta pureza se cristaliza como una forma de semihidrato y la posterior separación de dichos cristales en una columna de lavado produce una disolución de ácido / agua de alta pureza que se ha reducido de la mayoría de los metales, metaloides e impurezas distintas del agua. De este modo se separan unas aguas de alimentación ricas en ácido fosfórico en un semihidrato de ácido fosfórico de alta pureza y unas aguas madre que contienen casi todas las impurezas que estaban originalmente presentes en la alimentación. La concentración de iones metálicos y metaloides individuales en el ácido fosfórico de alta pureza está en el rango de 100 a 1000 partes por billón (ppb) de cada ión metálico o metaloide. Se constató que el método tiene límites más bajos más allá de los cuales no se puede reducir más la concentración de algunos iones metálicos o metaloides. Además, el método también conduce a plantas de cristalización con un gran número de equipos y una baja recuperación de ácido fosfórico de la alimentación. También generan corrientes de residuos separados que deben tratarse por separado y, como resultado, son prohibitivamente costosos.

Además, la patente US 8,034,312 describe el efecto de la adición de agua sobre la viscosidad del ácido fosfórico. Una consecuencia indeseable del método descrito es el efecto negativo de la adición de agua sobre la diferencia de temperatura de la columna de lavado, ΔT . Aunque la patente 8,034,312 describe un efecto positivo de la adición de agua sobre la eficacia de la columna de lavado con respecto al lavado debido a cristales más grandes y una menor viscosidad de las aguas madre. También es un hecho que el aumento de ΔT conduce a una menor porosidad en la parte lavada del lecho de cristal en la columna de lavado. Esta porosidad tiene un efecto negativo sobre la capacidad de la columna de lavado. En la práctica, esto significa que el aumento de la eficacia debe equilibrarse con la necesidad de más equipo.

Por tanto, el objeto de la invención es proporcionar un procedimiento y un aparato para purificar un compuesto, en particular ácido fosfórico de alta pureza, que sean económicamente atractivos y operativamente simples.

Los objetos de la invención que satisfacen este objeto se caracterizan por las características de la reivindicación 1 del procedimiento independiente y la reivindicación 7 del aparato independiente.

Las reivindicaciones dependientes se refieren a formas de realización particularmente ventajosas de la invención.

Según la invención, esto se consigue mediante un procedimiento para purificar un compuesto que comprende una etapa de cristalización en suspensión. Además, el procedimiento comprende una etapa de cristalización en capas y un paso de almacenamiento de un producto intermedio obtenido del paso de cristalización en capas antes de su purificación adicional en el paso de cristalización en suspensión. De forma análoga a los pasos de cristalización, el paso de almacenamiento puede comprender una o más etapas.

Según la invención, estos objetos se consiguen mediante un aparato para purificar un compuesto que comprende una unidad de cristalización en suspensión. Además, el aparato comprende una unidad de cristalización en capas y una unidad de almacenamiento ubicada después de la unidad de cristalización en capas y antes de la unidad de cristalización en suspensión. De manera análoga a las unidades de cristalización, la unidad de almacenamiento puede comprender una o más subunidades.

El compuesto se purifica mediante una combinación de cristalización en capas y en suspensión, en la que el producto intermedio de la cristalización en capa se almacena adicionalmente en el paso de almacenamiento y seguido de una purificación adicional en el paso de cristalización en suspensión.

Para llevar a cabo el proceso, el aparato para purificar un compuesto comprende una o más subunidades de cristalización en suspensión, una o más subunidades de cristalización en capas y una o más subunidades de almacenamiento ubicadas después de una o más subunidades de cristalización en capas y antes de una o más subunidades de cristalización en suspensión. Un producto intermedio puede transportarse desde una unidad o subunidad a otra mediante un transportador, por ejemplo, una bomba y una tubería.

Como resultado, las concentraciones de todos los diferentes iones metálicos o metaloides se pueden reducir a cualquier nivel deseado combinando una capa y un paso de cristalización en suspensión en serie con un paso de almacenamiento intermedio. El procedimiento y el aparato para purificar el compuesto, en particular el ácido fosfórico de alta pureza, utilizan el hecho de que la eficiencia de separación para diferentes impurezas de iones metálicos o metaloides es muy diferente para las diferentes tecnologías de cristalización. En la cristalización en capas se forman pocos núcleos y se hacen crecer hasta obtener cristales grandes, mientras que en la cristalización en suspensión, en relación con la cristalización en capas, se forma continuamente un enorme número de núcleos que crecen entonces hasta obtener cristales relativamente pequeños. Con la cristalización en suspensión, sin importar cuántas etapas de cristalización en suspensión se apliquen, para algunos iones metálicos o metaloides específicos no es posible una reducción adicional por debajo de una cierta concentración de iones metálicos o metaloides. Sorprendentemente, la cristalización en capas mostró una disminución adicional estable en tal concentración de iones metálicos o metaloides con cada paso. Sin desear estar ligados a ningún mecanismo particular, los inventores creen que este sorprendente efecto puede deberse a la capacidad de algunos compuestos, tales como el ácido fosfórico, para formar fácilmente complejos con iones metálicos,

y que dichos complejos sirven entonces como fuentes de nucleación. Como resultado, existe por tanto un límite inferior para la concentración mínima de iones metálicos en el cristal fundido en el caso de cristalización en suspensión, mientras que este efecto tiene consecuencias insignificantes para la cristalización en capas.

La principal ventaja de una combinación de las dos tecnologías, cristalización en capas y en suspensión, y el paso de almacenamiento es que ahora es posible una producción industrial y una gran cantidad del compuesto purificado. Además, también es posible recuperar el compuesto de la alimentación. Aunque esta recuperación es menos importante, ya que el desecho de la cristalización se puede utilizar para otras aplicaciones que son menos exigentes en términos de concentración de iones metálicos o metaloides. Sin embargo, para reducir el número de pasos de cristalización es interesante utilizar una alimentación que sea lo más baja posible en concentración de impurezas metálicas o metaloides. Esta alimentación tendrá un precio de coste más alto que la alimentación normal y una alta recuperación se convierte en una ventaja económica.

Además, una de las ventajas debidas al uso del paso y la unidad de almacenamiento consiste en que esto permite combinar en un proceso las ventajas de la cristalización en capas con las de la cristalización en suspensión. Además, el procedimiento y el aparato de la invención serán adecuados para producir compuestos ultrapuros a partir de una alimentación impura.

Debido a la aplicación ventajosa de las etapas y unidades combinadas de cristalización y almacenamiento en capas y suspensión, el producto final es esencialmente el compuesto ultrapuro.

El compuesto de la invención no está específicamente limitado y puede ser de naturaleza inorgánica, orgánica u organometálica. Los compuestos particularmente preferidos serán aquellos que formen fácilmente complejos con iones metálicos o metaloides, tales como aquellos compuestos que tienen grupos ácidos o grupos básicos. Algunos ejemplos de compuestos que forman fácilmente complejos metálicos son aquellos que contienen grupos funcionales sulfonato, fosfonato, amina, ciano, carboxilato, oxilato, acetato, tiol. Los ácidos orgánicos e inorgánicos también son compuestos que forman fácilmente complejos metálicos. En una forma de realización preferida, el compuesto es ácido fosfórico. Debido al hecho de que el ácido fosfórico, en particular el ácido fosfórico de alta pureza o el ácido fosfórico de grado electrónico, tiene especificaciones muy especiales (p. ej. según SEMI C36-0301) para reducir los niveles de impurezas requeridos en ppb es muy ventajosa la aplicación de pasos de cristalización en capas y suspensión combinados y almacenamiento. Además, el proceso y el aparato son particularmente buenos porque son flexibles en las propiedades y cualidades de la corriente de alimentación para producir ácido fosfórico. Además, es posible una recuperación muy alta para la misma alimentación.

Según otra realización preferida, el compuesto purificado contiene una o más impurezas metálicas o metaloides, preferiblemente arsénico y / o boro, donde la concentración de cada impureza metálica o metaloide es menor de 1000 ppb, preferiblemente menor de 250 ppb, más preferiblemente 100 ppb, del modo más preferible 50 ppb. Como resultado, todas las concentraciones de iones metálicos y metaloides diferentes pueden reducirse al nivel mencionado y el producto es un compuesto de alta pureza, por ejemplo, ácido fosfórico de grado electrónico para grabado de chip. En el estado de la técnica se conocen una variedad de métodos para medir impurezas inorgánicas tales como metales y metaloides. Dichos métodos incluyen espectrometría de masas, espectroscopía de absorción atómica (AAS), espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), voltamperometría de arrastre y cromatografía iónica. Las concentraciones de estas impurezas según la presente invención se miden mediante espectrometría de masas. La aplicación de la espectroscopía de masas para el análisis de impurezas metálicas y metaloides es bien conocida en la técnica, por ejemplo, como se describe en Applications of Inorganic Mass Spectrometry, por J.R. de Laeter, publicado por Wiley en 2001, ISBN-13: 978-0471345398.

Una forma de realización adicional de la invención consiste en que el procedimiento comprende una etapa de cristalización en una capa y dos o más, preferiblemente tres, etapas de cristalización en suspensión, donde la etapa de cristalización en una capa se lleva a cabo antes de las dos o más, preferiblemente tres, etapas de cristalización en suspensión. El compuesto, en particular el ácido fosfórico de alta pureza, es conocido por su capacidad para formar complejos con iones metálicos y metaloides y tales complejos sirven como fuentes de nucleación, causando así un límite inferior para la concentración de iones metálicos y metaloides en el cristal fundido para la cristalización en suspensión. La cristalización en capas mostró una disminución estable de dicha concentración de iones metálicos y metaloides de una etapa a otra. Por lo tanto, es una ventaja llevar a cabo una o más etapas de cristalización en capas antes de las dos o más, preferiblemente tres etapas de cristalización en suspensión. Esta forma de realización describe una configuración que ha sido probada, que muestra el efecto del método sobre las concentraciones de impurezas metálicas y metaloides en el ejemplo.

Según otra forma de realización preferida, la una o más etapas de cristalización en capas se llevan a cabo en una unidad de cristalización estática o una unidad de cristalización de película descendente, preferiblemente una unidad de cristalización estática. En una forma de realización preferida adicional de la invención, una o más subunidades de cristalización en capas son subunidades de cristalización estática o subunidades de cristalización de película descendente, preferiblemente subunidades de cristalización estática.

Las diversas unidades o subunidades de cristalización pueden equiparse, por ejemplo, con depósito(s) intermedio(s) apropiados y conexiones de fluido de modo que se puedan llevar a cabo etapas de cristalización adicionales dentro

de la misma unidad o subunidades. Las diversas corrientes de productos y subproductos de las unidades o subunidades de cristalización pueden controlarse convenientemente por medio del balance de masa en depósitos colectores conectados directamente a la unidad o subunidad de cristalización. Los requisitos de calentamiento y enfriamiento de las unidades y subunidades de cristalización pueden variar, por ejemplo, en función del tiempo, y pueden usarse ventajosamente sistemas de almacenamiento de energía para minimizar las fluctuaciones en las demandas de vapor y refrigeración. Las unidades y subunidades de cristalización pueden controlarse convenientemente mediante un sistema informático utilizando instrumentos de medición de nivel y temperatura, así como válvulas de control o encendido / apagado.

Además, una salida de la unidad de cristalización en capas está en comunicación de fluidos con la entrada de la unidad de almacenamiento y una salida de la unidad de almacenamiento está en comunicación fluida con la entrada de la unidad de cristalización en suspensión. Comunicación de fluidos significa que un transportador, por ejemplo una bomba y / o una tubería, transporta el fluido entre la salida de la unidad de cristalización en capas y la entrada de la unidad de cristalización en suspensión y / o entre la unidad de almacenamiento. La temperatura de cristalización en una unidad o subunidad de cristalización específica, como se menciona en la especificación de esta solicitud, se expresa en grados Celsius (°C), y se mide mediante medición del punto de fusión de la corriente de licor madre extraída de la unidad o subunidad de cristalización específica. Debido a la alta viscosidad del compuesto, se prefiere la unidad de cristalización estática. Por tanto, la cristalización estática es un método económico de purificación a gran escala industrial.

Las unidades de cristalización de película descendente y su funcionamiento son bien conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo, como se describe en los documentos US Re. 32,241 o US 3,621,664. A menos que se indique lo contrario, las unidades de cristalización de película descendente convencionales se pueden usar y operar como se conoce en el estado de la técnica. Las unidades de cristalización estática y su funcionamiento son bien conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo, como se describe en Sulzer Technical Review 2/99 págs. 8-11, Sulzer Technical Review 1/2006 págs. 4 - 6, o el documento US 6,145,340.

Cualquier paso de cristalización en suspensión presente en el procedimiento comprende una etapa de lavado y separación sólido-líquido, y en la que la etapa de separación y lavado sólido-líquido se lleva a cabo en una columna de lavado que tiene un circuito de fusión, preferiblemente una columna de lavado de lecho empaquetado. Además, se añade un disolvente al circuito de fusión, en el que el disolvente es preferiblemente agua.

Las columnas de lavado tienen una eficacia de separación muy alta, por ejemplo, los cristales que van a la columna de lavado se recuperan como producto. Las centrifugadoras lavan la torta con parte del producto que se recicla a la etapa de cristalización (10 - 15%) y, por lo tanto, requiere una mayor capacidad de cristalización. Por el contrario, el líquido de lavado en una columna de lavado no se mezcla con las aguas madre en la columna de lavado. Ventajosamente, los problemas mencionados al principio de esta sección se resuelven combinando la unidad de cristalización en suspensión con una columna de lavado como dispositivo de separación del compuesto. Además, se ha constatado que, a pesar de las altas viscosidades presentes en el proceso de la invención y sus ejemplos aquí, (i) podría obtenerse un producto de cristal que es tratable en una columna de lavado añadiendo un disolvente al circuito de fusión, preferiblemente agua, y (ii) se pueden obtener altas relaciones de purificación con tal dispositivo de columna de lavado.

El método según la invención mejora la eficacia y la capacidad de la columna de lavado simultáneamente mediante adición de agua no a las aguas madre como en la patente. 8,034,312, sino al circuito de fusión mediante una bomba dosificadora. El efecto de disminución de la viscosidad no se limita ahora a las aguas madre (importante para la parte no lavada del lecho de cristal), sino que también se produce para el líquido de lavado (importante para la parte lavada del lecho). Esta disminución general de la viscosidad en todo el lecho cristalino de la columna de lavado provoca un aumento de la capacidad. Un beneficio adicional es que la cantidad total de agua agregada puede ser menor. El agua adicional agregada al líquido de lavado (por ejemplo, el líquido de lavado puede contener 8,4% de agua en una forma de realización) no recrystalizará en el frente de lavado (un mol de agua crystalizará en el frente de lavado junto con dos moles de fosfórico ácido para formar un mol de nuevo cristal de semihidrato) y, por lo tanto, se mezclará con las aguas madre en la parte sin lavar del lecho cristalino. La mezcla de las aguas madre entre los cristales de la parte sin lavar del lecho de cristales con las aguas madre en la masa es un proceso lento y, por lo tanto, la concentración de agua en las aguas madre entre los cristales en el lecho de cristales en condiciones de equilibrio (condiciones después de alcanzar operación en estado estable) será mayor que la concentración de agua en las aguas madre presentes en la suspensión del cristizador.

En una realización preferida, la unidad de cristalización en capas es una unidad de cristalización estática o una unidad de cristalización de película descendente, preferiblemente una unidad de cristalización estática. Un cristizador de película descendente es una opción para la cristalización en capas, pero solo en una pequeña gama de líquidos de alta viscosidad. Aunque se prefieren los cristizadores estáticos debido a su gran ventana operativa.

El aparato comprende adicionalmente una o más columnas de lavado para un circuito de fusión, preferiblemente columnas de lavado de lecho empaquetado. Además, el circuito de fusión tiene una entrada para añadir un disolvente. La unidad de cristalización en suspensión tendrá una subunidad de separación sólido-líquido. En una forma de realización preferida, la unidad de separación sólido-líquido comprende una o más columnas de lavado con un circuito de fusión, preferiblemente columnas de lavado de lecho empaquetado. El proceso descrito anteriormente se lleva a cabo y se aplica en el aparato, en particular en una o más columnas de lavado.

En otra realización preferida, la purificación de una corriente de alimentación para formar un compuesto purificado que tiene una o más impurezas metálicas o metaloides, en el que la concentración de cada impureza metálica o metaloide es menos de 1000 ppb, preferiblemente menos de 250 ppb, más preferiblemente 100 ppb, del modo más preferible 50 ppb. Además, se puede utilizar el aparato para la producción de ácido fosfórico de grado electrónico según lo especificado por SEMI C36-0301.

La invención se explicará con más detalle a continuación con referencia al dibujo. Se muestran en una representación esquemática:

Figura 1 diagrama de bloques que muestra las posibles combinaciones de cristalización en capa y en suspensión según la invención;

10 Figura 2 diagrama de bloques de una primera forma de realización del proceso de cristalización según la invención;

Figura 3 una primera forma realización de una columna de lavado con adición de agua, lecho de cristal y partes adyacentes del aparato según la invención;

15 Figura 4 el lado del raspador de la columna de lavado de tipo pistón junto con el circuito de masa fundida en detalle;

Figura 5 el lecho de cristal en la columna de lavado y los componentes adyacentes en detalle.

La Figura 1 muestra un diagrama de bloques que muestra las posibles combinaciones de pasos y etapas de cristalización en capas y suspensión según la invención. N representa el número total de etapas de cristalización. $n_{\text{suspensión}}$ representa el número de etapas que utilizan tecnología de cristalización en suspensión, n_{capa} el número de etapas que utilizan tecnología de cristalización en capas y $n_{\text{almacenamiento}}$ el número de etapas que utilizan tecnología de almacenamiento. La secuencia de las tecnologías y el número de etapas es una función de la composición de la alimentación, el requisito de recuperación y la especificación del producto requerida. Una etapa no representa necesariamente hardware en forma de unidad o subunidad de cristalización. Es posible realizar una o más etapas en la misma unidad. Por ejemplo, se pueden realizar múltiples etapas en múltiples unidades o se pueden realizar múltiples etapas en la misma unidad, haciendo uso de pasos / unidades de almacenamiento intermedias. Para llevar a cabo múltiples etapas en la misma unidad y también para conectar un paso de cristalización en capas, por naturaleza un proceso por lotes, a un paso de cristalización en suspensión, por naturaleza un proceso continuo, se requieren tanques de almacenamiento entre los diversos pasos y etapas. El proceso se lleva a cabo con un aparato según la invención.

En la Figura 1, la corriente 10 es el líquido de alimentación. El líquido de alimentación tiene, por ejemplo, menos del 1 % en peso de impurezas, además de ácido fosfórico y agua. La corriente 12 es el compuesto purificado final, en particular ácido fosfórico de alta pureza. Normalmente, todas las impurezas metálicas y metaloides, preferiblemente arsénico y / o boro, tienen menos de 100 ppb. La corriente 13 es la corriente de desecho del primer paso y normalmente también el desecho de la planta ("planta" significa la combinación de todas las unidades y subunidades y sus operaciones), sin embargo, es posible que se retire algún desecho de la planta entre etapas (representado en la Fig. 1 por la corriente 13a). La última opción reduciría la recuperación de la operación de cristalización total. Esto solo debe considerarse para una etapa específica si la concentración de impurezas del desecho de la etapa siguiente es mayor que la de la alimentación de la etapa específica. La menor concentración de impurezas resultante en las aguas madre de la etapa específica conduciría a un producto de mayor pureza a partir de esa etapa específica. Esto podría conducir a la eliminación de una o más etapas para lograr la pureza requerida del producto purificado final. Esto debe equilibrarse entonces con la pérdida de recuperación.

La etapa de almacenamiento de la invención se realiza de manera que permite que la etapa de cristalización en suspensión continua sea alimentada continuamente por una corriente de producto emitida desde el paso de cristalización de la capa discontinua. Típicamente, el paso de almacenamiento tendrá lugar en una unidad de almacenamiento que, por lo tanto, actúa como un tanque de almacenamiento entre la cristalización en capas discontinua y la cristalización en suspensión continua. La unidad de almacenamiento no está limitada específicamente en cuanto a tamaño, volumen o construcción, y el volumen óptimo dependerá de la naturaleza detallada del paso y de la unidad de cristalización en capas y del paso y de la unidad de cristalización en suspensión. El volumen de la unidad de almacenamiento será generalmente suficiente para poder contener todo el producto intermedio producido por el paso de cristalización en capas y también contener suficiente alimentación para mantener la operación continua de la unidad de cristalización en suspensión.

Por ejemplo, es posible que las unidades de cristalización en capas de menor capacidad no requieran por sí mismas una unidad de almacenamiento de gran capacidad, pero se pueden requerir pasos de cristalización en capas por lotes más frecuentes como resultado para producir un volumen de almacenamiento suficiente para suministrar una unidad de cristalización en suspensión de capacidad dada. Por el contrario, las unidades de cristalización en capas de mayor capacidad pueden requerir una unidad de almacenamiento de mayor capacidad pero etapas de cristalización por lotes menos frecuentes. Por otro lado, las unidades de cristalización en suspensión de alto rendimiento y las altas velocidades de producción de cristalización en suspensión tenderán a requerir unidades de almacenamiento de mayor capacidad y también pasos de cristalización en capas por lotes más frecuentes o unidades de cristalización en capas

de mayor capacidad. Las unidades de cristalización en suspensión de menor rendimiento o las tasas de producción de cristalización en suspensión más bajas podrán hacer uso de unidades de almacenamiento de menor volumen. Por lo tanto un experto en el estado de la técnica comprenderá cómo determinar los requisitos de volumen apropiados para la unidad de almacenamiento y la etapa de almacenamiento basándose en el flujo relativo y las tasas y capacidades de producción de las unidades y los pasos de cristalización en capas y suspensión. Al comienzo del proceso de purificación, típicamente se comenzará a hacer funcionar la unidad de cristalización en capas por lotes en la unidad de almacenamiento para generar suficiente capacidad de almacenamiento en la unidad de almacenamiento antes de iniciar la unidad de cristalización en suspensión.

La Figura 2 muestra un diagrama de bloques de una primera forma realización del proceso de cristalización según la invención, que representa una de las formas de realización probadas. La forma de realización tiene una etapa de cristalización en capas que consta de una etapa y va seguida de una etapa de cristalización en suspensión que consta de tres etapas de cristalización en suspensión iguales. La etapa de cristalización en capas se lleva a cabo utilizando una unidad de cristalización en capas 21, que es una unidad de cristalización estática o una unidad de cristalización de película descendente. La etapa de cristalización en suspensión se lleva a cabo utilizando una unidad de cristalización en suspensión 22. La etapa de almacenamiento se lleva a cabo utilizando una unidad de almacenamiento 23.

Las corrientes en la unidad de cristalización en capas son las siguientes, la corriente 10 es el líquido de alimentación, la corriente 11a es la corriente de producto intermedio de la etapa 1 a la etapa 2 y la corriente 18 es la corriente de desecho de la etapa 1. La unidad de almacenamiento 23 en la etapa 2 solo almacena la corriente de producto intermedio 11a. De manera similar, la unidad de cristalización en suspensión 22 para la etapa 3 es alimentada por una corriente de producto intermedio 11a de la etapa 1, y emite la corriente de desecho 17 y la corriente de producto intermedio 11b para alimentar la unidad de cristalización en suspensión 22 para la etapa 5, en la que se encuentra es posible almacenar la corriente de producto intermedio 11b en la etapa 4 en una unidad de almacenamiento 23. Las siguientes unidades de cristalización en suspensión 22 para las etapas 5 y 7 son alimentadas por las corrientes de producto intermedio 11b y 11c de la unidad anterior 22 de las etapas 4 y 6 respectivamente. A su vez, cada una de estas unidades 22 emite una corriente de desecho 16 y 15 y una corriente de producto intermedio 11c y una corriente de producto 12. La corriente de producto 12 es entonces la corriente de producto purificada final del proceso de esta forma de realización. En la figura no se muestra que las diversas unidades de cristalización pueden equiparse, por ejemplo, con depósitos intermedios apropiados y conexiones de fluido, de modo que se puedan llevar a cabo etapas de flujo de trabajo adicionales dentro de la misma unidad.

La Figura 3 es una forma de realización de ejemplo de una columna de lavado 5 de tipo pistón, como se describe, por ejemplo, en la patente US 6,719,954, con un circuito de fusión según la invención en el que se usa una bomba dosificadora 56 para bombear una cantidad específica de agua al circuito de fusión. La invención no se limita al uso de una columna de lavado de tipo pistón en la etapa de cristalización en suspensión. Se pueden utilizar otros tipos de columnas de lavado como, por ejemplo, las descritas en la patente US 4,734,102, y estos diferentes tipos se pueden instalar con el circuito de fusión en la parte superior o inferior. La invención tampoco está limitada por el uso de una bomba dosificadora 56 para introducir agua en el circuito de fusión. La invención incluye cualquier otro medio de adición controlada de agua al circuito de fusión.

El elemento 63 es la parte superior del cilindro de la columna de lavado con el lecho de cristales empaquetados lavados. El lecho de cristal se desintegra mediante un disco raspador giratorio 62 y los cristales raspados se mezclan con una corriente líquida que consiste en cristales fundidos y se introducen en el cabezal raspador 61 a través del conducto 513. El lecho de cristal tiene una parte lavada (con líquido de lavado entre los cristales) 63 y una parte sin lavar (con aguas madre entre los cristales) 64. El lecho de cristal está encerrado por un cilindro 6 y un filtro de pistón 65. La mezcla de cristales y líquido sale del cabezal raspador a través del conducto 512 que conduce a un intercambiador de calor 52, donde se transmite suficiente calor a la mezcla para derretir los cristales. El conducto 511 conduce la mezcla al lado de succión de la bomba de bucle de masa fundida 55. El lado de descarga de la bomba de circuito de masa fundida está conectado al cabezal raspador 61 a través del conducto 513, completando así eficazmente el circuito. Una válvula de descarga de producto 57 está situada en el lado de succión de la bomba de circuito de fusión. Esta válvula es accionada por el sistema de control de la columna de lavado y el producto se descarga periódicamente al lugar de almacenamiento del producto a través del conducto 516. Una bomba dosificadora 56 introduce agua en el circuito de fusión a través del conducto 514. En el lado de succión de la bomba dosificadora hay un conducto 515 que conecta la bomba con una fuente de agua (por ejemplo, un tanque de alimentación de agua). El lugar donde se introduce agua en el circuito de fusión se encuentra entre la conexión a la válvula de descarga de producto 57 y el lado de succión de la bomba de circuito de fusión 55 para asegurar una buena mezcla del agua con la mezcla antes de que el producto salga del circuito de fusión a través del producto. válvula de descarga 57.

En la operación de la columna de lavado, el líquido de lavado (semihidrato fundido) fluye a través del lecho de cristal desde el lado del raspador hasta el lado del filtro del pistón bajo la influencia de una diferencia de presión hidráulica entre los dos lados. La pequeña zona del lecho de cristal entre la parte lavada 63 y la parte no lavada 64 se denomina frente de lavado. Los cristales y el líquido de la parte no lavada 64 del lecho de cristales tienen la temperatura de la suspensión de alimentación a la columna de lavado 5 y los cristales y el líquido de la parte lavada 63 están a la temperatura del punto de fusión del semihidrato puro. Esta diferencia de temperatura hace que el líquido de lavado cristalice en el exterior de los cristales sin lavar. El calor de cristalización liberado calienta los cristales hasta el punto de fusión del semihidrato puro. Según la invención, en el circuito de fusión se añade agua a la mezcla. El líquido de

lavado es ahora semihidrato fundido con agua adicional y una viscosidad menor que la del semihidrato fundido puro. En el frente de lavado, el semihidrato cristaliza como se describió anteriormente, pero el agua adicional se mezclará con las aguas madre y reducirá la viscosidad de las aguas madre. Con cada nuevo recorrido de la columna de lavado, parte de las aguas madre en el lecho sin lavar se reemplaza por nuevas aguas madre que entran en la columna de lavado junto con los nuevos cristales de alimentación.

La FIG. 4 muestra el lado del raspador de la columna de lavado de tipo pistón junto con el circuito de fusión como se describe anteriormente. La Figura 5 muestra el lecho de cristal en la columna de lavado y los componentes adyacentes como se describió anteriormente.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se exponen para proporcionar a los expertos en el estado de la técnica una descripción detallada de cómo se evalúan los procesos y aparatos reivindicados en este documento, y no pretenden limitar el alcance de lo que los inventores consideran su invención.

En el primer ejemplo, el procedimiento y el aparato de la invención se utilizaron con éxito en una aplicación típica para purificar un compuesto como se muestra en la FIG. 2.

La Tabla 1 muestra los resultados del análisis para dos impurezas de iones metaloides diferentes, a saber, uno arsénico (As), que se separa mejor con cristalización en capas, y otro boro (B), que se separa mejor con cristalización en suspensión. La separación se cuantifica mediante el coeficiente de distribución que se define aquí como la concentración del componente de impureza en el desecho dividida por la concentración del mismo componente de impureza en el producto. El análisis ilustra la reducción relativamente alta de boro por etapa en la cristalización en suspensión en comparación con la cristalización en capas y lo contrario para el arsénico. La concentración de iones metaloides se expresa en partes por billón (ppb). Existen varios métodos bien conocidos en el estado de la técnica para medir las concentraciones de partes por billón (ppb) de metales y metaloides. En la presente solicitud, todas las mediciones se llevan a cabo mediante espectrometría de masas y todas las concentraciones se definen como aquellas medidas por espectrometría de masas.

N.º de corriente/concentración de metal	As ppb	B ppb
10	135	43000
11	35	16500
18	235	69500
<i>Coeficiente de distribución etapa 1 capa</i>	7	4
12	15	1100
17	-	-
<i>Coeficiente de distribución etapa 2 suspensión</i>	-	-
13	15	140
16	15	2800
<i>Coeficiente de distribución etapa 3 suspensión</i>	1	20
14	15	< 20
15	15	300
<i>Coeficiente de distribución etapa 4 suspensión</i>	1	> 15

Tabla 1: resultados de análisis para dos impurezas de ión metaloide diferentes

Se muestran los resultados de la utilización del aparato de la invención con una alimentación típica a la operación de cristalización con una concentración de ácido fosfórico del 84 %. Desde el punto de vista del proceso, la recuperación en la cristalización en suspensión está limitada por el deltaT máximo sobre el frente de lavado. En la práctica, eso significa que la temperatura de alimentación a la columna de lavado, que es igual a la temperatura a la que se forman los cristales, no puede ser inferior a aproximadamente +5 a +10 °C. Esto corresponde a unas aguas madre que contienen 80-82% en peso de ácido fosfórico. Por el contrario, se puede operar una etapa de cristalización en capas

a una temperatura de cristalización de -5 a -10 °C correspondiente a unas aguas madre que contienen 76-77% en peso. Por tanto, el método según la invención duplica la recuperación. El ejemplo demuestra además que el proceso y el aparato de la invención pueden usarse para reducir la concentración de arsénico y / o impurezas de boro a menos de 1000 ppb, preferiblemente menos de 250 ppb, más preferiblemente 100 ppb, lo más preferiblemente 50 ppb.

En el segundo ejemplo, el proceso y el aparato de la invención se utilizaron con éxito para demostrar el beneficio de añadir agua al circuito de fusión (ML) como se muestra en la FIG. 5 frente al método del estado de la técnica anterior del documento US 8,034,312. Ventajosamente, la adición de agua al circuito de fusión también aumenta la concentración de agua en la parte sin lavar de las aguas madre. Además, el efecto sobre la reducción de la viscosidad al agregar una cantidad específica de agua al circuito de fusión tiene un efecto mayor que la adición de la misma cantidad de agua a la cristalización.

Los valores de la Tabla 2 representan la concentración de agua de las aguas madre que está presente entre los cristales en la parte sin lavar del lecho cristalino. Se supone una concentración del 16 % en peso en las aguas madre que se alimentan a la columna de lavado (alimentación en suspensión) y una porosidad del lecho del 30 %. Seguidamente se calculan los valores para diferentes adiciones de agua a la masa fundida, por ejemplo, añadiendo 1 % o más al 16 % en peso, y diferentes factores de renovación con la ayuda de un balance de masa. Normalmente se añade un pequeño porcentaje en peso de agua por unidad de masa de semihidrato producido. El efecto sobre la concentración de agua de las aguas madre entre los cristales en la parte sin lavar del lecho de cristales en la columna de lavado se puede determinar con la ayuda de un simple balance de masa. Los resultados del cálculo se muestran en la Tabla 2 a continuación. La renovación de ML es una medida de la velocidad a la que las aguas madre del lecho de cristales sin lavar se reemplazan por las aguas madre en la alimentación de la columna de lavado. El aumento de capacidad medido del 20 % con la adición de 1 % en peso de agua por peso de semihidrato producido de la columna de lavado apoya la suposición (no se dispone de valores exactos) de que la renovación de ML es inferior a aproximadamente el 10 %.

		Renovación de ML		
		5%	10%	20%
Agua añadida	1%	27,4	23,2	20,9
	2%	34,8	27,6	23,4
	3%	40,9	31,6	25,9
	4%	45,9	35,2	28,1

Tabla 2:

Concentración de agua en lecho no lavado como función de agua añadida en el circuito de fusión y tasa de renovación con un 25 % de recuperación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para purificar un compuesto que comprende:
 - (i) un paso de cristalización en suspensión (21),
 - (ii) un paso de cristalización en capas (22),
 - 5 (iii) un paso de almacenamiento (23),

caracterizado porque la alimentación líquida (10) del compuesto a purificar se alimenta al paso de cristalización en capas (21) para obtener una corriente de desecho (18) y una corriente de producto intermedio (11a), donde la corriente de producto intermedio (11a) obtenida a partir del paso de cristalización en capas (21) se almacena en la etapa de almacenamiento (23) antes de que se alimente para su purificación adicional en el paso de cristalización en suspensión

 - 10 (22), donde cualquier paso o etapa de cristalización en suspensión presente en el proceso comprende una separación sólido-líquido y una etapa de lavado, y donde la etapa de separación y lavado sólido-líquido se realiza en una columna de lavado (5) que tiene un circuito de fusión (52, 511, 55).
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto es ácido fosfórico.
 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, donde el procedimiento comprende una etapa de cristalización de una capa (21) y dos o más, preferiblemente tres, etapas de cristalización en suspensión, en donde la etapa de cristalización en capas se lleva a cabo antes que las dos o más, preferiblemente tres, etapas de cristalización en suspensión.
 - 15 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde cualquier paso o etapa de cristalización en capas presente en el proceso se lleva a cabo en una unidad de cristalización estática o una unidad de cristalización de película descendente, preferiblemente una unidad de cristalización estática.
 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa de lavado y separación sólido-líquido se lleva a cabo en una columna de lavado de lecho empaquetado (5).
 - 20 6. El procedimiento de la reivindicación 5, donde se añade un disolvente (515) al circuito de fusión, donde el disolvente es preferiblemente agua.
 7. Un aparato para purificar un compuesto que comprende:
 - (i) una unidad de cristalización en suspensión (21),
 - (ii) una unidad de cristalización en capas (22),
 - (iii) una unidad de almacenamiento (23) ubicada después de la unidad de cristalización en capas y antes de la unidad de cristalización en suspensión,

caracterizado porque la unidad de cristalización en capas (21) comprende una entrada (10) para alimentar el compuesto líquido a purificar a la unidad de cristalización en capas y una salida (11a) que está en comunicación de fluidos con una entrada de la unidad de almacenamiento (23) para almacenar una corriente de producto intermedio obtenida en la unidad de cristalización en capas en la unidad de almacenamiento, donde la unidad de almacenamiento (23) comprende además una salida que está en comunicación de fluidos con una entrada de la unidad de cristalización en suspensión (22), donde cualquier etapa de cristalización en suspensión llevada a cabo en la unidad o unidades de cristalización en suspensión comprende una columna de lavado que tiene un circuito de fusión.

 - 30 8. El aparato de la reivindicación 7, donde la unidad de cristalización en capas es una unidad de cristalización estática o una unidad de cristalización de película descendente, preferiblemente una unidad de cristalización estática.
 - 9. El aparato de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, donde el aparato comprende como columna de lavado que tiene un circuito de fusión una columna de lavado de lecho empaquetado.
 - 40 10. El aparato de la reivindicación 9, donde el circuito de fusión tiene una entrada para añadir un disolvente.

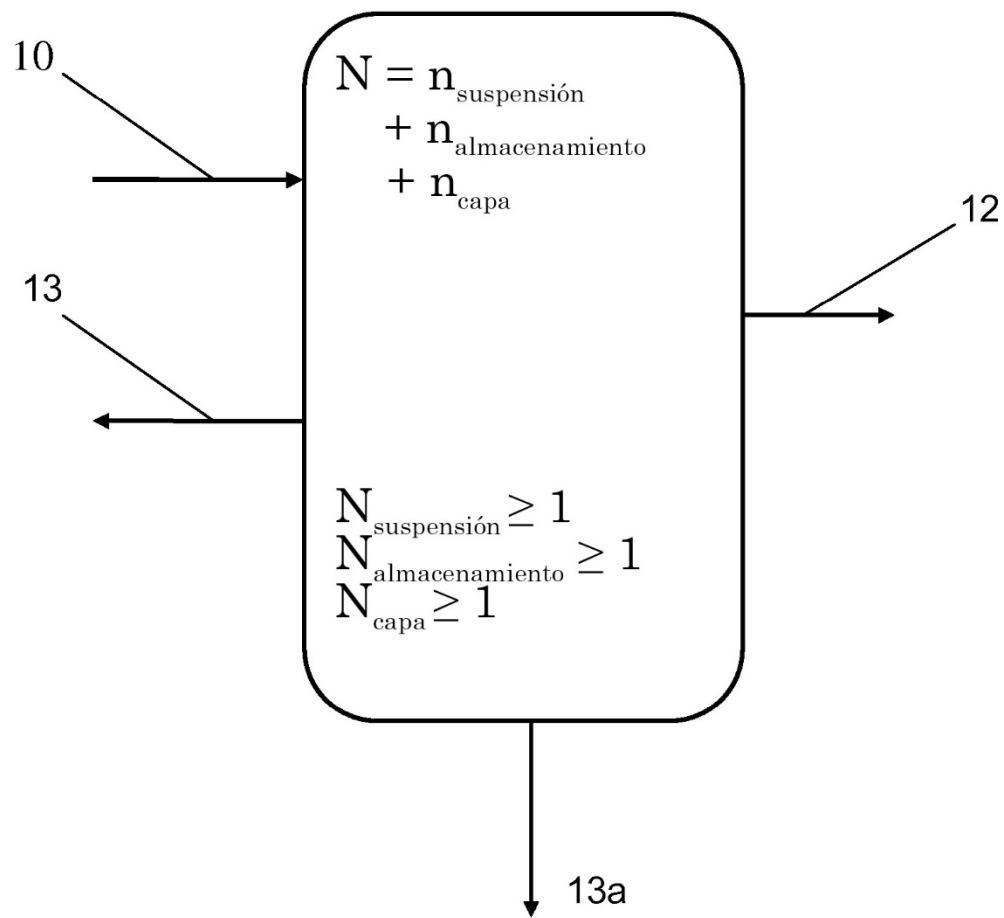


Fig 1.

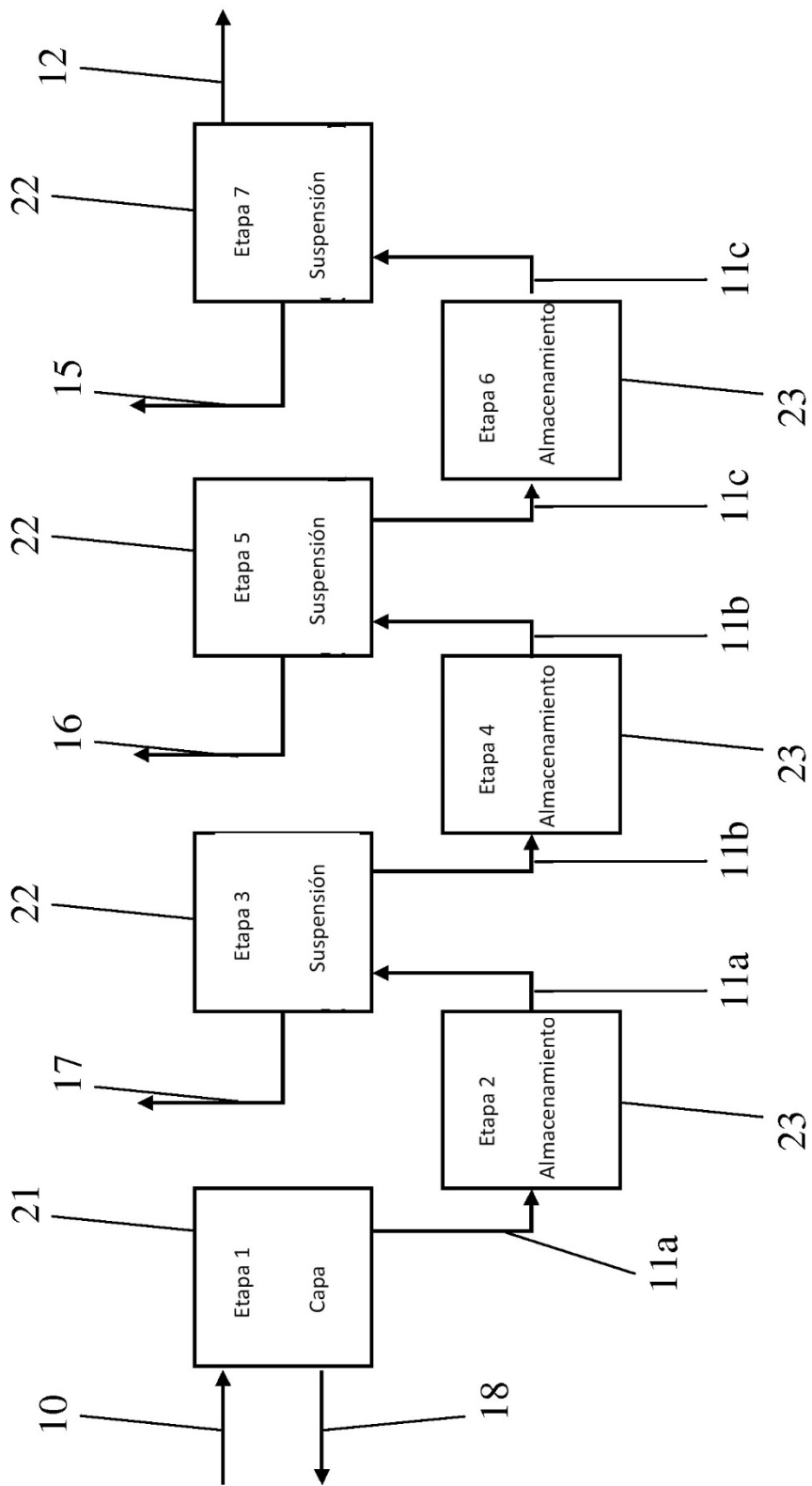


Fig 2.

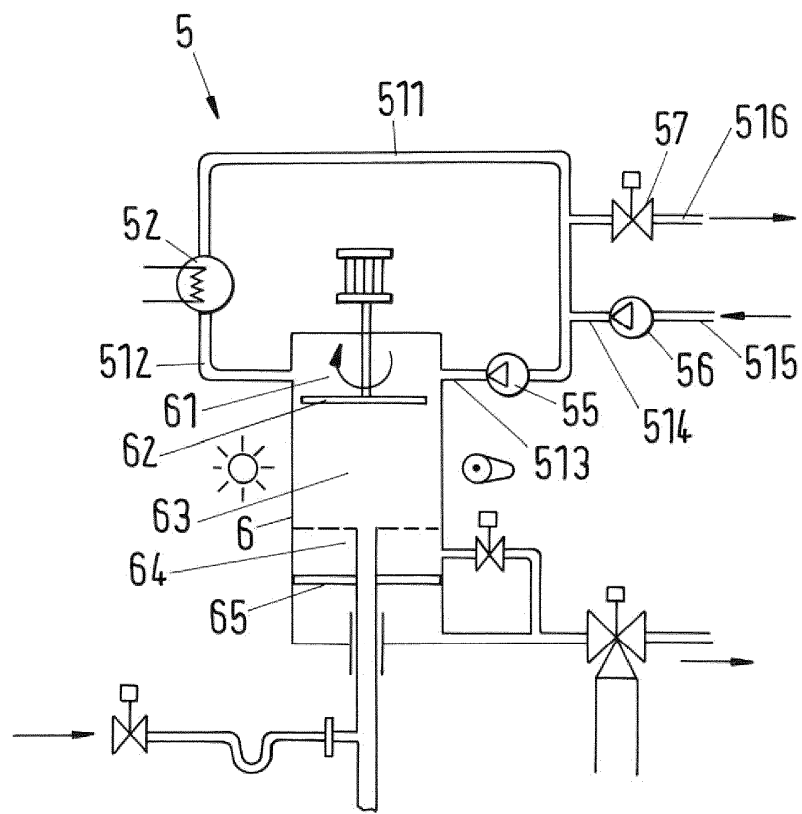


Fig.3

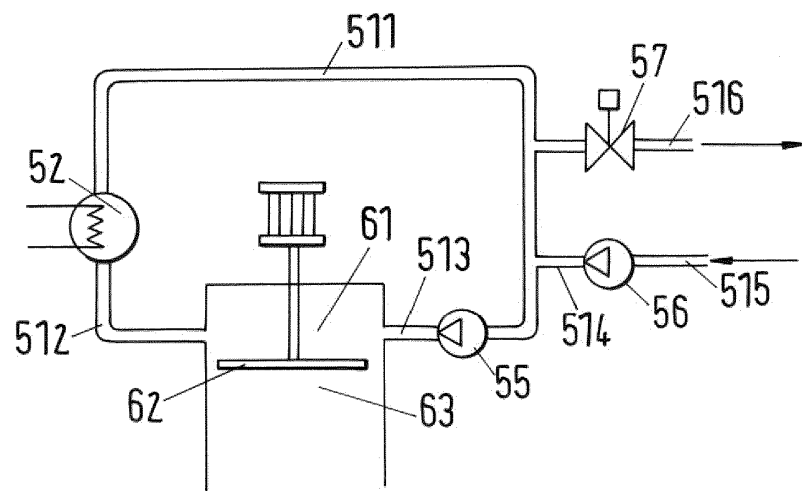


Fig.4

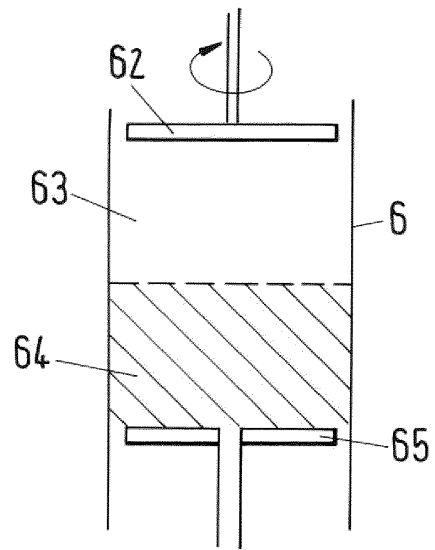


Fig.5