

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 772**

51 Int. Cl.:
C01B 25/22 (2006.01)
C01B 25/222 (2006.01)
C01B 25/223 (2006.01)
C01B 25/234 (2006.01)
C01B 25/237 (2006.01)
C01F 11/46 (2006.01)
C01D 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09173249 .5**
96 Fecha de presentación: **16.10.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2186774**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **Procedimiento para la producción de ácido fosfórico de elevada pureza**

30 Prioridad:
16.10.2008 BE 200800572
16.10.2008 WO PCT/EP2008/063969

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.07.2012

73 Titular/es:
ECOPHOS S.A.
MONNET CENTRE INTERNATIONAL
LABORATORY AVENUE MONNET 1
1348 LOUVAIN-LA-NEUVE, BE

72 Inventor/es:
Takhim, Mohamed

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 384 772 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de ácido fosfórico de elevada pureza.

Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácido fosfórico (PA – siglas en inglés) que puede ser recuperado con una pureza muy elevada tal como calidad de categoría electrónica, calidad de categoría alimenticia o calidad de categoría farmacéutica. Este procedimiento produce co-productos tales como yeso puro y sales cloruro de elevada pureza.

Descripción del estado conocido de la técnica

La industria de los semiconductores ha de evitar todo tipo de influencias sobre el comportamiento, p. ej. de sustratos de silicio, mediante el uso de líquidos corrosivos. Por lo tanto, en todas las etapas de la producción de memoria o procesador deben utilizarse productos químicos muy puros, incluido ácido fosfórico. Los iones de metales tendrán influencia sobre el comportamiento de un sustrato de silicio, ya que se ve influenciada la conductividad. Por ejemplo, el antimonio (Sb) se utiliza como un dopante en la producción de semiconductores y potencia la capacidad de un semiconductor para conducir la electricidad al proporcionar zonas selectivas, cargadas negativamente, dentro del sustrato. Se sabe que el antimonio y sus iones son de lo más difícil de separar del fósforo elemental (véase el documento US 5.989.509). Este problema existe también con productos de ácido fosfórico de alto valor tales como ácido fosfórico de categoría semiconductor o de “categoría electrónica”. Además, es deseable separar iones de metales del ácido fosfórico, de modo que se obtenga un denominado ácido fosfórico de “categoría electrónica”. “Ácido fosfórico de categoría electrónica” significa un ácido fosfórico de elevada pureza con una pureza suficiente para ser utilizado en la fabricación de dispositivos electrónicos que incluyen, pero no se limitan a semiconductores, placas de circuitos impresos, pantallas planas, células fotovoltaicas y productos relacionados. Por ejemplo, la norma Semi patrones internacionales SEMI C36-0301 proporciona especificaciones para las categorías de ácido fosfórico 1, 2 y 3 que son adecuadas para trabajar en el campo de los semiconductores.

Durante mucho tiempo se han conocido métodos para producir ácido fosfórico. Se conocen dos tipos de métodos, a saber los métodos en seco y los métodos en húmedo. Ácido fosfórico de categoría electrónica se produce generalmente por métodos en seco basados en el proceso de reducción térmica de rocas de fosfatos a temperatura muy elevada, el cual tiene el inconveniente de ser extremadamente costoso en energía. Algunos métodos en húmedo bien conocidos implican el ataque de la roca de fosfatos con ácidos, principalmente ácido sulfúrico, pero también ácidos nítrico, perclórico o clorhídrico. Un ataque clorhídrico de la roca de fosfatos se conoce, por ejemplo, de los documentos US 3.304.157 y GB-1051521. Estos métodos tienen el inconveniente de que generalmente utilizan, para el ataque, una disolución concentrada de HCl que puede ser de 20% o incluso 30% en peso. La roca a utilizar ha de ser de buena calidad, es decir, entre otros, debe tener un elevado contenido en P_2O_5 y, habitualmente, se requiere una molienda fina de la roca, lo cual incrementa los costes.

Se conoce también un método para el ataque con ácido clorhídrico, en el que la roca es sometida a un primer ataque limitado con ácido clorhídrico diluido, a un segundo ataque con ácido clorhídrico diluido y luego a una extracción líquido-líquido para separar cloruro de calcio (documento US-3.988.420).

Se conoce también aplicar un método diferente para producir ácido fosfórico, según se describe en el documento US 2005/0238558 y en el documento US 7.361.323, que comprende una etapa de neutralización.

Sin embargo, ninguno de estos procedimientos en húmedo produce ácido fosfórico de calidad de categoría electrónica. A la vista de los inconvenientes de los métodos en seco tales como la elevada temperatura, existe la necesidad de un procedimiento en húmedo para producir ácido fosfórico de elevada pureza.

Los autores de la invención han encontrado ahora que es posible obtener, mediante un procedimiento en húmedo, un ácido fosfórico de calidad de clase electrónica de este tipo. En particular, han encontrado que es posible obtener resultados muy buenos en lo que se refiere al contenido en antimonio.

Dentro del marco de esta memoria descriptiva, los valores de fosfato, excepto en los casos en que se indique de otra forma, se expresarán sobre una base en % peso y como anhídrido de ácido fosfórico (P_2O_5).

Sumario de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de ácido fosfórico de elevada pureza, que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- 5 - (a) llevar a cabo un ataque de una primera sal fosfato con un primer ácido fuerte para formar una suspensión de un primer ácido fosfórico, en disolución, y una primera fase sólida (primera parte de la etapa 3, véase la Fig. 1);
- (b) separar el primer ácido fosfórico de la primer fase sólida (segunda parte de la etapa 3, véase la Fig. 1);
- 10 - (c) añadir un compuesto de carácter básico al primer ácido fosfórico para formar una nueva suspensión de una segunda sal fosfato, en disolución, y una segunda fase sólida que contiene impurezas (primera parte de la etapa 4, véase la Fig. 1);
- (d) separar la segunda sal fosfato de la segunda fase sólida (segunda parte de la etapa 4, véase la Fig. 1);
- 15 - (e) llevar a cabo un segundo ataque de la segunda sal fosfato con un segundo ácido fuerte, concentrado, para formar un segundo ácido fosfórico y una sal (primera parte de la etapa 6, véase la Fig. 1);
- (f) separar el segundo ácido fosfórico líquido de la sal (segunda parte de la etapa 6, véase la Fig. 1);
- (g) extraer el segundo ácido fosfórico con un disolvente orgánico para formar una fase de extracción orgánica que contiene ácido fosfórico y una fase de extracción acuosa que contiene impurezas (etapa 7A – véase la Fig. 1);
- 20 - (h) re-extraer dicha fase de extracción orgánica mediante un agente de re-extracción acuoso para formar una fase de re-extracción acuosa y una fase orgánica pobre en ácido fosfórico (etapa 7B – véase la Fig. 1);
- (i) separar la fase de re-extracción acuosa que es un tercer ácido fosfórico y la fase orgánica (etapa 7C – véase la Fig. 1); y
- 25 - (j) aplicar intercambio de iones al tercer ácido fosfórico para producir un ácido fosfórico de elevada pureza (etapa 9 – véase la Fig. 1).

La primera sal fosfato se puede obtener de acuerdo con diferentes procedimientos y puede ser adquirida en el mercado. Sin embargo, en un modo preferido, el procedimiento de la invención comprende, antes de la etapa (a) de llevar a cabo un ataque de la primera sal fosfato con el primer ácido fuerte, las siguientes etapas:

- 30 - llevar a cabo un ataque de roca de fosfatos con una disolución de ácido clorhídrico para formar una suspensión que consiste en una fase acuosa que contiene, en disolución, iones fosfato, iones cloruro e iones calcio, y una fase sólida insoluble que contiene impurezas (primera parte de la etapa 1 – véase la Fig. 1);
- separar la fase acuosa que comprende, en disolución, iones fosfato, iones cloruro e iones calcio, y la fase sólida insoluble (segunda parte de la etapa 1 – véase la Fig. 1);
- 35 - llevar a cabo una neutralización de la fase acuosa mediante la adición de un compuesto de calcio para formar fosfato de calcio a partir de los iones fosfato, siendo dicho fosfato de calcio insoluble en agua (primera parte de la etapa 2 – véase la Fig. 1);
- separar el fosfato de calcio, el cual se puede utilizar en el procedimiento como la primera sal fosfato, y la fase acuosa que contiene, en disolución, iones calcio e iones cloruro (segunda parte de la etapa 1 – véase la Fig. 1).
- 40

En este caso, la concentración de ácido clorhídrico está comprendida preferiblemente, entre 3 y 10% p/p, la relación molar entre HCl y Ca está comprendida entre 0,6 y 1,3 y el pH puede ser inferior a 1,4.

- 45 El procedimiento puede comprender, además, llevar a cabo una neutralización preliminar (no representada en la Fig. 1) de dicha suspensión a un pH inferior al pH al que precipita una parte significativa de fosfato de calcio. Este pH se ajusta mediante dicha neutralización preliminar entre 0,8 y 4, preferiblemente entre 1,3 y 1,4. La neutralización y la neutralización preliminar se puede llevar a cabo con una base fuerte elegida del grupo que consiste en hidróxido de calcio, carbonato de calcio y mezclas de los mismos.
- 50

Preferiblemente, la primera sal fosfato es monohidrógeno-fosfato de calcio (DCP). La primera sal fosfato puede tener una concentración de P_2O_5 de 40 a 50% p/p y una concentración de calcio de 25 a 28% p/p.

- 55 La etapa de añadir un compuesto de carácter básico para formar una segunda sal fosfato se realiza preferiblemente a una temperatura entre 40 y 90°C.

Preferiblemente, el primer ácido fuerte es ácido sulfúrico. La relación molar entre el primer ácido fuerte y la primera sal fosfato está comprendida, preferiblemente, entre 0,6 y 1,6. Más preferiblemente, esta relación es 1.

5 Cuando el primer ácido fuerte es ácido sulfúrico y la primera sal fosfato es DCP, la primera fase sólida es yeso. De acuerdo con la invención, ha sido posible obtener un co-producto de este tipo con una pureza muy elevada, según se describe en el ejemplo que figura más abajo.

5 El primer ácido fosfórico obtenido de acuerdo con el procedimiento de la invención tiene preferiblemente un contenido en P_2O_5 comprendido entre 20 y 40% p/p.

10 El compuesto de carácter básico se elige preferiblemente del grupo que consiste en carbonato de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio, amoníaco, hidróxido de amonio y mezclas de estos compuestos. Se puede añadir al primer ácido fosfórico para alcanzar un pH entre 6,0 y 10,0.

15 La segunda sal fosfato es preferiblemente una sal fosfato de sodio, preferiblemente fosfato disódico (DSP). La segunda sal fosfato puede tener un contenido en P_2O_5 comprendido entre 20 y 50% p/p.

15 El procedimiento de la invención puede comprender, además

20 - obtener una cristalización de la segunda sal fosfato (preferiblemente fosfato disódico líquido – DSP I) para formar una sal fosfato sólida (fosfato disódico sólido – DSP s) y una fase líquida que contiene impurezas (primera parte de la etapa 5 – véase la Fig. 1);

20 - separar la segunda sal fosfato, una vez cristalizada, de la fase líquida (segunda parte de la etapa 5 – véase la Fig. 1).

La temperatura de dicha cristalización es preferiblemente menor que 40°C.

25 Preferiblemente, el segundo ácido fuerte es ácido clorhídrico. En este caso, la relación molar cloruro/sodio está comprendida entre 0,8 y 1,5, más preferiblemente 1,2; su concentración puede estar comprendida entre 25 y 40% p/p, y puede tener un contenido en P_2O_5 comprendido entre 30 y 65% p/p.

30 La sal se elige preferiblemente del grupo que consiste en cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio y mezclas de los mismos. Preferiblemente, la sal se encuentra en un estado sólido. La sal es preferiblemente adecuada para la alimentación humana o para aplicaciones farmacéuticas.

35 El disolvente orgánico se elige preferiblemente del grupo que consiste en metil-isobutil-cetona, butanol, pentanol, disolventes orgánicos en C4 a C7 y mezclas de los mismos.

35 El procedimiento de la invención puede comprender además, preferiblemente antes de la extracción de la fase de extracción orgánica que contiene ácido fosfórico

40 - lavar dicha fase de extracción orgánica que contiene ácido fosfórico mediante una disolución acuosa con el fin de obtener una fase orgánica lavada que contiene ácido fosfórico y una fase acuosa que contiene impurezas y algo de ácido fosfórico;

40 - separar la fase orgánica lavada, obtenida, que contiene ácido fosfórico que es adecuada para dicha re-extracción (ETAPA 7B – véase la Fig. 1).

45 Puede comprender, además, la incorporación con vapor de agua de trazas de agente de extracción orgánico a partir de dicho tercer ácido fosfórico (etapa no representada en la Fig. 1).

Preferiblemente, el tercer ácido fosfórico tiene un contenido en P_2O_5 comprendido entre 10 y 50% p/p.

50 Preferiblemente, el intercambio de iones se realiza con una resina de intercambio de cationes.

50 En una manera preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender, además, concentrar dicho ácido fosfórico de elevada pureza.

55 Cualquier efluente líquido y residuo sólido que contenga iones fosfato puede reciclarse al procedimiento de la invención.

Preferiblemente, el ácido fosfórico de elevada pureza tiene un contenido en P_2O_5 entre 50 y 65% p/p.

Breve descripción del dibujo

La Fig. 1 es un diagrama de bloques que representa las etapas 1 a 9 de un procedimiento de acuerdo con la invención para producir ácido fosfórico de elevada pureza.

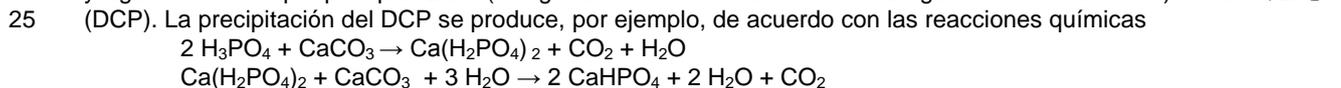
5

Descripción general de un procedimiento de acuerdo con la invención**1. Ataque de roca de fosfatos con HCl diluido**

10 La etapa 1 del procedimiento, ilustrada en la Fig. 1, consiste en un ataque de roca de fosfatos con HCl diluido. Por ejemplo, roca de fosfatos con un contenido en P₂O₅ típicamente entre 20 y 35% de P₂O₅, se introduce en un reactor (entrada I) junto con una disolución acuosa de HCl diluido entre 3 y 10% (entrada II). Se obtiene un residuo de impurezas en forma de una torta sólida después de la separación líquido-sólido (salida A). El agua de lavado se elimina o recicla al procedimiento (salida B). El filtrado (PS) es una disolución de PA, cloruro de calcio y monofosfato de calcio (MCP) Ca(H₂PO₄)₂. El pH de la disolución está por debajo de 1. El pH se puede incrementar, por ejemplo, entre 0,9 y 2,0 mediante la adición de lechada de cal y/o carbonato de calcio. Dicha etapa, denominada pre-neutralización, es opcional y no está representada en la Fig. 1. Si se aplica la pre-neutralización, se potencia la pureza de la disolución acuosa obtenida.

2. Producción de fosfato dicálcico (DCP)

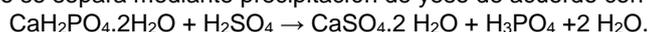
En la etapa 2, CaCO₃ y/o una disolución de lechada de cal Ca(OH)₂ se introducen, respectivamente, en las entradas III y IV, aumentando con ello (adicionalmente) el pH. La disolución acuosa de fosfato reacciona con calcio y agua de modo que precipita DCP (designado a veces también monohidrógeno-fosfato de calcio) CaHPO₄·2H₂O (DCP). La precipitación del DCP se produce, por ejemplo, de acuerdo con las reacciones químicas



Después de la separación líquido-sólido, se obtiene un DCP sólido y se lava. Se evacua un filtrado acuoso que contiene CaCl₂ (salida C) y se emite CO₂ gaseoso (salida D). La disolución de CaCl₂ se puede desechar con poco perjuicio para el medio ambiente o, alternativamente, se puede reciclar a HCl a través de una reacción con H₂SO₄ y, así, se recicla.

3. Producción de yeso y ácido fosfórico a través del ataque de DCP con ácido sulfúrico

35 En la etapa 3, el DCP (húmedo) se convierte en ácido fosfórico un líquido pre-purificado PA1 mediante reacción con H₂SO₄ (entrada V) y el calcio se separa mediante precipitación de yeso de acuerdo con la ecuación química



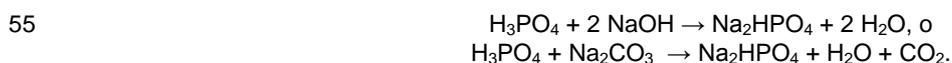
Una etapa de separación líquido-sólido produce ácido fosfórico líquido (PA1) y yeso sólido (salida E). El co-producto de yeso se lava y el agua de lavado se elimina o recicla.

40 La concentración a la que el H₂SO₄ ataca el DCP en la fase acuosa es preferiblemente elevada, por ejemplo de 15% de P₂O₅, 22% de H₂SO₄ y 63% de agua. Es digno de señalar que, de acuerdo con la invención, el DCP se puede producir de acuerdo con las etapas según se describe anteriormente. Alternativamente, para las etapas restantes del procedimiento se puede utilizar un DCP disponible de cualquier fuente posible en el mercado, por ejemplo DCP producido por las compañías Decaphos, Rhodia, PotashCorp.

45 El ácido fosfórico así producido (PA1) se somete a un tratamiento con carbono activado con el fin de eliminar residuos orgánicos que permanecen adsorbidos al carbono. Este tratamiento es opcional y se representa en la Fig. 1.

4. Formación de disolución de fosfato disódico (Na₂HPO₄) (DSP I)

En la etapa 4 se introducen NaOH o Na₂CO₃, por ejemplo (entrada VI). El producto reacciona con ácido fosfórico de acuerdo con una de las dos ecuaciones que figuran a continuación:



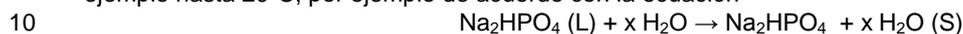
Estas reacciones se producen, por ejemplo a 60°C. La filtración de la corriente líquida revela un residuo sólido (salida F), el cual se lava. El agua de lavado se evacua y o se recicla al procedimiento. El ácido fosfórico puede ser

el ácido fosfórico producido mediante las etapas 1 a 3 o mediante el ataque con sulfúrico de cualquier otro DCP, o puede ser incluso cualquier ácido fosfórico disponible. Las estructuras químicas de cualesquiera componentes alcalinos están muy relacionadas. Por lo tanto, bases de potasio o sodio se pueden utilizar alternativamente. Se ha demostrado que también se puede utilizar amoníaco o hidróxido de amonio.

5

5. Cristalización de DSP ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (DSP S)

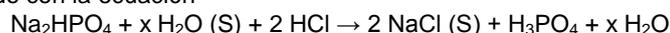
En la etapa 5 se realiza la cristalización de una sal fosfato sólida mediante enfriamiento de la disolución, por ejemplo hasta 20°C, por ejemplo de acuerdo con la ecuación



Cristales de DSP se filtran y lavan, el filtrado (salida G) y el agua de lavado se evacúan o reciclan al procedimiento.

6. Ataque de DSP con HCl concentrado

15 En la etapa 6, la sal fosfato procedente de la etapa previa reacciona con HCl muy concentrado introducido (entrada VII), por ejemplo de acuerdo con la ecuación



20 Se produce ácido fosfórico (PA2) así como NaCl (salida H). El NaCl producido se encuentra en forma de una torta sólida. Ésta se lava. La disolución de lavado se evacúa o recicla al procedimiento. El NaCl obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención es muy puro (por ejemplo, calidad de categoría alimenticia o farmacéutica).

7. Extracción líquido/líquido

25 La extracción líquido/líquido de la etapa 7 permite reducir sodio y otras trazas de cationes a partir de H_3PO_4 (PA2).

7A. Extracción con disolvente

30 En la extracción con disolvente, la fase acuosa PA2 se mezcla intensamente con un disolvente orgánico apropiado (entrada XIII) que puede ser, por ejemplo, metil-isobutil-cetona (MIBK), butanol, pentanol u otros disolventes orgánicos en el intervalo de C_4 a C_7 . Después de agitar, la fase orgánica y la fase acuosa se separan. La fase orgánica cargada, que es la fase de interés después de la agitación, tiene absorbido al ácido fosfórico. La fase acuosa (refinado: salida I) se puede reciclar al procedimiento.

7B. Lavado de la fase orgánica cargada

35 La fase orgánica cargada se lava mediante la adición de disolución de lavado, con el fin de disminuir selectivamente el contenido de contaminantes iónicos. La disolución de lavado puede ser agua o ácido fosfórico. Después de la agitación y decantación, el refinado producido (salida J) se separa y se puede reciclar al procedimiento.

40

7C. Re-extracción

45 El ácido fosfórico presente en la fase orgánica cargada se re-extrae con agua. Después de una intensa agitación, la fase orgánica pobre y la fase acuosa que contiene ácido fosfórico, se separan. La fase acuosa es la fase de interés (PA3). La fase orgánica pobre (salida K) se recicla en la etapa 7A como disolvente orgánico.

8. Separación del disolvente

50 El ácido fosfórico obtenido (PA3) contiene trazas del disolvente utilizado. La separación por arrastre del vapor de agua pretende separar trazas de disolvente (salida L) y HCl residual (salida M). El disolvente recuperado se recicla en la etapa 7A.

55 El ácido fosfórico producido (PA4) se somete a un tratamiento con carbono activado con el fin de eliminar las últimas trazas de residuos orgánicos que permanecen absorbidas al carbono. Este tratamiento es opcional.

9. Intercambio de cationes

El ácido fosfórico líquido procedente de la etapa precedente (PA4) se hace pasar sobre una resina de intercambio de cationes para separar trazas de iones de metales.

La disolución obtenida se filtra para separar microparticulas potenciales. El producto final es ácido fosfórico de elevada pureza de calidad de categoría electrónica (PA5).

5 Se ha demostrado que se han obtenido muy buenos resultados. Esto se ilustrará mediante el siguiente ejemplo, que no es limitativo.

Ejemplo 1

1.1. Producción de ácido fosfórico a partir de roca de fosfatos

10 (Etapa 1) – 1410 g de HCl al 33% p/p se diluyen hasta el 10% p/p con 3230 g de H₂O. La mezcla se añade a un reactor que contiene 1000 g de roca. Esta roca contiene 29% de P₂O₅ y 32% de calcio. Se forman CaCl₂ y H₃PO₄. Se efectúa una pre-neutralización con el fin de disminuir el contenido de impurezas. El pH se ajusta a 1,4 añadiendo 484 g de lechada de cal Ca(OH)₂. Se forma monofosfato de calcio (MCP) Ca(H₂PO₄)₂. El sólido que contiene 15 residuo de roca e impurezas precipitadas se separa de la suspensión mediante filtración.

(Etapa 2) Se añaden carbonato de calcio CaCO₃ y lechada de cal, aumentando con ello el pH. Como resultado, precipita fosfato dicálcico (DCP) CaHPO₄·2H₂O y se emite CO₂. En la práctica, 1000 g de MCP se introducen en un reactor que se calienta hasta 50°C. Se añaden 44 g de carbonato de calcio, aumentando con ello el pH hasta 3,0. El pH se incrementa hasta pH 4,2 mediante la adición de 5 g de lechada de cal. La suspensión se filtra en un filtro Büchner. Se recuperan 301 g de DCP húmedo y se desechan 774 g de residuo líquido (principalmente CaCl₂). El DCP húmedo se lava con agua pura. El DCP húmedo contiene 19% de Ca⁺⁺, 29% de P₂O₅ y 35% de humedad.

25 (Etapa 3) 184 g de H₂O y 148 g de H₂SO₄ al 96% se mezclan en un vaso de precipitados. La mezcla se calienta hasta 60°C. En el vaso de precipitados se introducen 301 g de DCP. Después de 30 minutos de reacción, la mezcla se filtra en un filtro Büchner. El yeso CaSO₄·2H₂O producido se lava con H₂O. Se produce ácido fosfórico líquido. El yeso obtenido es de una pureza muy buena, tal como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

30

Impurezas en sulfato de calcio

Elemento	Contenido (ppm)
P ₂ O ₅	100
Al	9,7
As	< 0,2
B	< 3
Ba	0,6
Bi	< 18
Cd	< 0,6
Co	< 1
Cr	1
Cu	1,2
Fe	5
K	24
Mg	< 1
Mn	< 0,6
Mo	<2
Ni	< 5
Pb	< 6
Sb	< 0,1
Se	< 0,1
Si	16
Sn	< 7
Sr	66
Ti	< 2
V	< 3
Zn	< 1

1.2. Producción de fosfato disódico (DSP) Na_2HPO_4

- 5 1000 g de ácido fosfórico de la etapa precedente que contiene 22% de P_2O_5 se disponen en un vaso de precipitados. El pH se ajusta a 8,0 mediante la adición de NaOH al 50%. Se añaden 495 g de NaOH al 50% con el fin de alcanzar un pH de 8,0. La mezcla se agita durante 30 minutos a 60°C para permitir una reacción completa. Se obtiene fosfato disódico (DSP) Na_2HPO_4 . Aparece un ligero precipitado. Después, la disolución se filtra, manteniendo la temperatura por encima de 50°C.
- 10 La disolución obtenida en la etapa previa se enfría a 20°C al tiempo que se agita. Este descenso de la temperatura conduce a la cristalización de fosfato disódico. Los cristales obtenidos se filtran en un filtro Büchner y se lavan con agua fría. Se obtienen 620 g de cristales húmedos lavados con un contenido en P_2O_5 de 29%. El filtrado que incluye el agua de lavado contiene 10% de P_2O_5 y se puede reciclar en una fase anterior en el procedimiento. La Tabla 2 proporciona los contenidos en ppm de iones en el DSP producido. Como se puede observar, los resultados son muy buenos.
- 15

Tabla 2

Fosfato disódico sólido (DSP S) obtenido después de la etapa 5 del procedimiento (producto intermedio)		
P_2O_5 (%)		29
Grupo o elemento	Iones	Contenido ppm
Antimonio	Sb	< 0,4
Arsénico	As	0,5
Ferral	Fe	0,9
	Al	7,2
Metales alcalinotérreos	Ca	63
	Mg	11
	Sr	< 0,1
Metales alcalinos	Na	18581
	Li	< 0,2
	K	39
Metales pesados	Ti	< 0,1
	Cr	< 0,3
	Co	< 0,4
	Ni	< 0,2
	Cu	< 0,3
	Mn	< 0,1
	Pb	< 1,5
Zn	1,0	

20 1.3. Ataque de DSP con HCl concentrado

- (Etapa 6) 500 g de cristales de DSP, así producidos, que contienen 29% de P_2O_5 se introducen en un vaso de precipitados que contiene 476 g de ácido clorhídrico al 37%. La relación molar $\text{HCl}/\text{PO}_4^{3-}$ es 1,2. La mezcla se agita durante 30 minutos y se filtra con un Büchner. Se obtienen 753 g de ácido fosfórico y 144 g de NaCl. La disolución de ácido fosfórico contiene 11% de P_2O_5 . El ácido fosfórico se concentra hasta 47% de P_2O_5 . Se obtienen 334 g de ácido fosfórico. Debido a la concentración, el NaCl continúa precipitando. 78 g del NaCl precipitado se separan mediante filtración y se mezclan con el NaCl previamente obtenido antes de lavarlo con agua pura. El agua de lavado se puede reciclar en una fase anterior en el procedimiento. Muestras de NaCl se mantienen para el análisis.
- 25

30 Tabla 3

NaCl (% p/p)	99,9
Materia insoluble (%)	< 0,01
Ca (ppm)	4,5

Mg (ppm)	0,22
Al (ppm)	1,0
As (ppm)	< 0,5
Br (ppm)	< 15
Fe (ppm)	3,2
SO ₄ ⁻ (ppm)	12
Metales pesados (plomo eq) (ppm)	< 5
Ferrocianuro de potasio (ppm)	< 10
Fósforo en forma de fosfato (ppm)	< 25

Como resulta evidente a partir de los resultados en la Tabla 3, el NaCl es muy puro: categoría alimenticia o farmacéutica. Véase, por ejemplo, el Código de Patrones para sales de categoría alimenticia, Farmacopea Europea y Food Chemical Codex (FCC).

5

1.4. Extracción líquido-líquido

(Etapa 7A) 200 ml (298 g) de ácido fosfórico que contiene 47% de P₂O₅ (fase acuosa) se depositan en un embudo. Se añaden 400 ml (321 g) de metil-isobutil-cetona (MIBK) (fase orgánica). La relación orgánica/acuosa es 2/1. La mezcla se agita durante dos minutos. Después de agitar, se produce la separación completa de las dos fases en menos de dos minutos. La fase orgánica y la fase acuosa se separan. Se obtienen 487 ml (462 g) de fase orgánica y 113 ml (156 g) de fase acuosa (refinado). La fase acuosa contiene 40% de P₂O₅. El refinado se puede reciclar en una fase anterior en el procedimiento. El rendimiento se puede incrementar actuando sobre el número de fases de extracción líquido-líquido.

10

15

1.5. Lavado de la fase orgánica

(Etapa 7B) La fase orgánica obtenida se lava con el fin de separar contaminantes iónicos. 400 ml (380 g) de la fase orgánica se introducen en el embudo. Se añaden 15 ml (15 g) de agua pura. La mezcla se agita durante dos minutos. Después de agitar, se produce en menos de un minuto la separación completa de las dos fases. La fase orgánica y la fase acuosa se separan. Se obtienen 377 ml (348 g) de fase orgánica y 38 ml (49 g) de fase acuosa (refinado). El refinado se puede reciclar en una fase anterior en el procedimiento. La fase acuosa contiene 40% de P₂O₅.

20

1.6. Re-extracción

(Etapa 7C) El ácido presente en la fase orgánica se re-extrae. 350 ml (322 g) de la fase orgánica se introducen en un embudo. Se añaden 175 ml (175 g) de agua pura. La mezcla se agita durante dos minutos. Después de agitar, la separación completa de las dos fases se produce en menos de dos minutos. La fase orgánica y la fase acuosa se separan. Se obtienen 332 ml (239 g) de fase orgánica y 235 ml (258 g) de fase acuosa. La fase acuosa es la fase de interés. Contiene 15% de P₂O₅ y 4,3 g de carbono orgánico total (TOC – siglas en inglés) por cada l de fase acuosa.

25

30

1.7. Separación por arrastre con vapor de agua y tratamiento con carbono activado

(Etapa 8) 250 g del ácido fosfórico, así obtenido, se mezclan con 5 g de carbono activado en polvo Norit SX1 con el fin de separar trazas de MIBK. La mezcla se agita durante 30 minutos antes de la filtración. El contenido orgánico total TOC es luego de 0,16 g/l. El disolvente orgánico residual, así como trazas de ácido clorhídrico se separan entonces mediante separación por arrastre con vapor de agua. En la práctica, 250 g del ácido fosfórico obtenido en la etapa previa que contiene 1,8% de cloruro se concentran hasta 62% de P₂O₅ mediante evaporación en vacío. Se obtienen 60 g de ácido fosfórico concentrado. Durante la evaporación se añaden gota a gota al evaporador de vacío 180 g de agua pura. La concentración de P₂O₅ se mantiene en un valor mayor que 60% durante esta etapa. Se obtienen 60 g de ácido concentrado al 62%. El carbono orgánico total (TOC) residual de este ácido es 0,011 g/l de

35

40

ácido fosfórico, el contenido en cloruro es inferior a 21 ppm.

1.8. Intercambio de iones

5 (Etapa 9) 60 g del ácido obtenido de la etapa previa se diluyen hasta 20% de P_2O_5 con agua pura. Se obtienen 186 g. Este ácido diluido se hace pasar sobre una columna empaquetada con 80 g con resina de intercambio de cationes Amberlite UP252 (Rohm and Haas). Se obtienen 180 g de ácido fosfórico.

1.9. Filtración

10 La disolución obtenida se filtra en una membrana de PTFE de 0,45 μm (Millipore Corp.) con el fin de separar partículas potenciales. El ácido, así obtenido se concentra luego hasta 62% de P_2O_5 mediante evaporación en vacío.

1.10. Resultados

15 Este producto se analiza mediante ICP-MS. Los resultados se proporcionan en la Tabla 4. Como se puede observar por esta tabla, en donde el contenido en contaminantes se indica en ppm, los resultados obtenidos son notables en lo que concierne al contenido en cationes y aniones metálicos en los productos. En particular, los resultados son
20 notables para el antimonio, que es difícil de separar del ácido fosfórico. Los resultados obtenidos demuestran que para todos los elementos se alcanzan al menos las especificaciones SEMI categoría 1.

25 Se pueden adoptar otras etapas bien conocidas por una persona experta en la técnica y no representadas en la figura tales como, por ejemplo, un tratamiento con H_2O_2 , una purificación mediante resina para el intercambio de aniones.

Tabla 4

Grupo	Iones	Especificaciones SEMI categoría 1	Ácido fosfórico de elevada pureza PA 5
P_2O_5 (%)		62-63	62%
Contaminantes (ppm)			
Antimonio	Sb	10	< 0,05
Arsénico	As	0,05	< 0,03
Ferral	Fe	2	< 1
	Al	0,5	0,12
Metales alcalinotérreos	Ca	1,5	0,19
	Mg	0,2	< 0,1
	Sr	0,1	< 0,05
Metales alcalinos	Na	2,5	< 1
	Li	0,1	< 0,05
	K	1,5	< 0,5
Metales pesados	Ti	0,3	< 0,05
	Cr	0,2	< 0,05
	Co	0,05	< 0,05
	Ni	0,2	< 0,05

ES 2 384 772 T3

	Cu	0,05	< 0,05
	Mn	0,1	< 0,05
	Pb	0,3	< 0,05
	Zn	2	≤ 0,1
Aniones	Cl	1	< 1
	NO ₃ ⁻	5	2
	SO ₄ ⁻	12	3

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de ácido fosfórico de elevada pureza, que comprende las etapas de:
- 5 - (a) llevar a cabo un ataque de una primera sal fosfato con un primer ácido fuerte para formar una suspensión de un primer ácido fosfórico, en disolución, y una primera fase sólida;
 - (b) separar el primer ácido fosfórico de la primera fase sólida;
 - (c) añadir un compuesto de carácter básico al primer ácido fosfórico para formar una nueva suspensión de una segunda sal fosfato, en disolución, y una segunda fase sólida que contiene impurezas;
 - 10 - (d) separar la segunda sal fosfato de la segunda fase sólida;
 - (e) llevar a cabo un segundo ataque de la segunda sal fosfato con un segundo ácido fuerte, concentrado, para formar un segundo ácido fosfórico y una sal;
 - (f) separar el segundo ácido fosfórico de la sal;
 - (g) extraer el segundo ácido fosfórico con un disolvente orgánico para formar una fase de extracción orgánica que contiene ácido fosfórico y una fase de extracción acuosa que contiene impurezas;
 - 15 - (h) re-extraer dicha fase de extracción orgánica mediante un agente de re-extracción acuoso para formar una fase de re-extracción acuosa y una fase orgánica pobre en ácido fosfórico;
 - (i) separar la fase de re-extracción acuosa que es un tercer ácido fosfórico y la fase orgánica; y
 - (j) aplicar intercambio de iones al tercer ácido fosfórico para producir un ácido fosfórico de elevada pureza.
- 20 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque comprende, además, antes de la etapa (a) de llevar a cabo el ataque de la primera sal fosfato con el primer ácido fuerte, las siguientes etapas:
- llevar a cabo un ataque de roca de fosfatos con una disolución de ácido clorhídrico para formar una suspensión que consiste en una fase acuosa que contiene, en disolución, iones fosfato, iones cloruro e iones calcio, y una fase sólida insoluble que contiene impurezas;
 - 25 - separar la fase acuosa que comprende, en disolución, iones fosfato, iones cloruro e iones calcio, y la fase sólida insoluble;
 - llevar a cabo una neutralización de la fase acuosa mediante la adición de un compuesto de calcio para formar fosfato de calcio a partir de los iones fosfato, siendo dicho fosfato de calcio insoluble en agua;
 - separar el fosfato de calcio, el cual se puede utilizar en el procedimiento como la primera sal fosfato, y la fase acuosa que contiene, en disolución, iones calcio e iones cloruro.
- 30 3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque comprende, además, la etapa de llevar a cabo una neutralización preliminar de dicha suspensión a un pH inferior al pH al que precipita una parte significativa de fosfato de calcio.
- 35 4.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la primera sal fosfato es monohidrógeno-fosfato de calcio (DCP).
- 40 5.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el primer ácido fuerte es ácido sulfúrico y la primera fase sólida es yeso.
- 6.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación molar entre el primer ácido fuerte y la primera sal fosfato está comprendida entre 0,6 y 1,6.
- 45 7.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto de carácter básico se elige del grupo que consiste en carbonato de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio, amoníaco, hidróxido de amonio y mezclas de estos compuestos.
- 50 8.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto de carácter básico se añade al primer ácido fosfórico para alcanzar un pH entre 6,0 y 10,0.
- 9.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la segunda sal fosfato es fosfato disódico.
- 55 10.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque comprende, además
- obtener una cristalización de la segunda sal fosfato para formar una sal fosfato sólida y una fase líquida que contiene impurezas;
 - separar la segunda sal fosfato, una vez cristalizada, de la fase líquida.

- 11.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el segundo ácido fuerte es ácido clorhídrico.
- 5 12.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque la relación molar cloruro/sodio está comprendida entre 0,8 y 1,5.
- 13.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sal se elige del grupo que consiste en cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio y mezclas de los mismos.
- 10 14.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el intercambio de iones se realiza con una resina de intercambio de cationes.
- 15 15.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en dicho procedimiento se puede reciclar cualquier efluente líquido y residuo sólido que contenga iones fosfato.

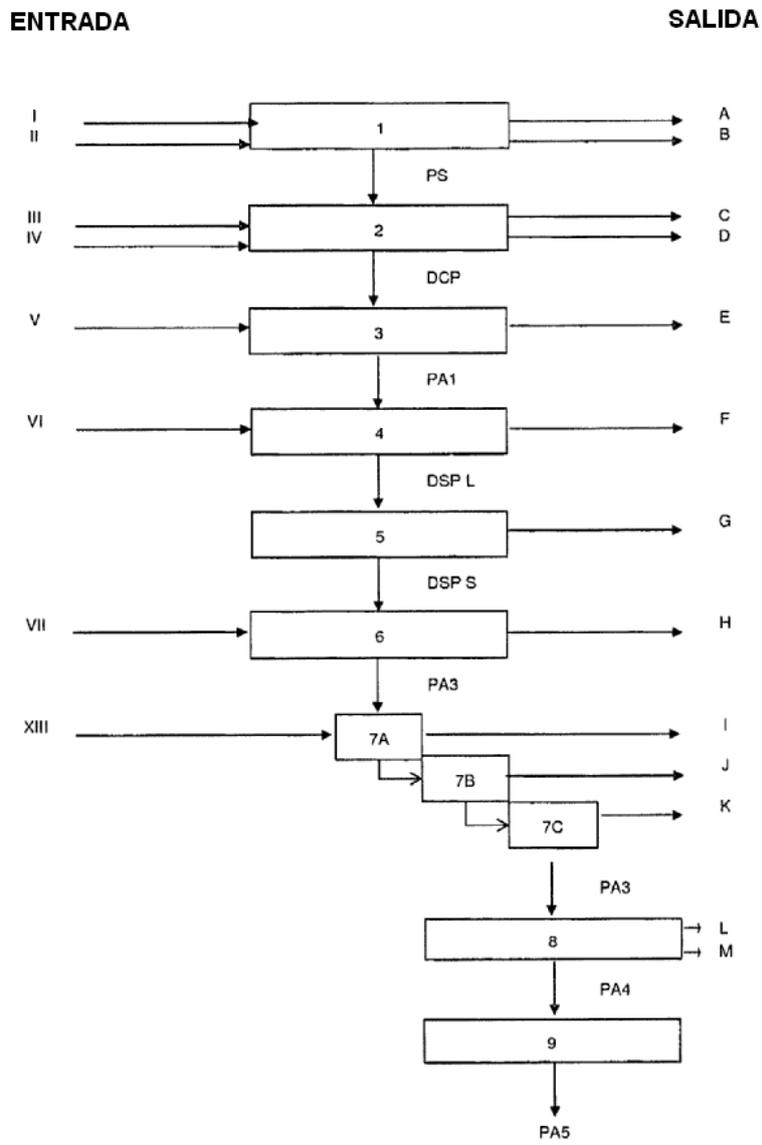


Fig.1