



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 32783 B1**
- (43) Date de publication : **01.11.2011**
- (51) Cl. internationale : **C01B 25/22; C01B 25/234;
C01B 25/237; C01F 11/46;
C01D 3/04**
-
- (21) N° Dépôt : **33830**
- (22) Date de Dépôt : **10.05.2011**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2008/063969 16.10.2008**
- (71) Demandeur(s) : **ECOPHOS SA, Monnet Centre International Laboratory Avenue Monnet 1 B-1348 Louvain-la-neuve (BE)**
- (72) Inventeur(s) : **TAKHIM, Mohamed**
- (74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**
-
- (54) Titre : **PROCEDE POUR LA PRODUCTION D'ACIDE PHOSPHORIQUE DE HAUTE PURETE**
- (57) Abrégé : Cette invention concerne un procédé de production d'acide phosphorique extrêmement pur ayant une très faible teneur d'antimoine, et approprié pour être utilisé dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique ou électronique.

[0059] La solution obtenue est filtrée sur une membrane de PTFE de 0,45 µm (Millipore Corp.) pour enlever d'éventuelles particules. L'acide ainsi obtenu est concentré à 62 % de P₂O₅ par évaporation sous vide.

1.10 Résultats

5 **[0060]** Ce produit est analysé par ICP-MS. Les résultats sont donnés dans le tableau 4. Comme on peut le voir à partir de ce tableau, dans lequel la teneur en contaminants est indiquée en ppm, les résultats obtenus sont remarquables en ce qui concerne les teneurs en cations métalliques et en anions dans le produit. En
10 particulier, les résultats sont remarquables pour l'antimoine, qui est difficile à enlever de l'acide phosphorique. Les résultats obtenus montrent que les spécifications SEMI de qualité 1 sont atteintes pour tous les éléments.

[0061] D'autres étapes bien connues de l'homme du métier et non représentées sur les figures peuvent être adoptées, comme par exemple un traitement par H₂O₂, et une purification par résine pour un échange d'anions.

Procédé pour la production d'acide phosphorique de haute pureté

Domaine technique

5 [0001] L'invention concerne un procédé pour la production d'acide phosphorique (PA) qui peut être récupéré à une pureté très élevée, comme de qualité électronique, de qualité alimentaire ou de qualité pharmaceutique. Ce procédé génère des co-produits comme du gypse pur, et des sels de chlore de haute pureté.

Description de l'état de la technique antérieure

10 [0002] L'industrie des semi-conducteurs doit éviter tous les types possibles d'interférences sur le comportement de substrats entre autres de silicium lors de l'utilisation de liquides de gravure. Par conséquent, des produits chimiques très purs, entre autres de l'acide phosphorique, doivent être utilisés dans toutes les étapes de production de mémoires ou de processeurs. Les ions métalliques ont de
15 l'influence sur le comportement d'un substrat de silicium, par leur impact sur la conductivité. Par exemple, l'antimoine (Sb) est utilisé en tant que dopant dans la production de semi-conducteurs et améliore l'aptitude d'un semi-conducteur à conduire de l'électricité en fournissant des zones chargées négativement au sein du substrat. L'antimoine et ses ions sont connus comme étant les plus difficiles à
20 éliminer à partir phosphore élémentaire (voir document US 5,989,509). Ce problème existe également dans la préparation de l'acide phosphorique de haute valeur ajoutée telle que la « qualité semi-conducteur » ou la « qualité électronique ». Il est en outre nécessaire d'enlever les ions métalliques présents dans l'acide phosphorique afin d'obtenir un acide phosphorique de « qualité
25 électronique ». « Acide phosphorique de qualité électronique » signifie acide phosphorique de haute pureté, ayant une pureté suffisante pour être utilisé dans la fabrication de dispositifs électroniques y compris, mais sans s'y limiter, des semi-conducteurs, des cartes à circuits imprimés, des écrans plats, des cellules photovoltaïques, et tout autre produit pertinent. Par exemple, la norme internationale standard Semi, SEMI C36-0301, donne des spécifications de
30 classes d'acide phosphorique 1, 2 et 3 qui sont adaptées pour travailler dans le

domaine des semi-conducteurs.

5 **[0003]** Des méthodes pour produire de l'acide phosphorique sont utilisés depuis longtemps. Deux types de procédés sont connus : des procédés par voie sèche et des procédés par voie humide. De l'acide phosphorique de qualité électronique est produit généralement par des procédés par voie sèche basés sur le procédé de réduction thermique de roche de phosphate à une température très élevée, ce qui a pour inconvénient d'être extrêmement coûteux en énergie. Certains procédés par voie humide bien connus impliquent l'attaque de la roche de phosphate avec des acides, principalement de l'acide sulfurique, mais également
10 des acides nitriques, perchlorique ou chlorhydrique. Une attaque chlorhydrique de la roche de phosphate est connue par exemple par les documents US 3,304,157 et GB-1051521. Ces procédés ont pour inconvénient qu'ils utilisent de manière générale, pour l'attaque, une solution concentrée d'HCl, qui peut être de 20 % ou même 30 % en poids. La roche devant être utilisée doit être d'une bonne qualité,
15 c'est-à-dire qu'entre autres choses elle doit avoir une teneur en P_2O_5 élevée, et un broyage fin de la roche est habituellement nécessaire, ce qui augmente les coûts.

[0004] On connaît également un procédé d'attaque chlorhydrique dans lequel la roche est soumise à une première attaque limitée avec de l'acide chlorhydrique dilué, une seconde attaque avec de l'acide chlorhydrique dilué et
20 ensuite une extraction liquide-liquide pour enlever du chlorure de calcium (US-3 988 420).

[0005] Un procédé de production d'acide phosphorique différent, tel que décrit dans les documents US 2005/0238558 et US 7,361,323, qui comprend une étape de neutralisation, est également connu.

25 **[0006]** Cependant, aucun de ces procédés par voie humide ne permet de produire un acide phosphorique de qualité électronique. Vu les inconvénients des procédés par voie sèche, comme par exemple la température élevée, il existe un besoin d'un tel procédé par voie humide pour réaliser un acide phosphorique de haute pureté.

30 **[0007]** Nous avons maintenant trouvé qu'il est possible d'obtenir, par un procédé par voie humide, un tel acide phosphorique de qualité électronique. En

particulier, nous avons trouvé qu'il est possible d'obtenir de très bons résultats en particulier en ce qui concerne la teneur en antimoine.

[0008] Dans le cadre de cette description, les valeurs de phosphate, à moins que cela ne soit indiqué d'une autre manière, vont être exprimées sur une base de % en masse d'acide phosphorique anhydre (P_2O_5).

Résumé de l'invention

[0009] L'invention concerne un procédé pour la production d'acide phosphorique de haute pureté, qui comprend les étapes successives suivantes consistant à :

- 10 - (a) effectuer une attaque d'un premier sel de phosphate avec un premier acide fort pour former un brouet composé du premier acide phosphorique, en solution, et d'une première phase solide (première partie de l'étape 3, voir figure 1) ;
- 15 - (b) séparer le premier acide phosphorique de la première phase solide (seconde partie de l'étape 3, voir figure 1) ;
- (c) ajouter un composé basique au premier acide phosphorique pour former un nouveau brouet composé d'un second sel de phosphate, en solution, et d'une seconde phase solide contenant des impuretés (première partie de l'étape 4, voir figure 1) ;
- 20 - (d) séparer le second sel de phosphate de la seconde phase solide (seconde partie de l'étape 4, voir figure 1) ;
- (e) effectuer une seconde attaque du second sel de phosphate avec un second acide fort, concentré, pour former un deuxième acide phosphorique et un sel (première partie de l'étape 6, voir figure 1) ;
- 25 - (f) séparer le deuxième acide phosphorique du sel (seconde partie de l'étape 6, voir figure 1) ;
- (g) extraire le deuxième acide phosphorique avec un solvant organique pour former une phase d'extraction organique contenant de l'acide phosphorique et une phase d'extraction aqueuse contenant des impuretés (étape 7A - voir figure 1) ;
- 30 - (h) réextraire ladite phase d'extraction organique par un agent de réextraction aqueux pour former une phase de réextraction aqueuse et

une phase organique appauvrie en acide phosphorique (étape 7B - voir figure 1) ;

- (i) séparer la phase de réextraction aqueuse qui est un troisième acide phosphorique et la phase organique (étape 7C - voir figure 1) ; et
- 5 - (j) appliquer un échange d'ions au troisième acide phosphorique pour produire un acide phosphorique de haute pureté (étape 9 - voir figure 1).

[0010] Le premier sel de phosphate peut être obtenu selon différents procédés, et peut être acheté sur le marché. Cependant, de préférence, le procédé de l'invention comporte, avant l'étape (a) consistant à effectuer une
10 attaque du premier sel de phosphate avec le premier acide fort, les étapes suivantes :

- effectuer une attaque d'une roche de phosphate avec une solution d'acide chlorhydrique pour former un brouet composé d'une phase aqueuse contenant, en solution, des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium, et d'une
15 phase solide insoluble contenant des impuretés (première partie de l'étape 1 - voir figure 1) ;

- séparer la phase aqueuse comprenant, en solution, des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium, et la phase solide insoluble (seconde partie de l'étape 1 - voir figure 1) ;

- 20 - effectuer une neutralisation de la phase aqueuse par ajout d'un composé de calcium pour former du phosphate de calcium à partir des ions phosphate, ledit phosphate de calcium étant insoluble dans l'eau (première partie de l'étape 2 - voir figure 1) ;

- 25 - séparer le phosphate de calcium, qui peut être utilisé dans le procédé en tant que premier sel de phosphate, et la phase aqueuse contenant, en solution, des ions calcium et des ions chlorure (seconde partie de l'étape 1 - voir figure 1).

Dans un tel cas, la concentration d'acide chlorhydrique est de préférence comprise entre 3 et 10 % en masse. Le rapport molaire entre HCl et Ca peut être compris entre 0,6 et 1,3, et le pH peut être inférieur à 1,4.

30 **[0011]** Le procédé peut comporter en outre la réalisation d'une neutralisation préliminaire (non représentée sur la figure 1) dudit brouet à un pH inférieur au pH auquel une partie significative du phosphate de calcium précipite. Ce pH est ajusté

par l'intermédiaire de ladite neutralisation préliminaire entre 0,8 et 4, de préférence entre 1,3 et 1,4. La neutralisation et la neutralisation préliminaire peuvent être effectuées avec une base forte choisie dans le groupe consistant en hydroxyde de calcium, carbonate de calcium, et mélanges de ceux-ci.

5 **[0012]** De préférence, le premier sel de phosphate est du monohydrogénophosphate de calcium (DCP). Le premier sel de phosphate peut avoir une concentration en P_2O_5 de 40 à 50 % en masse, et une concentration en calcium de 25 à 28 % en masse.

10 **[0013]** L'étape consistant à ajouter un composé basique pour former un second sel de phosphate est de préférence effectuée à une température comprise entre 40 et 90°C.

[0014] De préférence, le premier acide fort est de l'acide sulfurique. Le rapport molaire entre le premier acide fort et le premier sel de phosphate est de préférence compris entre 0,6 et 1,6. De manière préférée, ce rapport est de 1.

15 **[0015]** Lorsque le premier acide fort est de l'acide sulfurique, et que le premier sel de phosphate est du DCP, la première phase solide est du gypse. Selon l'invention, il a été possible d'obtenir un tel co-produit avec une pureté très élevée, comme décrit dans l'exemple ci-dessous.

20 **[0016]** Le premier acide phosphorique obtenu selon le procédé de l'invention a de préférence une teneur en P_2O_5 comprise entre 20 et 40 % en masse.

25 **[0017]** Le composé basique est de préférence choisi dans le groupe consistant en carbonate de sodium, hydroxyde de sodium, carbonate de potassium, hydroxyde de potassium, ammoniac, hydroxyde d'ammonium et mélanges de ces composés. Il peut être ajouté au premier acide phosphorique pour atteindre un pH entre 6,0 et 10,0.

[0018] Le second sel de phosphate est de préférence un sel de phosphate de sodium, de préférence du phosphate disodique (DSP). Le second sel de phosphate peut avoir une teneur en P_2O_5 comprise entre 20 et 50 % en masse.

30 **[0019]** Le procédé de l'invention peut comporter en outre les étapes consistant à :

- obtenir une cristallisation du second sel de phosphate (de préférence du

phosphate disodique liquide - DSP l) pour former un sel de phosphate solide (phosphate disodique solide - DSP s), et une phase liquide contenant des impuretés (première partie de l'étape 5 - voir figure 1) ;

5 - séparer le second sel de phosphate, une fois cristallisé, de la phase liquide (seconde partie de l'étape 5 - voir figure 1).

[0020] La température de ladite cristallisation est de préférence inférieure à 40°C.

10 **[0021]** De préférence, le second acide fort est de l'acide chlorhydrique. Dans un tel cas, le rapport molaire chlorure/sodium est compris entre 0,8 et 1,5, et de manière préférée est de 1,2 ; sa concentration peut être comprise entre 25 et 40 % en masse, et il peut avoir une teneur en P₂O₅ comprise entre 30 et 65 % en masse.

15 **[0022]** Le sel est de préférence choisi dans le groupe consistant en chlorure de sodium, chlorure de potassium, chlorure d'ammonium et mélanges de ceux-ci. De préférence, le sel est dans un état solide. Le sel est adapté pour l'alimentation humaine ou pour des applications pharmaceutiques.

[0023] Le solvant organique est de préférence choisi dans le groupe consistant en méthylisobutylcétone, butanol, pentanol, solvants organiques en C₄ à C₇, et mélanges de ceux-ci.

20 **[0024]** Le procédé de l'invention peut comporter en outre, de préférence avant l'extraction de la phase d'extraction organique contenant de l'acide phosphorique, les étapes consistant à :

25 - laver ladite phase d'extraction organique contenant de l'acide phosphorique avec une solution aqueuse pour obtenir une phase organique lavée contenant de l'acide phosphorique et une phase aqueuse contenant des impuretés et une certaine quantité d'acide phosphorique ;

- séparer la phase organique lavée obtenue contenant de l'acide phosphorique. Cette phase organique convient pour ladite réextraction. (étape 7B - voir figure 1)

30 **[0025]** Il peut comporter en outre un entraînement à la vapeur des traces d'agent d'extraction organique à partir dudit troisième acide phosphorique (étape non représentée sur la figure 1).



[0026] De préférence, le troisième acide phosphorique a une teneur en P_2O_5 comprise entre environ 10 et 50 % en masse.

[0027] De préférence, l'échange d'ions est effectué avec une résine échangeuse de cations.

5 **[0028]** D'une manière préférée, le procédé selon l'invention peut comporter en outre une concentration dudit acide phosphorique de haute pureté.

[0029] Tout effluent liquide et tout résidu solide contenant des ions phosphate peuvent être recyclés dans le procédé de l'invention.

10 **[0030]** De préférence, l'acide phosphorique de haute pureté a une teneur en P_2O_5 comprise entre 50 et 65 % en masse.

Brève description des dessins

[0031] La figure 1 est un schéma fonctionnel représentant les étapes 1 à 9 d'un procédé selon l'invention pour produire un acide phosphorique de haute pureté.

15 **Description générale d'un procédé selon l'invention**

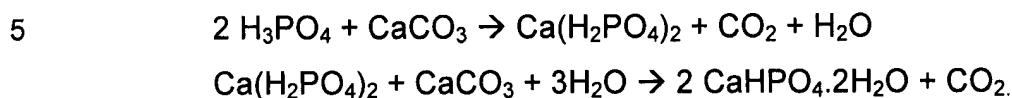
1. Attaque d'une roche de phosphate avec de l'HCl dilué

20 **[0032]** L'étape 1 du procédé, illustrée sur la figure 1, consiste en l'attaque d'une roche de phosphate avec de l'HCl dilué. Par exemple, une roche de phosphate ayant une teneur en P_2O_5 typiquement entre 20 et 35 % est introduite dans un réacteur (entrée I) en même temps qu'une solution aqueuse d'HCl dilué entre 3 et 10 % (entrée II). Un résidu d'impuretés est obtenu sous la forme d'un gâteau solide après séparation liquide-solide (sortie A). L'eau de lavage est éliminée ou est recyclée dans le procédé (sortie B). Le filtrat (PS) est une solution de PA, de chlorure de calcium et de monophosphate de calcium (MCP),
25 $Ca(H_2PO_4)_2$. Le pH de la solution est inférieur à 1. Le pH peut être augmenté par exemple entre 0,9 et 2,0 par ajout de lait de chaux et/ou de carbonate de calcium. Ladite étape, appelée pré-neutralisation, est facultative et n'est pas représentée sur la figure 1. Si une préneutralisation est appliquée, la pureté de la solution aqueuse obtenue est améliorée.

30 **2. Production de phosphate dicalcique (DCP)**

[0033] A l'étape 2, du $CaCO_3$, et/ou une solution de lait de chaux, $Ca(OH)_2$, sont introduits, respectivement, entrées III et IV, en augmentant ainsi (davantage)

le pH. La solution de phosphate aqueuse réagit avec le calcium et l'eau de telle manière que le DCP (également indiqué quelquefois en tant que monohydrogénophosphate de calcium), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCP), précipite. La précipitation de DCP survient par exemple selon les équations chimiques :



Après séparation liquide-solide, un DCP solide est obtenu et lavé. Un filtrat aqueux contenant du CaCl_2 est évacué (sortie C), et du CO_2 gazeux est émis (sortie D). La solution de CaCl_2 peut être éliminée avec peu de dommage pour l'environnement, ou en variante peut être recyclée en HCl par une réaction avec H_2SO_4 , et ainsi être recyclée.

3. Production de gypse et d'acide phosphorique par attaque de DCP avec de l'acide sulfurique

[0034] A l'étape 3, le DCP (humide) est converti en acide phosphorique liquide prépurifié PA1 par réaction avec du H_2SO_4 (entrée V), et du calcium est enlevé par précipitation de gypse, selon l'équation chimique :



Une étape de séparation liquide-solide produit de l'acide phosphorique liquide (PA1) et du gypse solide (sortie E). Le gypse co-produit est lavé, et l'eau de lavage est éliminée ou recyclée.

La concentration à laquelle le H_2SO_4 attaque le DCP dans la phase aqueuse est de préférence élevée, par exemple de 15 % de P_2O_5 , 22 % de H_2SO_4 et 63 % d'eau. Il est important de noter que, selon l'invention, le DCP peut être produit selon les étapes telles que décrites ci-dessus. En variante, on peut utiliser pour les étapes suivantes du procédé un DCP disponible auprès de toute source possible sur le marché, par exemple du DCP produit par les entreprises Decaphos, Rhodia, PotashCorp.

[0035] L'acide phosphorique ainsi produit (PA1) est soumis à un traitement au charbon actif pour éliminer des résidus organiques, qui restent adsorbés sur le charbon. Ce traitement est facultatif, et n'est pas représenté sur la figure 1.

4. Formation d'une solution de phosphate disodique (Na_2HPO_4) (DSP I)

[0036] A l'étape 4, on introduit par exemple du NaOH ou du Na_2CO_3 (entrée

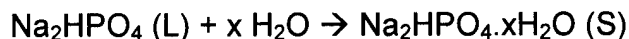
VI). Le produit réagit avec de l'acide phosphorique selon l'une des deux équations ci-dessous :



5 Ces réactions ont lieu par exemple à 60°C. Un résidu solide (sortie F) est obtenu par filtration du liquide et est lavé. L'eau de lavage est évacuée ou recyclée dans le procédé. L'acide phosphorique peut être l'acide phosphorique produit par les étapes 1 à 3, ou par l'attaque sulfurique d'un quelconque autre DCP, ou peut même être tout acide phosphorique disponible. Les structures chimiques des
10 composants alcalins sont très proches. Par conséquent, des bases de potassium ou de sodium peuvent être utilisées en variante. On a montré que l'ammoniac et l'hydroxyde d'ammonium peuvent également être utilisés.

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

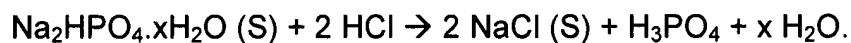
[0037] A l'étape 5, une cristallisation d'un sel de phosphate solide est
15 réalisée par refroidissement de la solution par exemple jusqu'à 20°C, par exemple selon l'équation :



Des cristaux de DSP sont filtrés et lavés, et le filtrat (sortie G) et l'eau de lavage sont évacués ou recyclés dans le procédé.

6. Attaque de DSP avec HCl concentré

[0038] A l'étape 6, le sel de phosphate provenant de l'étape précédente réagit avec de l'HCl très concentré (entrée VII), par exemple, selon l'équation :



De l'acide phosphorique est produit (PA2), de même que du NaCl (sortie H). Le
25 NaCl produit est sous forme de cristaux solide. Il est lavé. La solution de lavage est évacuée ou recyclée dans le procédé. Le NaCl obtenu par le procédé selon la présente invention est très pur (par exemple de qualité alimentaire ou pharmaceutique).

7. Extraction liquide/liquide

[0039] L'extraction liquide/liquide de l'étape 7 permet de réduire les traces
30 de sodium et d'autres traces de cations à partir de l' H_3PO_4 (PA2).

7A. Extraction au solvant

[0040] Dans une extraction au moyen d'un solvant, la phase aqueuse PA2 est mélangée intensivement avec un solvant organique approprié (entrée XIII) qui peut être par exemple du méthylisobutylcétone (MIBK), du butanol, du pentanol ou d'autres solvants organiques de C₄ à C₇. Après agitation, la phase organique et la phase aqueuse sont séparées. La phase organique chargée, qui est la phase d'intérêt après agitation, a absorbé l'acide phosphorique. La phase aqueuse (raffinat : sortie I) peut être recyclée dans le procédé.

7B. Lavage de la phase organique chargée

[0041] La phase organique chargée est lavée par ajout d'une solution de lavage pour diminuer sélectivement la teneur en contaminants ioniques. La solution de lavage peut être de l'eau ou de l'acide phosphorique. Après agitation et décantation, le raffinat produit (sortie J) est enlevé, et peut être recyclé dans le procédé.

7C. Réextraction

[0042] L'acide phosphorique présent dans la phase organique chargée est réextrait avec de l'eau. Après une agitation intense, la phase organique appauvrie et la phase aqueuse, contenant de l'acide phosphorique, sont séparées. La phase aqueuse est la phase d'intérêt (PA3). La phase organique appauvrie (sortie K) est recyclée à l'étape 7A en tant que solvant organique.

8. Elimination du solvant

[0043] L'acide phosphorique obtenu (PA3) contient des traces du solvant utilisé. Un entraînement à la vapeur est prévu pour enlever les traces de solvant (sortie L) et l'HCl résiduel (sortie M). Le solvant récupéré est recyclé à l'étape 7A.

[0044] L'acide phosphorique produit (PA4) peut être soumis à un traitement au charbon actif pour éliminer les dernières traces de résidus organiques, qui restent adsorbés sur le charbon. Ce traitement est facultatif.

9. Echange de cations

[0045] On fait passer l'acide phosphorique liquide de l'étape précédente (PA4) sur une résine échangeuse de cations pour enlever des traces d'ions métalliques.

[0046] La solution obtenue est filtrée pour enlever des microparticules potentielles. Le produit final est un acide phosphorique de haute pureté, de qualité

électronique (PA5).

[0047] Il a été démontré que de très bons résultats ont été obtenus. Ceci va être illustré dans l'exemple suivant qui n'est pas limitatif.

Exemple 1

5 **1.1. Production d'acide phosphorique à partir d'une roche de phosphate**

[0048] (Etape 1) - 1410 g d'HCl à 33 % en masse sont dilués jusqu'à 10 % en masse avec 3230 g d'H₂O. Le mélange est ajouté dans un réacteur contenant 1000 g de roche. Cette roche contient 29 % de P₂O₅ et 32 % de calcium. Du CaCl₂ et de l'acide phosphorique sont formés. Une préneutralisation est effectuée pour
10 diminuer la teneur en impuretés. Le pH est ajusté à 1,4 en ajoutant 484 g de lait de chaux, Ca(OH)₂. Du phosphate monocalcique (MCP), Ca(H₂PO₄)₂, est formé. La matière solide qui contient du résidu de roche et des impuretés précipitées est enlevée du brouet par filtration.

[0049] (Etape 2) Du carbonate de calcium, CaCO₃, et du lait de chaux sont
15 ajoutés, en augmentant ainsi le pH. Du phosphate dicalcique (DCP), CaHPO₄.2H₂O, précipite, et du CO₂ est émis. En pratique, 1000 g de MCP sont introduits dans un réacteur qui est chauffé jusqu'à 50°C. 44 g de carbonate de calcium sont ajoutés, augmentant ainsi le pH jusqu'à 3,0. Le pH est augmenté jusqu'à un pH de 4,2 par ajout de 5 g de lait de chaux. Le brouet est filtré sur un
20 filtre Büchner. 301 g de DCP humide sont récupérés, et 774 g de résidu liquide (principalement du CaCl₂) sont éliminés. Le DCP humide est lavé avec de l'eau pure. Le DCP humide contient 19 % de Ca⁺⁺, 29 % de P₂O₅ et 35 % d'humidité.

[0050] (Etape 3) 184 g d'H₂O et 148 g d'H₂SO₄ à 96 % sont mélangés dans
25 un bécher. Le mélange est chauffé jusqu'à 60°C. 301 g de DCP sont introduits dans le bécher. Après 30 minutes de réaction, le mélange est filtré sur un filtre Büchner. Le gypse, CaSO₄.2H₂O, produit est lavé avec de l'eau. De l'acide phosphorique liquide est produit. Le gypse obtenu est de très bonne qualité, comme indiqué dans le tableau 1.

Tableau 1

Impuretés dans sulfate de calcium

Element	Teneur (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. Production de phosphate disodique (DSP), Na_2HPO_4

5 **[0051]** 1000 g d'acide phosphorique de l'étape précédente contenant 22 % de P_2O_5 sont mis dans un bécher. 495 g de NaOH à 50 % sont ajoutés pour atteindre un pH de 8,0. Le mélange est agité pendant 30 minutes à 60°C pour permettre une réaction complète. Du phosphate disodique (DSP), Na_2HPO_4 , est obtenu. Un léger précipité apparaît. La solution est ensuite filtrée, en maintenant la température supérieure à 50°C.

10 **[0052]** La solution obtenue à l'étape précédente est refroidie à 20°C, avec agitation. Cette diminution de température mène à une cristallisation du phosphate disodique. Les cristaux obtenus sont filtrés sur un filtre Büchner et lavés avec de l'eau froide. 620 g de cristaux humides lavés ayant une teneur en P_2O_5 de 29 % sont obtenus. Le filtrat comprenant de l'eau de lavage contient 10 % de P_2O_5 , et peut être recyclé dans le procédé. Le tableau 2 donne les teneurs en ppm d'ions
15 dans le DSP produit. Comme on peut le voir, les résultats sont très bons.

Tableau 2

Phosphate disodique solide (DSP S) obtenu après étape 5 du procédé (produit intermédiaire)		
P ₂ O ₅ (%)		29
Groupe ou élément	Ions	Teneur ppm
Antimoine	Sb	< 0,4
Arsenic	As	0,5
Ferreux	Fe	0,9
	Al	7,2
Métaux alcalino-terreux	Ca	63
	Mg	11
	Sr	< 0,1
Métaux alcalins	Na	18 581
	Li	< 0,2
	K	39
Métaux lourds	Ti	< 0,1
	Cr	< 0,3
	Co	< 0,4
	Ni	< 0,2
	Cu	< 0,3
	Mn	< 0,1
	Pb	< 1,5
Zn	1,0	

1.3. Attaque du DSP avec de l'HCl concentré

- [0053]** (Etape 6) 500 g de cristaux de DSP ainsi produits, contenant 29 % de P₂O₅, sont introduits dans un bécher qui contient 476 g d'acide chlorhydrique à 37 %. Le rapport molaire HCl/PO₄³⁻ est de 1,2. Le mélange est agité pendant 30 minutes, et filtré avec un filtre Büchner. 753 g d'acide phosphorique et 144 g de NaCl sont obtenus. La solution d'acide phosphorique contient 11 % de P₂O₅. L'acide phosphorique est concentré à 47 % de P₂O₅. On obtient 334 g d'acide phosphorique. Du fait de la concentration, le NaCl continue de précipiter. 78 g de NaCl précipité sont enlevés par filtration et mélangés avec le NaCl obtenu précédemment avant de le laver avec de l'eau pure. L'eau de lavage peut être recyclée en amont dans le procédé. Les échantillons de NaCl sont conservés pour

analyse.

Tableau 3

NaCl (% en masse)	99,9
Matière 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
Métaux lourds (équivalent plomb) (ppm)	< 5
Ferrocyanure de potassium (ppm)	< 10
Phosphore en tant que phosphate (ppm)	< 25

5 Comme il apparaît au tableau 3, le NaCl est très pur : de qualité alimentaire ou pharmaceutique. Voir norme Codex Standard pour sels de qualité alimentaire, European Pharmacopea and Food Chemical Codex (FCC).

1.4 Extraction liquide-liquide

10 **[0054]** (Etape 7A) 200 ml (298 g) d'acide phosphorique contenant 47 % de P₂O₅ (phase aqueuse) sont mis dans une ampoule à décanter. 400 ml (321 g) de méthylisobutylcétone (MIBK) sont ajoutés (phase organique). Le rapport phase organique/phase aqueuse est de 2/1. Le mélange est agité pendant deux minutes. Après agitation, la séparation complète des deux phases survient en moins de deux minutes. La phase organique et la phase aqueuse sont séparées. 487 ml (462 g) de phase organique et 113 ml (156 g) de phase aqueuse (raffinat) sont

15 obtenus. La phase aqueuse contient 40 % de P₂O₅. Le raffinat peut être recyclé en amont dans le procédé. Le rendement peut être augmenté en agissant sur le nombre d'étages d'extraction liquide-liquide.

1.5. Lavage de la phase organique

20 **[0055]** (Etape 7B) La phase organique obtenue est lavée pour enlever des contaminants ioniques. 400 ml (380 g) de la phase organique sont mis dans une ampoule à décanter. 15 ml (15 g) d'eau pure sont ajoutés. Le mélange est agité pendant deux minutes. Après agitation, la séparation complète des deux phases survient en moins d'une minute. La phase organique et la phase aqueuse sont

séparées. 377 ml (348 g) de phase organique et 38 ml (49 g) de phase aqueuse (raffinat) sont obtenus. Le raffinat peut être recyclé en amont dans le procédé. La phase aqueuse contient 40 % de P_2O_5 .

1.6. Réextraction

- 5 **[0056]** (Etape 7C) L'acide présent dans la phase organique est réextrait. 350 ml (322 g) de la phase organique sont mis dans une ampoule à décanter. 175 ml (175 g) d'eau pure sont ajoutés. Le mélange est agité pendant deux minutes. Après agitation, la séparation complète des deux phases survient en moins de deux minutes. La phase organique et la phase aqueuse sont séparées.
- 10 332 ml (239 g) de phase organique et 235 ml (258 g) de phase aqueuse sont obtenus. La phase aqueuse est la phase d'intérêt. Elle contient 15 % de P_2O_5 et 4,3 g de carbone organique total (TOC) par litre de phase aqueuse.

1.7. Entaînement à la vapeur et traitement au charbon actif

- 15 **[0057]** (Etape 8) 250 g de l'acide phosphorique ainsi obtenu sont mélangés avec 5 g de charbon actif en poudre Norit SX1 pour enlever les traces de MIBK. Le mélange est agité pendant 30 minutes avant filtration. La teneur organique totale TOC est alors de 0,16 g/l. Le solvant organique résiduel de même que les traces de l'acide chlorhydrique sont ensuite enlevés par entraînement à la vapeur. En pratique, 250 g de l'acide phosphorique obtenu dans l'étape précédente contenant
- 20 1,8 % de chlorure sont concentrés jusqu'à 62 % de P_2O_5 par évaporation sous vide. 60 g d'acide phosphorique concentré sont obtenus. 180 g d'eau pure sont ajoutés au goutte à goutte dans l'évaporateur sous vide pendant l'évaporation. La concentration de P_2O_5 est maintenue supérieure à 60 % pendant cette étape. 60 g d'acide concentré à 62 % sont obtenus. Le carbone organique total résiduel (TOC)
- 25 de cet acide est 0,011 g/l d'acide phosphorique, et la teneur en chlorure est inférieure à 21 ppm.

1.8 Echange d'ions

- 30 **[0058]** (Etape 9) 60 g d'acide obtenu à partir de l'étape précédente sont dilués à 20 % de P_2O_5 avec de l'eau pure. On obtient 186 g. On fait passer cet acide dilué sur une colonne garnie de 80 g de résine échangeuse de cations Amberlite UP252 (Rohm et Haas). 180 g d'acide phosphorique sont obtenus.

1.9 Filtration

ABREGE

5 L'invention concerne un procédé pour la production d'acide phosphorique de haute pureté qui a une très faible teneur en antimoine, et qui est adapté pour l'industrie alimentaire, pharmaceutique ou électronique.

Figure 1



Tableau 4

Groupe	Ions	Spécifications de qualité 1 SEMI	Acide phosphorique de haute pureté PA 5
P ₂ O ₅ (%)		62 à 63	62 %
Contaminants (ppm)			
Arsenic	As	0,05	< 0,03
Antimoine	Sb	10	< 0,05
Ferreux	Fe	2	< 1
	Al	0,5	0,12
Métaux alcalino-terreux	Ca	1,5	0,19
	Mg	0,2	< 0,1
	Sr	0,1	< 0,05
Métaux alcalins	Na	2,5	< 1
	Li	0,1	< 0,05
	K	1,5	< 0,5
Métaux lourds	Ti	0,3	< 0,05
	Cr	0,2	< 0,05
	Co	0,05	< 0,05
	Ni	0,2	< 0,05
	Cu	0,05	< 0,05
	Mn	0,1	< 0,05
	Pb	0,3	< 0,05
	Zn	2	≤ 0,1
Anions	Cl	1	< 1
	NO ₃ ⁻	5	2
	SO ₄ ⁻	12	3

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé pour la production d'acide phosphorique de haute pureté, comprenant les étapes suivantes:
- (a) effectuer une attaque d'un premier sel de phosphate avec un premier acide fort pour former un brouet composé du premier acide phosphorique, en solution, et d'une première phase solide ;
 - (b) séparer le premier acide phosphorique de la première phase solide ;
 - 10 - (c) ajouter un composé basique au premier acide phosphorique pour former un nouveau brouet composé d'un second sel de phosphate, en solution, et d'une seconde phase solide contenant des impuretés ;
 - (d) séparer le second sel de phosphate de la seconde phase solide ;
 - (e) effectuer une seconde attaque du second sel de phosphate avec un
15 second acide fort, concentré, pour former un deuxième acide phosphorique et un sel ;
 - (f) séparer le deuxième acide phosphorique du sel ;
 - (g) extraire le deuxième acide phosphorique avec un solvant organique pour former une phase d'extraction organique contenant de l'acide
20 phosphorique et une phase d'extraction aqueuse contenant des impuretés ;
 - (h) réextraire ladite phase d'extraction organique par un agent de réextraction aqueux pour former une phase de réextraction aqueuse et une phase organique appauvrie en acide phosphorique ;
 - 25 - (i) séparer la phase de réextraction aqueuse qui est un troisième acide phosphorique et la phase organique ; et
 - (j) appliquer un échange d'ions au troisième acide phosphorique pour produire un acide phosphorique de haute pureté.
- 30 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte en outre, avant l'étape (a), consistant à effectuer l'attaque du premier sel de phosphate avec le premier acide fort, les étapes suivantes :
- effectuer une attaque de roche de phosphate avec une solution d'acide

chlorhydrique pour former un brouet composé d'une phase aqueuse contenant, en solution, des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium, et une phase solide insoluble contenant des impuretés ;

5

- séparer la phase aqueuse comprenant, en solution, des ions phosphate, des ions chlorure et des ions calcium, et la phase solide insoluble ;

- effectuer une neutralisation de la phase aqueuse par ajout d'un composé de calcium pour former du phosphate de calcium à partir des ions phosphate, ledit phosphate de calcium étant insoluble dans l'eau ;

10

- séparer le phosphate de calcium, qui peut être utilisé dans le procédé en tant que premier sel de phosphate, et la phase aqueuse contenant, en solution, des ions calcium et des ions chlorure.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comporte en outre l'étape consistant à effectuer une neutralisation préliminaire dudit brouet à un pH inférieur au pH auquel une partie significative du phosphate de calcium précipite.

15

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier sel de phosphate est du monohydrogénophosphate de calcium (DCP).

20

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier sel de phosphate a une concentration en P_2O_5 de 40 à 50 % en masse, et une concentration en calcium de 25 à 28 % en masse.

25

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape consistant à ajouter un composé basique pour former un second sel de phosphate est effectuée à une température comprise entre 40 et 90°C.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier acide fort est de l'acide sulfurique.

30

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport molaire entre le premier acide fort et le premier sel de phosphate est compris entre 0,6 et 1,6.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,

caractérisé en ce que la première phase solide est du gypse.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier acide phosphorique a une teneur en P_2O_5 comprise entre 20 et 40 % en masse.
- 5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé basique est choisi dans le groupe consistant en carbonate de sodium, hydroxyde de sodium, carbonate de potassium, hydroxyde de potassium, ammoniac, hydroxyde d'ammonium et mélanges de ces composés.
- 10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé basique est ajouté au premier acide phosphorique pour atteindre un pH entre 6,0 et 10,0.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second sel de phosphate est un sel de phosphate
- 15 de sodium.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le second sel de phosphate est du phosphate disodique.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second sel de phosphate a une teneur en P_2O_5
- 20 comprise entre 20 et 50 % en masse.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte en outre les étapes suivantes:
- obtenir une cristallisation du second sel de phosphate pour former un sel de phosphate solide et une phase liquide contenant des impuretés ;
 - 25 - séparer le second sel de phosphate, une fois cristallisé, de la phase liquide.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la température de ladite cristallisation est inférieure à 40°C.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,
- 30 caractérisé en ce que le deuxième acide fort est de l'acide chlorhydrique.
19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le rapport molaire chlorure/sodium est compris entre 0,8 et 1,5.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration du deuxième acide fort est comprise entre 25 et 40 % en masse.
- 5 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le deuxième acide phosphorique a une teneur en P_2O_5 comprise entre 30 et 65 % en masse.
- 10 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sel est choisi dans le groupe consistant en chlorure de sodium, chlorure de potassium, chlorure d'ammonium et mélanges de ceux-ci.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sel est dans un état solide.
- 15 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sel est adapté pour l'alimentation humaine ou pour des applications pharmaceutiques.
25. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe consistant en méthylisobutylcétone, butanol, pentanol, solvants organiques en C_4 à C_7 , et mélanges de ceux-ci.
- 20 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte en outre les étapes suivantes :
- laver ladite phase d'extraction organique contenant de l'acide phosphorique avec une solution aqueuse pour obtenir une phase organique lavée contenant de l'acide phosphorique et une phase aqueuse contenant
- 25 des impuretés et une certaine quantité d'acide phosphorique ;
- séparer la phase organique lavée obtenue, contenant de l'acide phosphorique, qui convient pour ladite réextraction.
- 30 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte, en outre, un entraînement à la vapeur des traces d'agent d'extraction organique dudit troisième acide phosphorique.
28. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le troisième acide phosphorique a une teneur en P_2O_5

comprise entre 10 et 50 % en masse.

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'échange d'ions est effectué avec une résine échangeuse de cations.

5 30. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte en outre la concentration dudit acide phosphorique de haute pureté.

10 31. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que tout effluent liquide et tout résidu solide, contenant des ions phosphate, peuvent être recyclés dans ledit procédé.

32. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide phosphorique de haute pureté a une teneur en P_2O_5 comprise entre 50 et 65 % en masse.



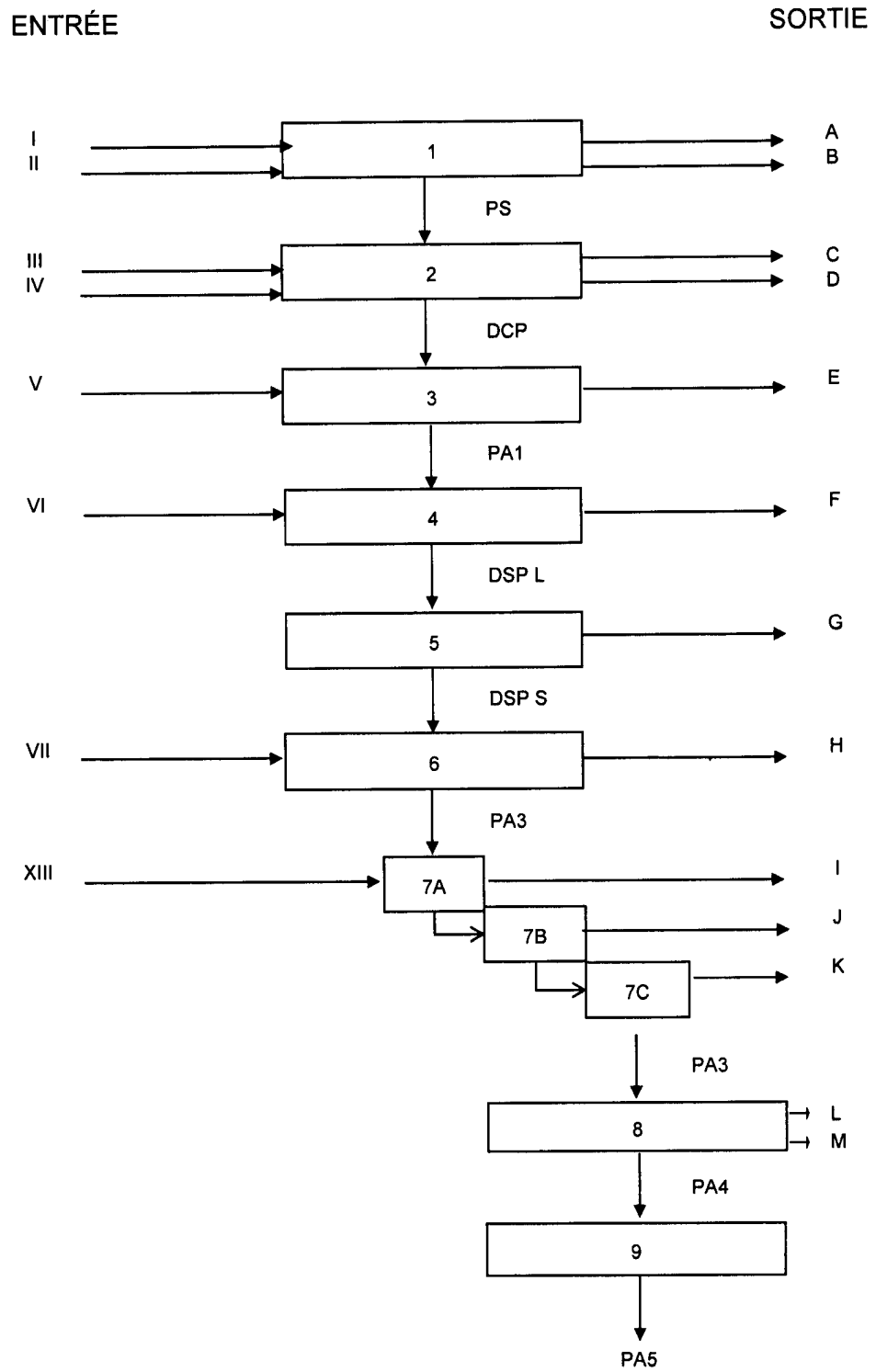


Fig.1