



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105026007 B

(45)授权公告日 2018.09.21

(21)申请号 201380070258.2

(22)申请日 2013.12.18

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105026007 A

(43)申请公布日 2015.11.04

(30)优先权数据  
13151207.1 2013.01.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.07.13

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2013/077079 2013.12.18

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/108285 EN 2014.07.17

(73)专利权人 苏舍化学技术有限公司  
地址 瑞士温特图尔

(72)发明人 H.延森 M.普法伊尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 孟慧岚 徐厚才

(51)Int.Cl.  
B01D 9/00(2006.01)  
C01B 25/234(2006.01)  
C01B 25/237(2006.01)

(56)对比文件  
EP 2471739 A1,2012.07.04,  
EP 2471739 A1,2012.07.04,  
CN 101423204 A,2009.05.06,  
刘飞 李天祥.电子级磷酸的纯化技术及其发展现状.《无机盐工业》.2011,第43卷(第3期),  
周骏宏 李军 黄平 王保明.结晶净化提纯磷酸的研究.《无机盐工业》.2010,第42卷(第2期),  
陈爱梅 朱家文 武斌 陈葵 纪利俊 吴艳阳.熔融悬浮结晶法提纯湿法磷酸.《化学工程》.2012,第40卷(第8期),

审查员 万罗佳

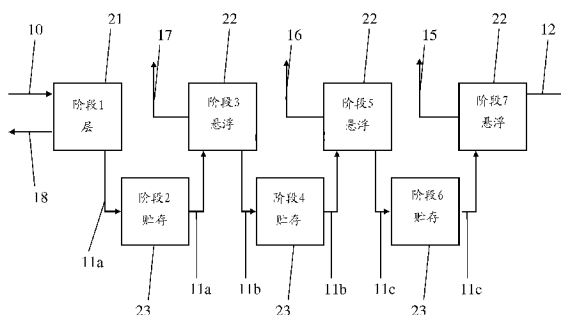
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

## (54)发明名称

多段结晶方法及纯化化合物的装置

## (57)摘要

纯化化合物的方法,其包括悬浮结晶步骤,并且还包括层结晶步骤和从所述层结晶步骤得到的中间产物在所述悬浮结晶步骤中对其进行进一步纯化之前的贮存步骤。



1. 纯化化合物的方法,其包括:
  - (i) 悬浮结晶步骤,  
其特征在于  
所述方法还包括
  - (ii) 层结晶步骤,
  - (iii) 从所述层结晶步骤得到的中间产物在所述悬浮结晶步骤中对其进一步纯化之前的贮存步骤,其中存在于所述方法中的任何层结晶步骤或阶段在静态结晶单元中进行。
2. 根据权利要求1的方法,其中所述化合物为磷酸。
3. 根据权利要求1或2的方法,其中所述化合物含有一种或多种金属或非金属杂质,其中所述化合物中每种金属或非金属杂质的浓度在所述方法中降低至低于1000ppb。
4. 根据权利要求1-2任一项的方法,其中所述方法包括一个层结晶阶段和二个或更多个悬浮结晶阶段,其中所述一个层结晶阶段在所述二个或更多个悬浮结晶阶段之前进行。
5. 根据权利要求1-2任一项的方法,其中存在于所述方法中的任何悬浮结晶步骤或阶段包括固-液分离及清洗阶段,并且其中所述固-液分离及清洗阶段在具有熔体回路的清洗柱中进行。
6. 根据权利要求5的方法,其中将溶剂添加至所述熔体回路中。

## 多段结晶方法及纯化化合物的装置

[0001] 本发明涉及根据独立权利要求1的前序部分纯化化合物的方法和根据独立权利要求8的前序部分纯化化合物的装置。

[0002] 从不纯化合物,例如磷酸进料纯化的化合物,例如高纯度磷酸特别适用于半导体工业及其它电子工业,例如作为蚀刻剂。在这些应用中,微量金属或非金属离子的存在已经可以显著影响生产的芯片和电路板的质量。典型的金属杂质包括钾、钠、铁、铝和镁,以及典型的非金属杂质包括砷和硼。例如,全球工艺化学品委员会(Global Process Chemicals Committee)及北美工艺化学品委员会(North American Process Chemicals Committee)在其文件SEMI C36-0301-Specifications for Phosphoric Acid中为工业提供了关于这样的杂质的规格。

[0003] 化合物,特别是高纯度磷酸也是多种其它用途所需要的。其独特的抗氧化、还原及蒸发能力使其对于高纯度工业及制造方法特别有用。如以上已提及的,重要的应用为电子工业,其中例如使用磷酸将先前已经暴露于紫外光的晶片的这样的光敏表面部分蚀刻除去。由于在该应用中作为蚀刻剂的磷酸与半导体产品的金属部分之间所需的反应,必须将大量的酸从这样的过程中排出并用新鲜的酸取代,以避免这些杂质积累至不能接受的水平。因为大量的排出酸积累并且可容忍水平非常低,所以回收这样的废化合物具有经济及生态吸引力。

[0004] 从现有技术已知许多不同的纯化方法。它们的目标是提高化合物的纯度等级超过那些对于电子工业以外的其它应用可接受的值。这样的用于工业、食品或医药应用的化合物的已知的纯化方法尤其包括溶剂萃取、化学沉淀、吸收、离子交换法。这些已知的方法具有复杂的缺点并且通常限于特定的杂质或杂质的类型。

[0005] 在本领域内已知结晶过程或步骤通常可以以例如多个层结晶或多个悬浮熔融结晶阶段的多阶段进行。在本申请中,结晶步骤定义为包括一个或多个结晶阶段。因此,层结晶步骤包括一个或多个层结晶阶段,并且悬浮结晶步骤包括一个或多个悬浮结晶阶段。

[0006] 类似地,纯化装置或结晶单元可以包括多个结晶亚单元,例如多个层结晶或多个悬浮结晶亚单元。在本申请中,结晶单元定义为包括一个或多个结晶亚单元。因此,层结晶单元包括一个或多个层结晶亚单元,并且悬浮结晶单元包括一个或多个悬浮结晶亚单元。

[0007] 对于结晶器及其操作的额外信息公开在Allan S. Myerson的由Butterworth-Heinemann, Woburn于2002年1月9日出版的Handbook of Industrial Crystallization,第二版,MA ISBN: 978-0750670128中和A. Mersmann编辑的由Marcel Dekker, Basel于2001年出版的Crystallization Technology Handbook,第二版,ISBN: 0-8247-0528-9中。

[0008] 在美国专利8,034,312中可发现悬浮结晶的更多背景信息。美国专利8,034,312记载了通过悬浮结晶纯化高纯度磷酸的方法。高纯度磷酸以半水合物形式结晶,并且随后在清洗柱(wash-column)中分离这样的晶体生产高纯度酸/水溶液,其已经不含大部分的金属、非金属及除了水的杂质。因此,将富磷酸进料液体分离为高纯度磷酸半水合物及含有几乎所有原来存在于进料中的杂质的母液。高纯度磷酸中单个金属及非金属离子浓度为十亿分之(ppb) 100-1000每种金属或非金属离子。发现该方法具有下限,低于该下限则不能进

一步降低一些金属或非金属离子的浓度。此外,该方法还导致结晶车间具有大量设备以及进料中磷酸的低回收率。其还产生必须单独处理的分离废物物流并因此过份昂贵。

[0009] 此外,美国专利8,034,312记载了添加水对磷酸粘度的影响。所述方法的不期望结果为添加水对清洗柱温度差( $\Delta T$ )的负面影响。尽管专利8,034,312记载了因为较大晶体及较低的母液粘度,关于清洗,添加水对清洗柱效能的正面影响。但是增加的 $\Delta T$ 导致清洗柱中晶体床的经清洗部分中的较低的孔隙率也是事实。该孔隙率对清洗柱容量具有负面影响。在实践中这意味着增加的效能必须与需要更多设备相平衡。

[0010] 因此本发明的目标是提供经济上有吸引力且操作简单的纯化化合物(特别是高纯度磷酸)的方法和装置。

[0011] 满足该目标的本发明的主题特征为独立方法权利要求1和独立装置权利要求8的特征。

[0012] 从属权利要求涉及本发明的特别有利实施方案。

[0013] 根据本发明,其通过包括悬浮结晶步骤的纯化化合物的方法实现。此外,该方法还包括层结晶步骤和从该层结晶步骤得到的中间产物在悬浮结晶步骤中对其进一步纯化之前的贮存步骤。与结晶步骤类似,该贮存步骤可包括一个或多个阶段。

[0014] 根据本发明,通过包括悬浮结晶单元的用于纯化化合物的装置实现这些目标。此外,该装置还包括层结晶单元和位于层结晶单元之后及悬浮结晶单元之前的贮存单元。与结晶单元类似,该贮存单元可包括一个或多个亚单元。

[0015] 通过层及悬浮结晶的组合纯化化合物,其中来自层结晶的中间产物进一步在贮存步骤中贮存并且随后在悬浮结晶步骤中进一步纯化。

[0016] 为了进行该方法,用于纯化化合物的装置包括一个或多个悬浮结晶亚单元、一个或多个层结晶亚单元和一个或多个位于一个或多个层结晶亚单元之后及一个或多个悬浮结晶亚单元之前的贮存亚单元。可以通过例如泵和管道的传送装置将中间产物从一个单元或亚单元输送至另一个。

[0017] 因此,通过组合中间具有贮存步骤的串联的层和悬浮结晶步骤,所有不同的金属或非金属离子的浓度可降低至任何所需等级。用于纯化化合物(特别是高纯度磷酸)的方法及装置利用的是以下事实:对不同金属或非金属离子杂质的分离效率对于不同的结晶技术是非常不同的。在层结晶中,极少的晶核形成并长成大晶体,而在悬浮结晶中,相对于层结晶,大量的晶核连续形成然后其长成相对小的晶体。对于悬浮结晶,无论使用多少悬浮结晶阶段,对一些特定金属或非金属离子不可能进一步降低至低于某金属或非金属离子浓度。出人意料地,层结晶显示随着每一步骤,这样的金属或非金属离子浓度稳定的进一步降低。不希望束缚于任何特定机理,本发明人相信该出人意料的效果可能是因为一些化合物(例如磷酸)容易与金属离子形成络合物的能力,并且这样的络合物随后作为成核来源。结果,在悬浮结晶的情况中,对熔融晶体中的最小金属离子浓度因此存在阈值下限,而该影响对层结晶具有可忽略的结果。

[0018] 层和悬浮结晶这两种技术的组合及贮存步骤的主要优点为工业生产和高的经纯化化合物的量目前成为可能。此外,还可能从进料中回收化合物。尽管该回收较不重要,因为来自结晶的被弃物可用于在金属或非金属离子浓度方面较少要求的其它应用。然而为减少结晶步骤的数目,使用尽可能低的金属或非金属杂质浓度的进料是有利益的。该进料将

具有比正常进料更高的成本价格并且高回收率成为经济优势。

[0019] 此外,由于使用贮存步骤和单元的优点之一为其使得可能在一个方法中将层结晶的优点与悬浮结晶的优点相结合。此外,本发明的方法及装置还将适合于从不纯进料生产超纯化合物。

[0020] 由于组合的层和悬浮结晶及贮存步骤和单元的有利应用,最终产物基本上为超纯化合物。

[0021] 不特别限定本发明的化合物,并且其性质上可为无机的、有机的或有机金属的。特别优选的化合物是容易与金属或非金属离子形成络合物的那些,例如具有酸性基团或碱性基团的那些化合物。容易形成金属络合物的化合物的一些实例为含有磺酸根、磷酸根、胺、氰基、羧酸根、草酸根(oxylate)、乙酸根、硫醇官能团的那些。无机酸和有机酸也是容易形成金属络合物的化合物。在优选实施方案中,该化合物为磷酸。由于磷酸(特别是高纯度磷酸或电子级磷酸)具有降低至所需ppb等级杂质的非常特别的规格(例如根据SEMI C36-0301)的事实,应用组合的层和悬浮结晶及贮存步骤非常有利。此外,该方法和装置特别好,因为其在用于生产磷酸的进料物流特性和质量上是弹性的。此外,对相同进料的非常高的回收率是可能的。

[0022] 根据另一优选实施方案,经纯化的化合物含有一种或多种金属或非金属杂质,优选砷和/或硼,其中每种金属或非金属杂质的浓度低于1000 ppb,优选低于250 ppb,更优选100 ppb,最优选50 ppb。因此,所有不同金属和非金属离子的浓度可降低至所述等级并且产物为例如用于芯片蚀刻的电子级磷酸的高纯度化合物。在本领域已知多种用于测量例如金属和非金属的无机杂质的方法。这样的方法包括质谱法、原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)、溶出伏安法和离子色谱法。通过质谱法测量根据本发明的这些杂质的浓度。应用质谱法分析金属和非金属杂质在本领域是公知的,例如如在J.R. de Laeter的由Wiley于2001年出版的Applications of Inorganic Mass Spectrometry, ISBN-13: 978-0471345398中所记载的。

[0023] 本发明的另一实施方案为包括一个层结晶阶段和两个或更多个,优选三个悬浮结晶阶段的方法,其中所述一个层结晶阶段在所述两个或更多个,优选三个悬浮结晶阶段之前进行。化合物,特别是高纯度磷酸,因其与金属和非金属离子形成络合物的能力而著称,并且这样的络合物用作成核来源,因此引起对悬浮结晶的熔融晶体中金属和非金属离子浓度的下限。层结晶显示了这样的金属和非金属离子浓度从一个阶段至另一个阶段的稳定降低。因此,在两个或更多个,优选三个悬浮结晶阶段之前进行一个或多个层结晶阶段是一优势。该实施方案描述的配置已在实施例中被测试,显示了该方法对金属和非金属杂质浓度的影响的。

[0024] 根据另一优选实施方案,一个或多个层结晶阶段在静态结晶单元或降膜结晶单元,优选静态结晶单元中进行。在本发明的另一优选实施方案中,一个或多个层结晶亚单元为静态结晶亚单元或降膜结晶亚单元,优选静态结晶亚单元。

[0025] 各种结晶单元或亚单元可以配备例如合适的一个或多个缓冲容器和流体连接,以便可以在相同的单元或亚单元中进行额外的其它结晶阶段。通过直接连接至结晶单元或亚单元的收集容器中的质量平衡可以方便地控制来自结晶单元或亚单元的各种产物和副产物物流。结晶单元和亚单元的加热及冷却需求可以例如作为时间的函数而变化,并且可以

有利地使用能量缓冲系统以使对蒸汽和制冷的需求的波动最小化。可以通过计算机系统使用水平和温度测量仪器以及开启/关闭或控制阀方便地控制结晶单元及亚单元。

[0026] 此外,层结晶单元的出口与贮存单元的入口流体连通并且贮存单元的出口与悬浮结晶单元的入口流体连通。流体连通表示传送装置(例如泵和/或管道)输送层结晶单元出口至悬浮结晶单元入口之间和/或贮存单元之间的流体。在本申请的说明书中提及的具体结晶单元或亚单元中的结晶温度以摄氏度(°C)表示,并且通过测量从具体结晶单元或亚单元移除的母液物流的熔点对其进行测量。由于化合物的高粘度,优选静态结晶单元。因此静态结晶是大的工业规模上的纯化的经济方法。

[0027] 降膜结晶单元及其操作在本领域是公知的,例如如在US Re. 32,241或US 3,621,664中所公开的。除非另有说明,否则可以如本领域已知地使用和操作常规降膜结晶单元。静态结晶单元及其操作在本领域是公知的,例如如Sulzer Technical Review 2/99第8-11页、Sulzer Technical Review 1/2006第4-6页、或US 6,145,340中所公开的。

[0028] 根据本发明的优选实施方案,存在于所述方法中的任何悬浮结晶步骤包括固-液分离和清洗阶段,并且其中所述固-液分离和清洗阶段在具有熔体回路(melt circuit)的清洗柱,优选填充床清洗柱中进行。此外,将溶剂添加至该熔体回路中,其中该溶剂优选为水。

[0029] 清洗柱具有非常高的分离效率,例如移动至清洗柱的晶体作为产物回收。将具有部分产物的离心清洗饼再循环至结晶步骤(10-15%)并且因此需要较高的结晶器容量。相反,清洗柱中的清洗液不与清洗柱中的母液混合。通过将悬浮结晶单元与作为化合物的分离装置的清洗柱组合,有利地解决了本节开始时所述的问题。此外,已经发现尽管高粘度存在于本发明的方法及其在此的实施例中,但是(i)通过将溶剂(优选水)添加至熔体回路中,可得到在清洗柱中可处理的晶体产物,和(ii)采用这样的清洗柱设备可得到高纯化比。

[0030] 通过使用计量泵不像专利8,034,312中那样将水添加至母液而是添加至熔体回路(melt loop)中,根据本发明的方法同时改进了清洗柱效能及容量。粘度降低效应现在不仅限于母液中(对晶体床的非清洗部分重要),而且也发生在清洗液中(对该床的经清洗部分重要)。在整个清洗柱晶体床中该粘度的总体降低引起容量增加。额外的益处为添加的水总量可以更少。添加至清洗液的额外的水(例如在一个实施方案中清洗液可含有8.4%的水)将不在清洗前端(wash front)再结晶(一摩尔水连同两摩尔磷酸将在清洗前端结晶以形成一摩尔新的半水合物晶体),并因此与晶体床的未清洗部分的母液混合。晶体床未清洗部分中晶体之间的母液与本体(bulk)中母液的混合为缓慢的过程,并且因此平衡条件(达到稳态操作之后的条件)下的晶体床中晶体之间的母液中的水浓度将高于存在于结晶器浆料中的母液中的水浓度。

[0031] 在优选实施方案中,层结晶单元为静态结晶单元或降膜结晶单元,优选静态结晶单元。降膜结晶器为层结晶的选项,但仅在小范围内的高粘度液体中。然而,因为其大的操作窗口,优选静态结晶器。

[0032] 所述装置还包括一个或多个用于熔体回路的清洗柱,优选填充床清洗柱。此外,所述熔体回路具有用于添加溶剂的入口。悬浮结晶单元将具有固-液分离器亚单元。在优选实施方案中,固-液分离器单元包括一个或多个具有熔体回路的清洗柱,优选填充床清洗柱。在所述装置中,特别是在一个或多个清洗柱中进行和应用上述方法。

[0033] 在另一优选实施方案中,将进料物流纯化以形成含有一种或多种金属或非金属杂质的经纯化的化合物,其中每种金属或非金属杂质的浓度低于1000 ppb,优选低于250 ppb,更优选100 ppb,最优选50 ppb。此外,可以使用所述装置生产如由SEMI C36-0301规定的电子级磷酸。

[0034] 以下将参考附图对本发明进行更详细解释。在示意图中所示的是:

[0035] 图1:显示根据本发明的层和悬浮结晶的可能组合的方框图;

[0036] 图2:根据本发明的结晶方法的第一实施方案的方框图;

[0037] 图3:根据本发明的具有水添加、晶体床及邻接装置部件的清洗柱的第一实施方案;

[0038] 图4:活塞型清洗柱的刮刀侧连同熔体环路的细节;

[0039] 图5:清洗柱中的晶体床及邻接组件的细节。

[0040] 图1显示了示出根据本发明的层及悬浮结晶步骤和阶段的可能组合的方框图。 $N$ 代表结晶阶段的总数。 $n_{\text{悬浮}}$ 代表使用悬浮结晶技术的阶段的数目, $n_{\text{层}}$ 代表使用层结晶技术的阶段的数目以及 $n_{\text{贮存}}$ 代表使用贮存技术的阶段的数目。所述技术的顺序和阶段的数目是进料组成、回收率要求及所需产物规格的函数。阶段不一定代表结晶单元或亚单元形式的硬件。可能在相同单元中进行一个或多个阶段。例如利用中间贮存步骤/单元,可以在多个单元中进行多个阶段或可以在相同单元中进行多个阶段。为了在相同单元中进行多个阶段并且也为了将层结晶步骤(本质为分批法)连接至悬浮结晶步骤(本质为连续法),在各种步骤和阶段之间需要缓冲罐。使用根据本发明的装置进行该方法。

[0041] 在图1中,物流10为进料液体。除了磷酸和水,该进料液体还具有例如低于1wt%的杂质。物流12为最终经纯化的化合物,特别是高纯度磷酸。通常,所有金属及非金属杂质(优选砷和/或硼)低于100 ppb。物流13为来自第一步骤的被弃物物流并且通常也为车间被弃物(“车间”表示所有单元和亚单元的组合及其操作),然而,可能一些被弃物在阶段之间从车间离开(图1中以物流13a表示)。该最后选项会降低总结晶操作的回收率。仅对于如果来自后续阶段的被弃物的杂质浓度高于该特定阶段的进料的杂质浓度的特定阶段才考虑该选项。特定阶段的母液中所得的较低杂质浓度会导致来自该特定阶段的较高纯度的产物。这可以导致消除一个或多个阶段,以达到所需的最终经纯化产物的纯度。随后应该使其与回收率损失保持平衡。

[0042] 实施本发明的贮存步骤,以便其能使连续悬浮结晶步骤由从间歇层结晶步骤排出的产物物流连续给料。通常贮存步骤将在贮存单元中进行,因此该贮存单元作为间歇层结晶和连续悬浮结晶之间的缓冲罐。贮存单元不具体限制于尺寸、体积或结构,并且最佳体积将取决于层结晶步骤和单元与悬浮结晶步骤和单元的具体性质。贮存单元的体积通常将足够以使其可以容纳所有由层结晶步骤生产的中间产物并且还容纳足够的进料以维持悬浮结晶单元的连续操作。

[0043] 例如,较小容量的层结晶单元本身可以不需要大容量的贮存单元,但是可能需要更频繁的间歇层结晶步骤,以由此产生足够的缓冲体积以供应给定容量的悬浮结晶单元。相反地,较大容量的层结晶单元可能需要较大容量的贮存单元但较不频繁的间歇式结晶步骤。另一方面,高处理量的悬浮结晶单元和高悬浮结晶生产率将倾向需要较大容量的贮存单元及也更频繁的间歇层结晶步骤或较大容量的层结晶单元。较低处理量的悬浮结晶单元

或较低的悬浮结晶生产率将能够利用较小体积的贮存单元。因此本领域技术人员将理解如何基于相对流量与生产率和层及悬浮结晶单元与步骤的容量确定贮存单元及贮存步骤所需的适当体积。在纯化方法开始时,通常将开始运行层结晶单元而分批地至贮存单元,以在启动悬浮结晶单元之前在贮存单元中建立足够的缓冲容量。

[0044] 图2显示根据本发明结晶方法的第一实施方案的方框图,其代表经测试的实施方案之一。该实施方案具有由一个阶段组成的层结晶阶段,并且随后为由三个相同悬浮结晶阶段组成的悬浮结晶阶段。使用作为静态结晶单元或降膜结晶单元的层结晶单元21进行层结晶阶段。使用悬浮结晶单元22进行悬浮结晶阶段。使用贮存单元23进行贮存阶段。

[0045] 层结晶单元的物流如下:物流10为进料液体,物流11a为阶段1至阶段2的中间产物物流以及物流18为阶段1的被弃物物流。阶段2的贮存单元23仅贮存中间产物物流11a。按类似方式,阶段3的悬浮结晶单元22由来自阶段1的中间产物物流11a给料,并且其排出被弃物物流17以及用于为阶段5的悬浮结晶单元22给料的中间产物物流11b,在该处可以将中间产物物流11b在阶段4贮存在贮存单元23中。阶段5和7的后续悬浮结晶单元22分别由来自阶段4和6的先前单元22的中间产物物流11b和11c给料。相应地这些单元22的每一个排出被弃物物流16和15,及中间产物物流11c及产物物流12。于是产物物流12为该实施方案方法的最终经纯化产物物流。未示于图中的是,各种结晶单元可配备例如一个或多个合适的缓冲容器及流体连接,以便可以在相同单元中进行额外的其它工作流阶段。

[0046] 图3为如例如美国专利6,719,954中所述的活塞型清洗柱5的示例性实施方案,具有根据本发明的熔体环路,其中计量泵56用于将特定量的水泵入该熔体环路中。本发明不限于在悬浮结晶阶段使用活塞型清洗柱。可以使用例如美国专利4,734,102中所述的其它清洗柱类型,并且这些不同类型可以在顶部或底部安装熔体环路。本发明也不限于使用计量泵56将水引入至熔体环路中。本发明包括将水受控添加至熔体环路中的任何其它方法。

[0047] 项目63为具有晶体的经清洗填充床的清洗柱筒的顶部部位。通过旋转刮刀盘62将晶体床碎裂,并且刮掉的晶体与由熔化的晶体组成的液体物流混合并通过管道513引入刮刀头部61。晶体床具有经清洗部分(晶体之间具有清洗液)63及未清洗部分(晶体之间具有母液)64。晶体床由圆筒6和活塞过滤器65封闭。晶体和液体的混合物通过通向热交换器52的管道512离开刮刀头部,在热交换器52中将足够的热量传给混合物以使晶体熔化。管道511将混合物引至熔体环路泵55的吸入侧。熔体环路泵的排出侧经由管道513连接至刮刀头部61,由此有效地完成环路。产物排出阀57位于熔体环路泵的吸入侧上。通过清洗柱控制系统操作该阀,并且通过管道516定期地将产物排出至产物贮存位置。计量泵56通过管道514将水引入熔体环路。计量泵的吸入侧上为连接泵与水源(例如给水槽)的管道515。将水引入熔体环路的位置在产物排出阀57的连接和熔体环路泵55的吸入侧之间,以确保产物通过产物排出阀57离开熔体环路之前水与混合物的良好混合。

[0048] 在清洗柱的操作中,在刮刀侧和活塞过滤器侧之间的液压差的影响下,清洗液(熔融的半水合物)由刮刀侧至活塞过滤器侧流经晶体床。在经清洗63及未清洗64部分之间的小晶体床区域称为清洗前端。晶体床的未清洗部分64中的晶体及液体具有至清洗柱5的浆式进料的温度,并且经清洗部分63中的晶体及液体处于纯半水合物的熔点温度。该温度差造成清洗液在未清洗晶体的外侧结晶。结晶释放的热将晶体加热至该纯半水合物的熔点。根据本发明,将水添加至熔体环路中的混合物中。现在清洗液为含额外水的熔融半水合



物并且比纯熔融半水合物的粘度更低。在清洗前端,半水合物如上所述进行结晶,但额外的水将与母液混合并降低该母液的粘度。随着清洗柱的每次新冲程(stroke),用与新进料晶体一起进入清洗柱的新母液取代未清洗床中的部分母液。

[0049] 图4显示如上所述的活塞型清洗柱的刮刀侧连同熔体环路。图5显示如上所述的清洗柱中的晶体床及邻接组件。

## 实施例

[0050] 阐述以下实施例,以为本领域一般技术人员提供如何评估在此要求保护的方法和装置的详细说明,并且其不意图限制本发明人视为其发明的范围。

[0051] 在第一实施例中,本发明的方法和装置成功地用于如图2中所示的纯化化合物的典型应用中。

[0052] 表1显示了对两种不同非金属离子杂质(即一种为用层结晶分离较好的砷(As),并且另一种为用悬浮结晶分离较好的硼(B))的分析结果。通过分配系数将分离量化,分配系数在此定义为被弃物中杂质组分的浓度除以产物中相同杂质组分的浓度。该分析举例说明当与层结晶比较时,悬浮结晶中每一阶段的硼降低相对高,并且对砷则相反。非金属离子的浓度以十亿分之几(ppb)表示。在本领域存在几种公知的测量十亿分之几(ppb)的金属及非金属浓度的方法。在本申请中,通过质谱法进行所有测量,并且所有浓度定义为通过质谱法测量的浓度。

[0053] 表1:两种不同非金属离子杂质的分析结果

物流号/金属浓度	As ppb	B ppb
10	135	43000
11	35	15500
18	235	69500
分配系数 阶段 1 层	7	4
12	15	1100
17	-	-
分配系数 阶段 2 悬浮	-	-
13	15	140
16	15	2800
分配系数 阶段 3 悬浮	1	20
14	15	< 20
15	15	300
分配系数 阶段 4 悬浮	1	> 15

[0055] 显示了使用具有至结晶操作的典型进料,具有84%的磷酸浓度的本发明的装置的结果。从方法的观点,悬浮结晶中的回收率受限于整个清洗前端的最大 $\Delta T$ 。在实践中其表示至清洗柱的进料的温度(其等于形成晶体的温度)可以不低于大约+5至+10 $^{\circ}\text{C}$ 。这对应于含有80-82wt%磷酸的母液。相反,层结晶阶段可在-5至-10 $^{\circ}\text{C}$ 的结晶温度下操作,其对应于含有76-77wt%磷酸的母液。因此,根据本发明的方法使回收率加倍。本实施例还证明本发明的方法和装置可用于将砷和/或硼杂质的浓度降低至低于1000 ppb,优选低于250 ppb,更优选100 ppb,最优选50 ppb。

[0056] 在第二实施例中,本发明的方法和装置成功地用于证明相对于US 8,034,312的现

有技术方法,将水添加至如图5中所示的熔体环路 (ML) 中的益处。有利地将水添加至熔体环路中还提高母液的未清洗部分中的水浓度。此外,将特定量的水添加至熔体环路中对降低粘度的影响比将相同量的水添加至结晶中有更大的影响。

[0057] 表2中的值代表存在于晶体床未清洗部分中的晶体之间的母液的水浓度。假设进料至清洗柱 (浆式进料) 的母液的浓度为16wt%并且床孔隙率为30%。然后借助于质量平衡,对加至熔体的不同加水量 (例如添加1%或更多至16wt%) 和不同的更新因子 (refreshment factor) 计算该值。通常对每单位质量产生的半水合物添加少许重量百分数的水。借助于简单质量平衡可以确定对清洗柱中晶体床未清洗部分中的晶体之间母液的水浓度的影响。计算结果示于以下表2中。ML更新为用进料至清洗柱的进料中的母液取代未清洗晶体床中的母液的比率的量度。随着相对于单位重量从清洗柱产生的半水合物添加1 wt%的水,测量的容量增加20%,支持ML更新低于约10%的假设 (精确值不可得)。

[0058] 表2: 作为熔体回路中添加的水和25%回收率下更新率的函数的未清洗床中的水浓度

[0059]

		ML更新		
		5%	10%	20%
添加的水	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

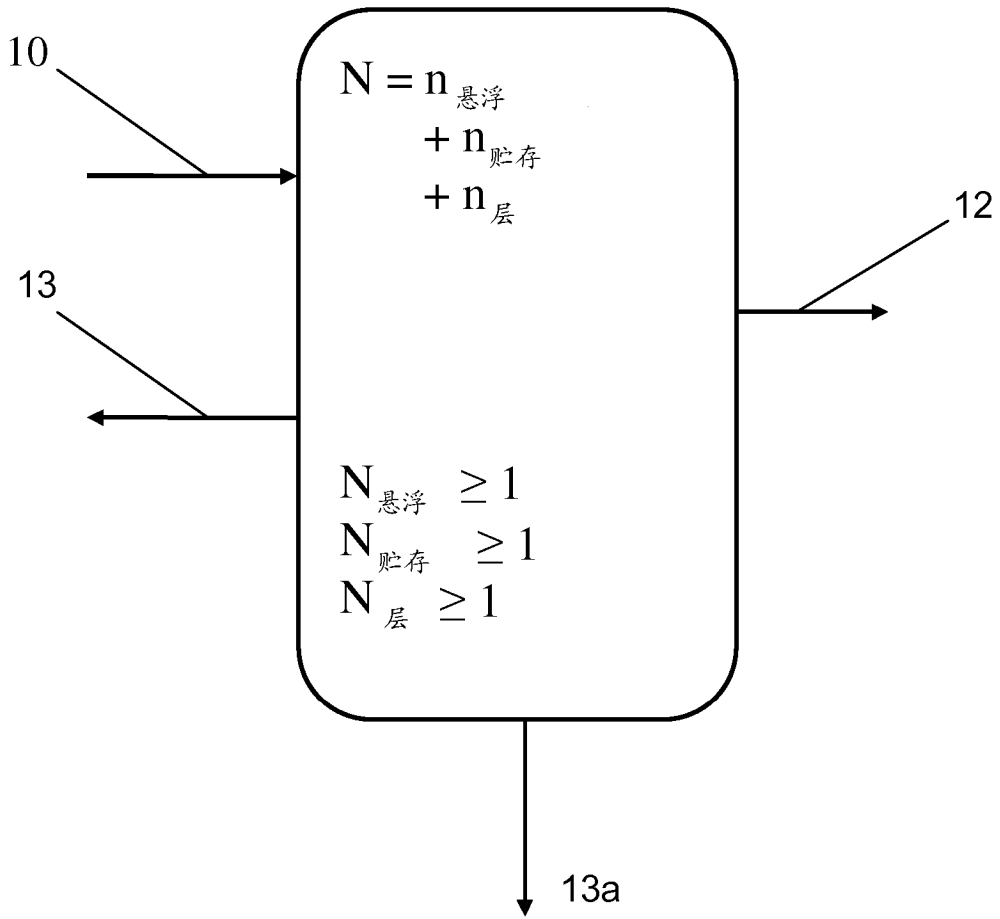


图 1

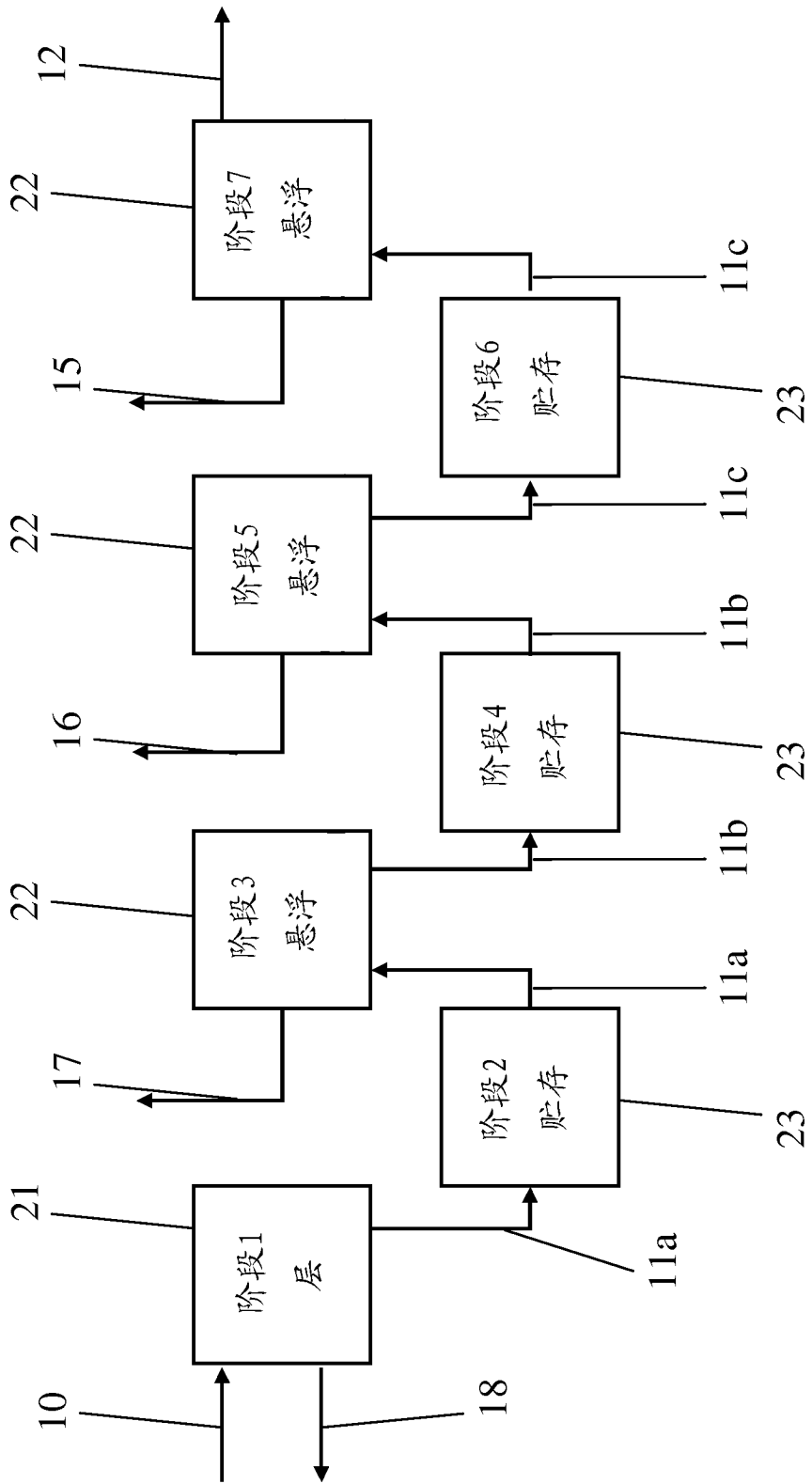


图 2

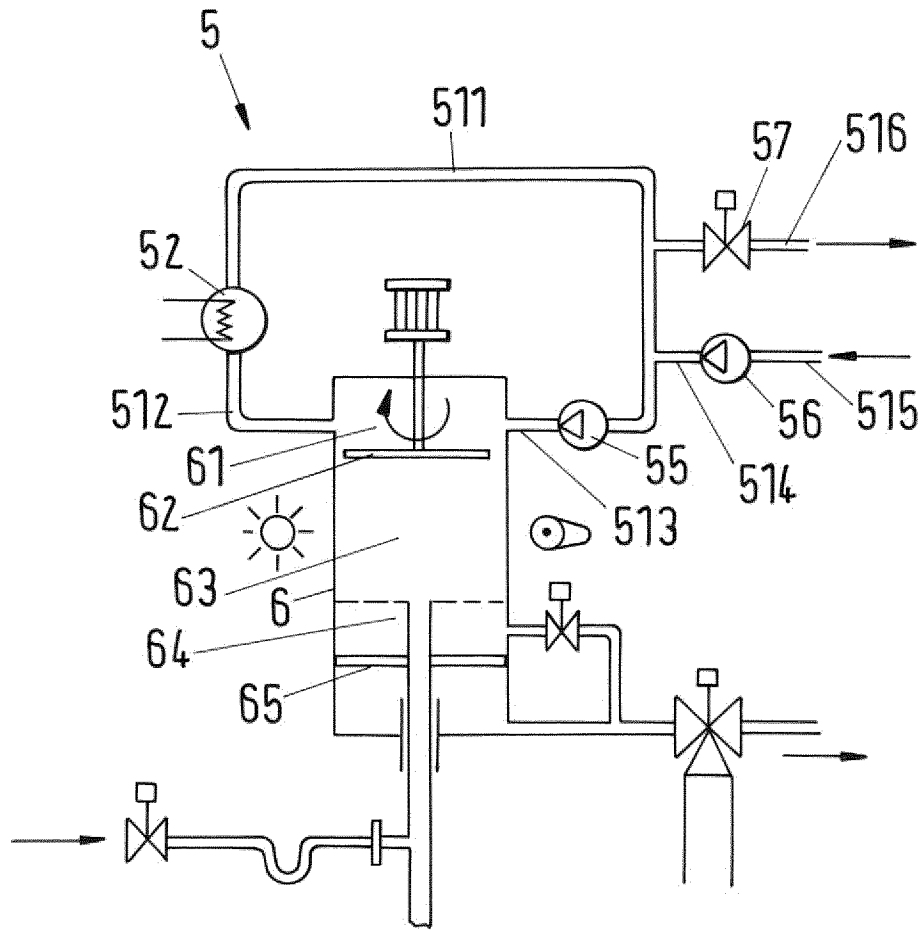


图 3

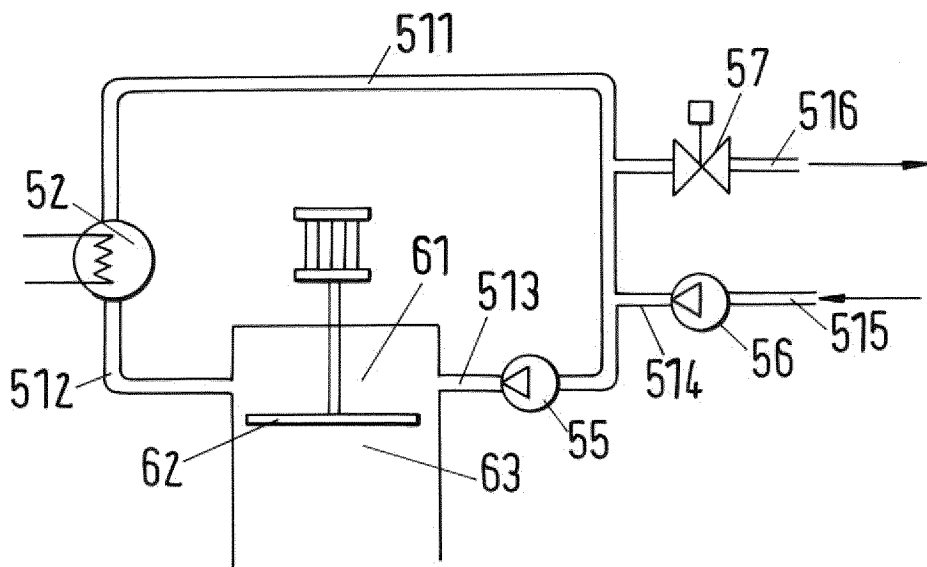


图 4

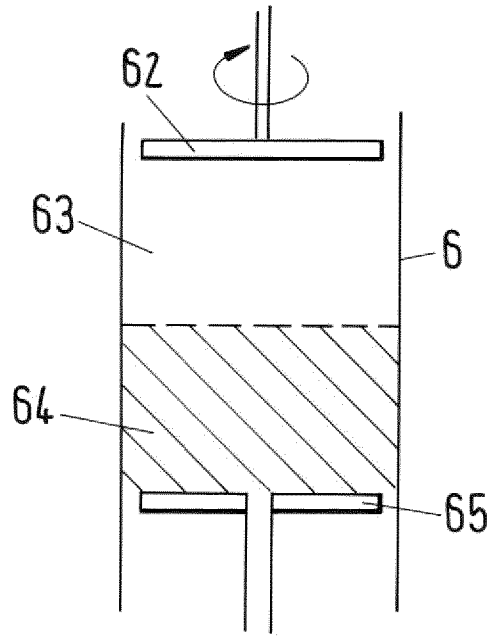


图 5