



OPIS PATENTOWY

84052

Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 10.10.1972 (P. 158177)

Pierwszeństwo: 19.10.1971

dla zastrz. 1, 4, 5, 8, 9 i 10

21.02.1972 dla zastrz. 6

Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1977

MKP C01b 25/36

Int. Cl.² C01B 25/36

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Imperial Chemical Industries Limited,
Londyn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania stałego kompleksowego fosforanu glinu rozpuszczalnego w wodzie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stałego kompleksowego fosforanu glinu rozpuszczalnego w wodzie, który może być stosowany jako środek wiążący do materiałów ogniotrwałych.

Fosforany glinu stosuje się jako środki wiążące przy wytwarzaniu materiałów ogniotrwałych, do wiązania poszczególnych jego cząstek. Żeby fosforan glinu mógł spełniać tę rolę, powinien być rozpuszczalny w wodzie, czyli po dodaniu wody do mieszanki ogniotrwałej, w której zawarty jest środek wiążący, powinien ulec rozpuszczeniu.

Znane są, lub zostały zaproponowane, różne rodzaje fosforanów glinu jako środki wiążące. Na przykład, znane są kwaśne fosforany glinu, wodorofosforan glinu $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ i dwuwodorofosforan glinu $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Znany jest również kompleksowy fosforan glinu zawierający halogen.

Wymienione fosforany glinu różnią się stosunkiem glinu do fosforu. W wodorofosforanie stosunek $\text{Al} : \text{P}$ wynosi 2 : 3, w dwuwodorofosforanie — 1 : 3, zaś w fosforanie kompleksowym — około 1 : 1.

Środki wiążące z fosforanu glinu, w szczególności wodorofosforan i dwuwodorofosforan, stosowano w postaci roztworu. Roztwory te jednak są wysoce korodujące, co utrudnia ich użycie i magazynowanie. Korzyści płynące z dostarczenia takich środków w postaci stałej są więc oczywiste, zarówno w posługiwaniu się samymi środkami jak i mieszkankami zawierającymi te środki.

2

Fosforany glinowe zwykle przygotowuje się w postaci roztworu, z którego następnie otrzymuje się środek wiążący w postaci suchej. Fosforany te, by mogły spełnić rolę środka wiążącego do materiałów ogniotrwałych, muszą być rozpuszczalne w wodzie.

Stwierdzono, że wodorofosforan i dwuwodorofosforan glinu wyodrębniony z roztworu przez zwykłe odparowanie rozpuszczalnika jest rozpuszczalny w wodzie i wobec tego może powyższą rolę spełniać. Stwierdzono jednak także, że gdy takiemu odparowaniu zostanie poddany roztwór zawierający jony glinu, jony fosforanowe i aniony kwasu karboksylowego lub mineralnego, innego niż kwas fosforowy przy stosunku $\text{Al} : \text{P}$ około 1 : 1 otrzymany stały kompleksowy fosforan glinu nie nadaje się do użycia jako środek wiążący do materiałów ogniotrwałych, ponieważ jest nierozpuszczalny w wodzie. Jeśli zwykle odparowanie rozpuszczalnika daje produkt nierozpuszczalny, należałoby się spodziewać, że usunięcie rozpuszczalnika z takiego roztworu w inny sposób, np. przez suszenie rozpryskowe czy liofilizację, da również suchy produkt nierozpuszczalny.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że suszenie rozpryskowe lub liofilizacja roztworu zawierającego jony glinu, jony fosforanowe i aniony kwasu karboksylowego lub mineralnego, innego niż kwas fosforowy, przy stosunku $\text{Al} : \text{P}$ około 1 : 1, daje produkt stały, który jest rozpuszczalny w wodzie.

i który dzięki temu nadaje się do stosowania jako środek wiążący do materiałów ogniotrwałych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że roztwór zawierający jony glinu, jony fosforanowe i aniony kwasu karboksylowego lub mineralnego, innego niż kwas fosforowy, przy stosunku jonów glinu do jonów fosforanowych około 1:1, poddaje się odparowaniu rozpryskowemu lub przez liofilizację, przy czym odparowywanie rozpryskowe prowadzi się w temperaturze w zakresie 40—300°C, przy temperaturze gazu odlotowego z suszarki rozpryskowej nie przekraczającej 100°C. Chociaż stosunek jonów glinu do jonów fosforanowych korzystnie powinien wynosić prawie dokładnie 1:1, np. w zakresie 0,9—1,1:1, jednak może on się nieco różnić i wynosić 1,25—0,75:1.

Stosunek jonów glinu do jonów fosforanowych w procesie suszenia nie ulega zmianie, wskutek czego wytworzone stałe środki wiążące zawierają jony glinu i jony fosforanowe w tym samym stosunku. Jest to korzystne, ponieważ środki wiążące zawierające po wysuszeniu stosunek jonów glinu do jonów fosforanowych zasadniczo 1:1 posiadają lepsze właściwości ogniotrwałe niż stosowane dotychczas środki wiążące w postaci roztworów kwasnego fosforanu glinu. Korzystnie stosuje się roztwory wodne, jakkolwiek można również stosować roztwory w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak alkohole, lub w mieszaninach rozpuszczalników, np. w mieszaninie wody z alkoholem. Dodatkowe aniony wprowadzone do roztworu fosforanu glinu w sposobie według wynalazku służą do nadania rozpuszczalności fosforanom glinu. Jak nieoczekiwanie stwierdzono, co najmniej część anionów z pierwotnego roztworu przechodzi do produktu wysuszonego nadając mu cechę rozpuszczalności.

Jako przykład anionów wprowadzonych do fosforanu glinu wymienia się halogenki, zwłaszcza chlorki, azotany, siarczany mrówczany i octany, ewentualnie ich mieszaniny, przy czym szczególnie korzystne są aniony jednozasadowych kwasów nieorganicznych, ponieważ takie fosforany glinu w postaci stałej, uformowane jako środki wiążące, łatwo dają się utwardzać w niskiej temperaturze. Wymagana ilość dodatkowych anionów zależy od stosunku jonów glinu do jonów fosforanowych oraz od rodzaju tych anionów, na ogół jednak zawartość tych anionów w stosunku do jonów glinu wynosi korzystnie 1:1. Przy mniejszej ilości anionów produkt staje się trudniej rozpuszczalny, natomiast przy większej zawartości anionów roztwór staje się bardziej korrozyjny bez znaczącego polepszenia produktu. Korzystny stosunek tych anionów do jonów glinu ustala się doświadczalnie dla każdego poszczególnego wypadku, np. jeżeli jako anion występuje halogenek, taki jak chlorek, produkt korzystnie powinien zawierać ilość anionów halogenku w stosunku do jonów glinu jak 0,7—1,2, szczególnie 0,9—1,1. Ponieważ jony halogenku mogą wykazywać znaczny ubytek podczas suszenia, stosunek jonów halogenku do jonów glinu w pierwotnym roztworze powinien być wyższy (lub co najmniej równy) niż w produkcie po wysuszeniu i może wynosić od

3:1 (i wyżej) do około 1:1. Nieoczekiwanie stwierdzono, że jeżeli stosunek ten w roztworze pierwotnym jest wyraźnie większy od 1:1, traci się zasadniczą część chlorku w procesie suszenia, wskutek czego w produkcie suchym stosunek jonów halogenku do jonów glinu wynosi około 1:1, przy czym produkty suche o takim stosunku były również uzyskiwane z pierwotnego roztworu, w którym stosunek jonów halogenku do jonów glinu wynosił tylko 1:1.

Również, jeśli jako aniony stosuje się azotany, korzystnie jest, aby w produkcie stężenie jonów azotanu do jonów glinu wynosiło około 0,7—1,2, korzystnie 0,9—1,1, przy czym roztwór pierwotny może, lecz nie musi, zawierać nadmiar tych anionów.

Roztwór pierwotny wytwarza się w dowolny sposób zapewniający żadaną ilość jonów występujących w tym roztworze, np. przez rozpuszczenie fosforanu glinu w roztworze wodnym kwasu solnego, bromowodorowego, azotowego, mrówkowego, octowego lub siarkowego lub w ich mieszaninie, np. przez rozpuszczenie trójwodoru ortofosforanu glinu w roztworze kwasu solnego. Roztwór można również wytwarzać przez rozpuszczenie soli glinu, takiej jak chlorek, bromek, azotan, mrówczan, octan lub siarczan glinu, w kwasie fosforowym, zwłaszcza w roztworze wodnym kwasu ortofosforowego lub przez mieszanie roztworu powyższych soli z kwasem ortofosforowym. Można również wytwarzać roztwór przez rozpuszczenie glinu lub związków glinu innych niż wymienione sole w mieszaninie kwasu fosforowego i co najmniej jednego z wymienionych kwasów rozcieńczonych wodą. Szczególnie dogodnie stosuje się tlenki i wodorotlenki glinu, przy czym można stosować także minerały zawierające tlenki glinu, np. glinokrzemiany. Niektóre z tych roztworów można wytwarzać przez poddanie reakcji fosforanu glinu, tlenku lub wodorotlenku i soli glinu z kwasem solnym, wodorobromowym, azotowym, mrówkowym, octowym lub siarkowym w roztworze wodnym; np. roztwór taki można wytworzyć przez zmieszanie w wodzie dwuwodoru ortofosforanu glinu $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ z chlorkiem glinu AlCl_3 i ewentualnie z wodorotlenkiem glinu $\text{Al}(\text{OH})_3$. Można również wytworzyć oddzielne roztwory i mieszać je razem. Często wytwarzanie roztworu wiąże się z koniecznością ogrzewania, a w niektórych przypadkach nawet do temperatury wrzenia, lecz nie można dopuścić do wytrącenia się nierozpuszczalnego fosforanu glinu.

Ogólnie stężenie jonów w roztworze nie stanowi istotnego warunku, aczkolwiek ze względów ekonomicznych powinno być dość wysokie, np. 20—50% wagowych substancji stałej, lub więcej, jeśli jest to możliwe. W niektórych przypadkach może być korzystne stosowanie odpowiednio rozcieńczonych pierwotnych roztworów, jeżeli np. jeden z wyjściowych składników jest łatwiej dostępny w postaci rozcieńczonego roztworu, np. kwas solny.

Właściwości roztworu można modyfikować w znany sposób w celu lepszego przystosowania go do suszenia rozpryskowego przez dodanie jednego

lub kilku znanych składników, pod warunkiem, że nie będą one miały wpływu opóźniającego na zdolność wiązania wytworzonego produktu. Jako takie dodatki można stosować środki modyfikujące lepkość i/lub napięcie powierzchniowe roztworu, a także środki modyfikujące właściwości wysuszonego produktu, np. zwiększające jego rozpuszczalność lub szybkość rozpuszczania lub polepszające zdolność płynięcia środka wiążącego, pod warunkiem, że dodatki te nie będą przeszkadzać w procesie suszenia.

Powyższe dodatki stosuje się w postaci roztworu lub zawieszin. Z korzystnych metod suszenia rozpryskowego stosuje się sposób umożliwiający rozproszenie roztworu w postaci mgły o średnicy kropelek rzędu 10–500 mikronów, korzystnie 20–100 mikronów, przy użyciu dowolnej dyszy rozpylającej lub układu dysz lub rozpylacza w postaci tarczy wirowej. Ze względu na korozyjny charakter suszonego roztworu urządzenie rozpylające powinno być wykonane z materiału antykorozyjnego, np. z tytanu. Roztwór rozpyla się do komory z przepływającym gazem utrzymywanej korzystnie pod ciśnieniem atmosferycznym. Jako gaz korzystnie stosuje się powietrze, można jednak stosować również inne gazy, np. azot, argon lub dwutlenek węgla, a także mieszaninę gazów. Gaz może zawierać jeden lub kilka składników gazowych, np. parę wodną lub chlorowodór, ewentualnie reagujące z kroplkami suszonego roztworu lub z cząsteczkami produktu stałego. Gaz może również zawierać drobne cząstki stałe, których dodatek do produktu jest korzystny. Stosowany gaz dostarcza co najmniej część niezbędnego ciepła, potrzebnego do odwodnienia roztworu w komorze. W komorze utrzymuje się odpowiednią temperaturę przez regulowanie temperatury wprowadzonego gazu i/lub ilości roztworu doprowadzonego do rozpylacza. Temperatura suszonych kropelek musi być regulowana, aby nie dopuścić do rozkładu produktu, to jest do utraty zbyt dużej ilości dodatkowych anionów, co spowodowałoby nierozpuszczalność produktu. Temperatura, w której produkt ulega rozkładowi tracąc rozpuszczalność, zależy od rodzaju wprowadzonych dodatkowych anionów i zazwyczaj wynosi około 120°C lub niżej. Optymalne warunki procesu suszenia w każdym przypadku ustala się doświadczalnie.

Przy stosowaniu współprądowej suszarki rozpryskowej, temperatura gazu wlotowego nie jest istotna i może wynosić 40–300°C, na ogół 200–240°C, natomiast temperatura gazu odlotowego nie powinna przekraczać temperatury, w której produkt traci rozpuszczalność. Na przykład, jeżeli jako dodatkowe aniony są stosowane aniony chlorkowe, temperatura gazu odlotowego nie powinna przekraczać 100°C, korzystnie 70–100°C w zależności od stężenia jonów chlorkowych zawartych w roztworze, a w obecności anionów azotanowych nie powinna przekraczać 90°C, korzystnie 70–90°C, w zależności od stężenia anionów azotanowych w roztworze. Przy stosowaniu suszarki rozpryskowej w przeciwnym kierunku jest regulacja temperatury gazu wlotowego i powinna być regulowana zgodnie z warunkami wymienionymi wyżej dla

gazów odlotowych z suszarki rozpryskowej współprądowej. Proces w suszarce rozpryskowej dogodnie prowadzi się przy ciśnieniu atmosferycznym, jednak wyższe lub niższe ciśnienia również mogą być stosowane.

W sposobie według wynalazku wymieniony roztwór można suszyć również przez liofilizację. Korzystny dobór warunków suszenia w tym sposobie zależy od składu suszonego roztworu. Ustala się je doświadczalnie.

Jak już zaznaczono, środki wiążące wytwarzane sposobem według wynalazku są znacznie korzystniejsze od dotychczas stosowanych ciekłych środków wiążących stanowiących roztwór kwaśnego fosforanu glinu. Środki wiążące wytwarzane w postaci stałej wykazują następujące korzystne właściwości:

występują w postaci suchego proszku o dużym stopniu „płynięcia”, łatwo rozpuszczają się w wodzie, produkt stały, nawet zawierający chlor, praktycznie jest bezwonny, wytworzone z nich spoiwa wykazują dużą ogniotrwałość i odporność na zużycie.

Wynalazek ilustrują, nieograniczając jego zakresu, następujące przykłady:

Przykład I. W 663 g wody rozpuszczono 174,5 g (1 mol) wodorotleno-chlorku glinu $Al_2(OH)_5Cl$ przez dodanie do powyższej mieszaniny 104 g, stale mieszając, 35% kwasu solnego (1 mol), przy czym temperatura mieszaniny wzrosła o 10°C. Do otrzymanego roztworu dodano 223 g (2 mole) 88% kwasu ortofosforowego, temperatura wzrosła o 18°C i otrzymano klarowny roztwór. Otrzymany roztwór odwodniono w suszarce rozpryskowej współprądowej z rozpylaczem o tarczy wirowej. W komorze utrzymywano ciśnienie atmosferyczne. Temperatura powietrza wlotowego wynosiła 190°C, a temperatura gazu odlotowego 80–85°C. Otrzymano biały proszek rozpuszczalny w wodzie o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	10,9	10,7	38,7	39,4
proporcja	1,00	0,75	1,00	5,4

Przykład II. Roztwór otrzymany w sposób jak opisano w przykładzie I wysuszono rozpryskowo w taki sam sposób jak w przykładzie I, z tą różnicą, że zmieniono ilość wprowadzanego powietrza, utrzymując temperaturę gazu odlotowego 65°C. Otrzymano biały, rozpuszczalny w wodzie produkt o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	10,1	14,6	38,5	36,4
proporcja	1,00	1,10	1,08	5,4

Przykład III. W mieszaninie 20 g stężonego kwasu solnego i 200 ml wody powoli rozpuszczono 176 g trójwodnego fosforanu glinu. Otrzymano słabo-żółty roztwór o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	4,6	13,0	16,0	62,0

Otrzymany roztwór wysuszono rozpryskowo jak w przykładzie I, z tą różnicą, że temperatura po-

wietrza wlotowego wynosiła 139°C a powietrza odlotowego 69°C. Otrzymano biały rozpuszczalny w wodzie proszek o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	11,6	16,5	40,4	31,2
proporcja	1,00	1,07	0,99	4,0

Przykład IV. Roztwór, otrzymany w sposób jak opisano w przykładzie I, wysuszono rozpryskowo pod ciśnieniem atmosferycznym, przy temperaturze powietrza wlotowego 180°C i powietrza wylotowego 100°C. Otrzymano rozpuszczalny w wodzie proszek zabarwiony kremowo o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	12,1	16,5	42,1	28,6
proporcja	1,00	1,02	0,99	3,2

Przykład V. W 300 ml wody rozpuszczono porcjami 133,5 g bezwodnego chlorku glinu, po czym do otrzymanego roztworu dodano 160 g 89% kwasu ortofosforowego. Otrzymano żółtą ciecz o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	6,3	20,4	21,8	48,9

Roztwór wysuszono rozpryskowo pod ciśnieniem atmosferycznym przy temperaturze powietrza wlotowego 140°C i powietrza odlotowego 70°C. Otrzymano rozpuszczalny w wodzie żółty proszek o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	11,4	17,4	39,3	30,0
proporcja	1,00	1,10	1,12	4,0

Przykład VI. W sposób jak opisano w przykładzie V wytworzono roztwór i wysuszono rozpryskowo pod ciśnieniem atmosferycznym, lecz przy temperaturze powietrza wlotowego 180°C i temperaturze gazu odlotowego 100°C. Otrzymano żółty proszek rozpuszczalny w wodzie o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	12,6	14,9	44,3	27,4
proporcja	1,00	0,91	1,00	3,3

Przykład VII. W 2000 g wody rozpuszczono 881 g bezwodnego chlorku glinu i do otrzymanego roztworu dodano 410 ml 89% kwasu ortofosforowego. Otrzymany roztwór wysuszono rozpryskowo w sposób jak w przykładzie I, stosując temperaturę powietrza wlotowego 235°C i odlotowego 104°C. Otrzymano żółty stały produkt rozpuszczalny w wodzie o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	13,2	13,2	46,4	27,5
proporcja	1,00	0,77	1,00	3,1

Przykład VIII. W mieszaninie 1712 ml 36% kwasu solnego z 560 ml 89% kwasu ortofosforowego rozpuszczono 720 g wodorotlenku glinu i otrzymany roztwór wysuszono rozpryskowo w sposób jak w przykładzie I, przy temperaturze powietrza wlotowego 230°C i odlotowego 106°C. Otrzymano stały produkt rozpuszczalny w wodzie o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	13,0	13,2	44,2	28,6
proporcja	1,00	0,78	0,96	3,3

Przykład IX. Zmieszano 176 g (1 mol) trójwodnego fosforanu glinu ze 114 g (1 mol) 32% roztworu kwasu solnego i dostateczną ilością wody do uzyskania gęstej masy w temperaturze 60°C. Otrzymaną mieszaninę ochłodzono do temperatury pokojowej i pozostawiono w ciągu 48 godzin, po czym dodano odpowiednią ilość wody do ogólnej zawartości wody, w mieszaninie w ilości 472 g. Otrzymany lekko mętny roztwór przesączono, następnie przesącz wysuszono rozpryskowo w sposób jak w przykładzie I, przy temperaturze powietrza wlotowego 190°C i temperaturze powietrza odlotowego 65—70°C. Otrzymano jasno-żółty proszek rozpuszczalny w wodzie o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	10,9	15,0	39,4	34,1
proporcja	1,00	1,04	1,02	4,7

Przykład X. Wytworzono roztwór w sposób jak w przykładzie VII, po czym wysuszono go rozpryskowo w sposób jak w przykładzie I, przy temperaturze powietrza wlotowego 200°C i odlotowego 100°C. Otrzymano stały produkt rozpuszczalny w wodzie o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	11,7	16,2	41,1	30,9
proporcja	1,00	1,05	1,00	4,0

Przykład XI. W 1 l technicznego etanolu rozpuszczono 133,5 g bezwodnego chlorku glinu, po czym dodano 63,6 ml 88% kwasu ortofosforowego. Wytrącony biały osad odsączono i ponownie rozpuszczono w roztworze macierzystym po rozcieńczeniu 100 ml wody. Otrzymano roztwór o następującym składzie chemicznym:

	Al	Cl	PO ₄
% wagowy	2,9	10,4	10,2

Otrzymany roztwór wysuszono rozpryskowo w suszarce rozpryskowej współprądowej, przy temperaturze gazu wlotowego 243°C i temperaturze gazu odlotowego 57°C. Otrzymano produkt rozpuszczalny w wodzie o następującym składzie chemicznym:

	Al	Al	PO ₄	H ₂ O	etanol
% wagowy	11,3	12,0	40,0	23,6	6,0
proporcja	1,00	83	1,00	3,1	0,31

Przykład XII. W 94 ml wody destylowanej rozpuszczono 312 g azotanu glinu i 93 g 88% kwasu

ortofosforowego. Otrzymany roztwór wysuszono rozpryskowo w sposób jak w przykładzie I, przy temperaturze gazu wlotowego 170°C i temperaturze 80°C gazu odlotowego. Otrzymano stały produkt dobrze rozpuszczalny w wodzie o następującym składzie chemicznym:

	Al	NO ₃	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	10,8	23,5	39,6	26,1
proporcja	1,00	1,04	0,94	3,6

Przykład XIII. Wytworzono roztwór wodny przez rozpuszczenie 2410 g azotanu glinu i 615 g 88% kwasu ortofosforowego. Otrzymano roztwór o zawartości około 40% wagowych Al/NO₃/3 i H₃PO₄.

Roztwór wysuszono w sposób jak w przykładzie I, przy temperaturze gazu wlotowego 235–240°C i temperaturze gazu odlotowego 85–90°C. Otrzymano produkt dobrze rozpuszczalny w wodzie o następującym składzie chemicznym:

	Al	NO ₃	PO ₄
% wagowy	12,1	25,7	36,5
proporcja	1,00	0,91	0,84

Przykład XIV. Wytworzono roztwór wodny zawierający azotan glinu i kwas fosforowy o następującym składzie chemicznym:

	Al	P	NO ₃
% wagowy	4,5	5,2	30,9

Otrzymany roztwór wysuszono rozpyłowo w sposób jak w przykładzie I, przy temperaturze gazu wlotowego 196°C a odlotowego 81°C. Otrzymano biały, stały produkt rozpuszczalny w wodzie o następującym składzie chemicznym:

	Al	NO ₃	PO ₄	H ₂ O
% wagowy	12,1	21,7	42,4	23,8
proporcja	1,00	0,78	1,00	3,0

Przykład XV. 100 g roztworu zawierającego 50% wagowych chlorku wodorotlenku glinu o wzorze Al₂/OH/3Cl mieszało z 26 ml 38% kwasu solnego, 33 ml 88% kwasu fosforowego i 10 ml wody. Otrzymano roztwór o następującym składzie chemicznym:

	Al	PO ₄	Cl
% wagowy	6,4	25,5	9,3

W kolbie okrągłodennej o pojemności 250 ml umieszczono 15 g otrzymanego roztworu i oziębiono ruchem wirowym w kąpeli trójchloroetyleny ze stałym dwutlenkiem węgla, po czym kąpiel usunięto i kolbę podłączono poprzez łapacz oziębiany mieszaniną trójchloroetyleny ze stałym dwutlenkiem węgla, do pompy próżniowej, utrzymując ciśnienie 10–4 mm. Hg. Po upływie 4–5 godzin wytworzył się półprzezroczysty biały, stały produkt o następującym składzie chemicznym:

	Al	PO ₄	Cl
% wagowy	10,4	41,1	14,8
proporcja	1,0	1,1	1,1

Przykład XVI. Wytworzono pastę z 11 g fosforanu glinu o wzorze AlPO₄ i 30 ml wody, po czym dodano 5 ml 69% kwasu azotowego. Otrzymano przezroczysty roztwór. 15 g otrzymanego roztworu wysuszono przez liofilizację w sposób jak opisano w przykładzie XV. Otrzymano biały, stały proszek o następującym składzie chemicznym:

	Al	PO ₄	NO ₃
% wagowy	9,4	31,60	27,9
proporcja	1,0	0,96	1,29

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stałego kompleksowego fosforanu glinu rozpuszczalnego w wodzie, z roztworu zawierającego jony glinu, jony fosforanowe i dodatkowe aniony kwasu karboksylowego lub mineralnego, innego niż kwas fosforowy, przy stosunku jonów glinu do jonów fosforanowych około 1 : 1, **znamienny tym**, że roztwór poddaje się odparowaniu rozpryskowemu lub przez liofilizację, przy czym odparowanie rozpryskowe prowadzi się w temperaturze 40–300°C przy temperaturze gazu odlotowego z suszarki rozpryskowej nie przekraczającej 100°C.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się odparowaniu roztwór zawierający jony glinu i jony fosforanowe w stosunku 0,9–1,1 : 1.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się odparowaniu roztwór zawierający aniony kwasu mineralnego jednozasadowego.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że poddaje się odparowaniu roztwór zawierający aniony chlorkowe.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że poddaje się odparowaniu roztwór zawierający aniony azotanowe.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się odparowaniu roztwór, w którym stosunek dodatkowych anionów do jonów glinu wynosi co najmniej 1 : 1.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się odparowaniu roztwór, w którym stosunek dodatkowych anionów do jonów glinu wynosi 1–3 : 1.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poddaje się odparowaniu roztwór wodny.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w procesie suszenia rozpryskowego stosuje się rozpylacz z tarczą wirową.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się współprądową suszarkę rozpryskową.