



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) 264 547

(13) B1

(21) PV 2484-88.W
(22) Přihlášeno 12 04 88

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(40) Zveřejněno 17 10 88
(45) Vydáno 14 12 90

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE, MAZAN PAVOL ing.,
LIPNÍK nad Bečvou

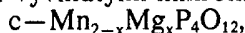
(54) Vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů
manganato-hořečnatých

(57) Řešení spočívá v kalcinaci výchozí směsi sestávající ze sloučenin manganatých a hořečnatých typu dihydrogenfosforečnanů, resp. výchozí směsi kyseliny fosforečné s hydrogenfosforečnanem či fosforečnanem manganatým a hořečnatým, nebo s oxidem, hydroxidem, uhličitanem, či hydroxiduhličitanem manganatým a hořečnatým v množstvích odpovídajících molárnímu poměru

$$\text{Mn/Mg} = (2 - x)/x \text{ a } \text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn} + \text{Mg})$$
rovnému 0,98 až 1,15 na teploty vyšší než 1 160 °C, kdy vzniká tavenina. Ta se prudkým ochlazením převede na sklovitý meziprodukt, který se opětovným záhřevem na teplotu alespoň 500 °C a nižší než 895 °C zrekrytaluje za vzniku mikrokrystallů podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých.

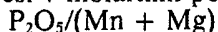
Vynález se týká vysokoteplotního způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-hořečnaté vzorce $c - \text{Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0; 2)$ jsou sloučeniny typu kondenzovaných fosforečnanů s cyklickým aniontem, tvořeným čtyřmi vzájemně spojenými tetraedry (PO_4). Jedná se o modrofialové sloučeniny s vysokou termickou a chemickou stabilitou, s krystalovou strukturou v monoklinické soustavě. Způsob jejich syntézy je založen na termickém zpracování směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu manganatého a hořečnatého a kyseliny fosforečné, přičemž může být použito pouze teplot, kdy ještě nedochází k tání produktu — tj. do 895°C . Způsob je výhodný z energetického a technologického hlediska, avšak někdy je třeba připravit produkty vysoké čistoty a s pravidelnými částicemi tvořenými dobře vyvinutými mikrokrystallky



kteří jsou pro některé použití výhodnější. Jedná se např. o použití produktů pro experimentálně výzkumné práce, pro preparativní účely a také pro některá agrochemická a pigmentářská použití.

Příprava produktu s výše uvedenými vlastnostmi částic umožňuje podle vynálezu vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých vzorce $c - \text{Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0; 2)$, vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů nebo oxidů, hydroxidů, uhličitánů či hydroxid-uhličitánů manganatých a hořečnatých v takových množstvích, že molární poměr Mn/Mg odpovídá vztahu $(2-x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v molárním poměru



rovným hodnotě 0,98 až 1,15, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívá, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než $40^\circ\text{C}/\text{min}$ a tenze vodní páry v prostoru kalcinátu je 20 až 100 kPa, na teplotu vyšší než 160°C , s výhodou vyšší než 200°C , kdy předtím vzniklé meziproducty roztají a poté se tavením zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziproductu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále s výhodou po roze-mletí opět zahřeje na teplotu alespoň 500°C a nižší než 895°C , s výhodou na teplotu vyšší než 650°C a nižší než 850°C , kdy nastane rekrystalizace meziproductu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých, který se nakonec ještě s výhodou rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrystallického charakteru.

Při vysokoteplotním způsobu přípravy podvojných cyklotetrafosforečnanů manganato-hořečnatých lze vycházet ze surovin, u kterých je obsah fosforečných aniontů a příslušných

dvojmocných kationtů vyjádřený molárním poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn} + \text{Mg})$ rovným jedné, nebo se pohybuje v blízkosti jedné — 0,98 až 1,15 s výhodou 1 až 1,01. Je proto možné vyjít ze směsi dihydrogenfosforečnanů (dihydrátů či anhydridů) nebo ze směsi hydrogenfosforečnanů („terciárních“) (opět v hydrátové či anhydridové formě) a kyseliny fosforečné.

Výchozí suroviny typu fosforečnanů jsou však pro širší technologické použití méně vhodné, neboť vyžadují přípravu předem, která sama o sobě není jednoduchou operací, takže se hodí spíše jen pro přípravu menších množství produktu



ve zcela čisté podobě. Pro technologické použití jako je syntéza podvojných cyklo-tetrafosforečnanů pro pigmentářské či agrochemické účely je výhodnější vycházet ze směsi oxidů, nebo hydroxidů, nebo uhličitánů, nebo hydroxid-uhličitánů manganatých a hořečnatých (nebo jejich směsi) a z kyseliny fosforečné. Kyselinu lze použít v libovolné koncentraci, je však třeba počítat s tím, že z hlediska účinného proreagování výchozí směsi je výhodnější kyselina zředěnější, kdežto z hlediska energetických nároků na odpaření zředovací vody z kyseliny je výhodnější naopak kyselina vyšší koncentrace. Koncentraci kyseliny je proto třeba volit individuálně podle reaktivity výchozí manganaté sloučeniny (hořečnaté sloučeniny jsou vůči kyselině reaktivnější) a podle energetických možností výrobce. Při použití kyseliny vysoké koncentrace může při vysokých rychlostech ohřevu vznikat nebezpečí samostatné kondenzace kyseliny fosforečné na vyšší polyfosforečné kyseliny a při vysokých teplotách dokonce až na oxid fosforečný, který pak může ze směsi vytékat a porušovat tak nepříznivě vzájemný poměr fosforečnanových aniontů a dvojmocných kationtů v kalcinátu resp. tavenině. Prvním meziproductem typu kondenzovaných fosforečnanů, který v průběhu kalcinace vzniká je dihydrogendifosforečnan při teplotách okolo 200°C . Ten pak při teplotách zhruba o 60 až 100°C vyšších přechází na produkt, který z větší či menší části odpovídá podvojným cyklo-tetrafosforečnanům manganato-hořečnatým.

Aby podíl podvojných cyklo-tetrafosforečnanů, které jsou v této fázi také meziproductem, byl co nejvyšší a aby nebezpečí samostatné kondenzace fosforečné složky a tím případně její ztráty těkáním byly co nejmenší, je výhodné vést zahřívání rychlostí menší než $40^\circ\text{C}/\text{min}$, za přítomnosti vodní páry s tenzí 20 až 100 kPa. Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinátu alespoň 20 kPa je výhodné pro zabránění vzniku nežádoucích vedlejších produktů, zejména zabránění odstěpování a samostatné kondenzace fosforečné složky. Přítomná vodní pára jednotlivé kondenzační reakce vzniklé meziproductů poněkud zpomaluje, umožňuje jejich kvantitativnější průběh; zabraňuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu částic v kalcinované směsi, která by brá-

nila průběhu dehydratačních reakcí. Konečná teplota kalcinace v této fázi přípravy produktu podle vynálezu musí být vyšší než 1 160 °C, neboť to je nejvyšší teplota, kdy příslušné meziproducty tají. Vzhledem k požadavku rychlého roztavení kalcinátu, který může obsahovat i jiné výšetající látky, je výhodné volit teplotu alespoň 1 200 °C. Meziproduct taje nekongruentně, za rozpadu tetrafosforečnanových cyklů a spojování vzniklých krátkých fosforečnanových řetězců do řetězců dlouhých, k čemuž přispívá i přítomnost alespoň stopových množství vodní páry v prostoru taveniny. Poté je třeba taveninu prudce zchladit, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu (kovového či keramického). Tím vznikne další meziproduct, který představuje homogenní amorfnní hmotu sklovitého charakteru, obsahující anionty ve formě dlouhých řetězců. Takto získaná kusová sklovitá hmota se po zchlazení a event. oschnutí s výhodou rozele: za sucha a opět se zahřeje tak, aby došlo k rekrytalizaci meziproductu za přeskupení tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku mikrokrytalů podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých vzorce $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($x \in (0; 2)$). Přitom se uvolňují malá množství vody vázané chemicky ve sklovitém meziproductu. Proto je snadnější vedení průběhu termické rekrytalizace, je-li sklovitý meziproduct předem za sucha rozemlet. Spodní hranice teploty tohoto opětovného zahřevu je 500 °C a odpovídá nejnižší teplotě rekrytalizace manganatých meziproductů. Této teploty sice stačí pouze dosáhnout, neboť rekrytalizační děj je exotermní a jakmile se rozběhne běží již dále samovolně, avšak výhodná teplotní oblast pro rekrytalizaci jsou teploty vyšší než 650 °C a nižší než 850 °C, kdy rekrytalizace sklovitého meziproductu nastane vždy, při jakékoliv rychlosti ohřevu a jakékoliv konzistenci meziproductu (práškový, kusový či zcela kompaktní) a nevznikne přitom nebezpečí roztavení konečného produktu, které by vzhledem ke své nekongruentnosti opět vedlo ke vzniku sklovitého meziproductu. Nelze tedy při rekrytalizaci překročit hranici 895 °C, která odpovídá nejnižší teplotě tání podvojných cyklotetrafosforečnanů a sice teplotě tání $\text{c-MnMgP}_4\text{O}_{12}$.

Konečné producty — podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-hořečnaté — se po zchlazení s výhodou ještě rozmělní (pomletím, rozetřením) na pravidelně jemnozrné částice mikrokrytalického charakteru. Pokud byl sklovitý product před rekrytalizací rozemlet, je závěrečné rozmělnění productů velmi snadné.

Podstata způsobu podle vynálezu dále spočívá v tom, že se na product po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,5 až 10%. Tato operace se provádí jako ev. vyčištění získaných productů při jejich potřebě ve zcela čisté podobě, např. pro analytické či preparativní účely. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší producty i ev. zbytky výchozí směsi, které

tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-hořečnaté působení těchto kyselin odolávají.

Výhodami způsobu podle vynálezu jsou vysoká výtěžnost a vysoká čistota productů, které lze ještě navíc loužením dočistit. Další výhodou je mikrokrytalický jemnozrný charakter částic productu, které jsou pravidelné a povrchově velmi dobře vyvinuté. Jsou proto vhodné pro některá speciálnější použití.

Příklad 1

Směs 100 g hydrogenfosforečnanu manganatého (47 % P_2O_5 , 36,4 % Mn) a 79,7 g hydrogenfosforečnanu hořečnatého (59 % P_2O_5 , 20,2 % Mg) spolu s 200 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 65 % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 12 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 520 °C vyšší než 85 kPa, na teplotu 1 200 °C. Vzniklá tavenina byla prudce ochlazená vlitím do vody. Získaný sklovitý meziproduct byl oddělen a osušen a rozemlet za sucha. Poté byl zahřát na teplotu 700 °C a po zchlazení rozetřen. Product obsahoval 99,3 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých $\text{c-MnMgP}_4\text{O}_{12}$ a bylo ho získáno 264 g; byl ve formě pravidelných jemných mikrokrytalů.

Příklad 2

Směs 100 g uhličitanu manganatého (47 % Mn) a 23,9 g uhličitanu hořečnatého (29 % Mg) spolu s 570 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 40 % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 10 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 580 °C vyšší než 80 kPa, na teplotu 1 200 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazená vlitím na korundovou desku. Zchladlý sklovitý meziproduct byl za sucha rozemlet a poté byl zahřát na teplotu 680 °C a po zchlazení rozetřen. Bylo získáno 236 g productu, který obsahoval více než 99 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých vzorce $\text{c-Mn}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$ v mikrokrytalické jemnozrné podobě.

Příklad 3

Směs 50 g oxidu manganatého (s obsahem 77 % Mn) a 213,3 g kaše hydroxidu hořečnatého (s obsahem 24 % Mg) spolu se 555 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 hmot. % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 10 °C/min a přitom tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 500 °C vyšší než 85 kPa na teplotu 1 180 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazená vlitím do vody. Získaný sklovitý meziproduct byl oddělen, osušen a rozemlet za sucha. Poté byl zahřát na teplotu 690 °C. Bylo tak získáno 535 g productu, který obsahoval 99,5 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých vzorce $\text{c-Mn}_{0,5}\text{Mg}_{1,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$ v mikrokrytalické podobě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých vzorce $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0; 2)$, vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů nebo oxidů, hydroxidů, uhličitánů či hydroxid-uhličitánů manganatých a hořečnatých v takových množstvích, že molární poměr Mn/Mg odpovídá vztahu $(2-x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v molárním poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn} + \text{Mg})$ rovným hodnotě 0,98 až 1,15, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívá, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než $40^\circ\text{C}/\text{min}$ a tenze vodní páry v prostoru kalcinátu je 20 až 100 kPa, na teplotu vyšší než 160°C , s výhodou vyšší než 200°C , kdy předtím vzniklé meziproducty roztají a poté se

tavenina prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziproductu v podobě homogenní amorfnní hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň 500°C a nižší než 895°C , s výhodou na teplotu vyšší než 650°C a nižší než 850°C , kdy nastane rekrystalizace meziproductu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých, který se nakonec ještě s výhodou rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokystalického charakteru.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,5 až 10 %.