



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258277

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/44

(22) Přihlášeno 26 01 87

(21) PV 516-87.S

(40) Zveřejněno 12 11 87

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Vysokoteplotní způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu diželeznatého

Řešení se týká chemie speciálních anorganických látek a řeší způsob vysoko-teplotní syntézy cyklo-tetrafosforečnanu diželeznatého. Spočívá v kalcinaci výchozí směsi připravené z kyseliny fosforečné a kovového železa a ponechané předem alespoň 1 h volně reagovat. Směs obsahuje složky v množstvích odpovídajících molárnímu poměru P_2O_5/Fe rovnému 1 až 1,1 a kalcinuje se rychlostí menší než 30 °C/min při tenzi vodní páry alespoň 40 kPa alespoň do 450 °C a alespoň od této teploty se zahřívání vede v inertní atmosféře na teploty vyšší než 900 °C. Vzniklá tavenina, která se prudkým ochlazením v inertní atmosféře převede na sklovitý meziprodukt, jež se opětovným záhřevem na teplotu alespoň 560 °C a nižší než 900 °C zrekrytaluje za vzniku mikrokrystallů cyklo-tetrafosforečnanu diželeznatého.

Vynález se týká vysokoteplotního způsobu přípravy cyklotetrafosforečnanu diželeznatého.

Cyklo-tetrafosforečnan diželeznatý je sloučenina typu kondenzovaných fosforečnanů s cyklickým aniontem, tvořeném čtyřmi vzájemně spojenými tetraedry (PO_4). Jedná se o béžově zbarvenou sloučeninu s vysokou termickou a chemickou stabilitou s krystalovou strukturou v monoklinické soustavě. Je navržena pro použití jako antikorozní termicky stabilní pigment a způsob její syntézy je založen na termickém zpracování směsi kovového železa a kyseliny fosforečné, přičemž může být použito teplot pouze do teploty tání produktu - tj. do 900°C . Způsob je výhodný z energetického a technologického hlediska, avšak někdy je třeba připravit produkt s pravidelnými částicemi tvořenými dobře vyvinutými mikrokrystalky $\text{c-Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, které jsou pro některá použití výhodnější. Jedná se např. o použití produktu pro experimentálně výzkumné práce, pro preparativní účely a také pro některá agrochemická použití.

Přípravu produktu s výše uvedenými vlastnostmi částic umožňuje vysokoteplotní způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu diželeznatého podle vynálezu, vyznačující se tím, že směs připravená z kovového železa a kyseliny fosforečné, jejich opatrným smícháním a ponechána alespoň 1 h, s výhodou alespoň 12 h, volně reagovat a obsahující složky v odpovídajícím molárním poměru $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Fe}$ rovnému 1 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívá tak, že rychlost ohřevu je menší než $30^\circ\text{C}/\text{min}$, s výhodou menší než $10^\circ\text{C}/\text{min}$, a tenze vodní páry v prostoru kalcinace je alespoň 40 kPa, s výhodou 70 až 100 kPa, alespoň do teploty 450°C a alespoň do téže teploty se zahřívání vede v inertní atmosféře na teplotu vyšší než 900°C , s výhodou vyšší než 950°C , kdy předtím vzniklé meziproducty roztají a poté se tavenina stále v inertní atmosféře prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody za vzniku dalšího meziproductu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje v inertní atmosféře na teplotu alespoň 560°C a nižší než 900°C , s výhodou na teplotu vyšší než 600°C a nižší než 750°C , kdy nastane rekrytalizace meziproductu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku cyklo-tetrafosforečnanu diželeznatého, který se s výhodou nakonec ještě rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrystallického charakteru.

Při vysokoteplotním způsobu přípravy cyklo-tetrafosforečnanu diželeznatého se tedy vychází z kovového železa a kyseliny fosforečné. Kovové železo je výhodnější použít v práškové nebo drobnozrnné formě, neboť pak je jeho rozpouštění v kyselině rychlejší a kvantitativnější. 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 vhodnější naopak kyselina vyšší koncentrace. Koncentraci kyseliny je proto třeba volit individuálně podle formy částic výchozího železa a tím i jeho reaktivity a podle energetických možností případného výrobce. V průběhu úvodní rozpouštěcí reakce, která je výrazně exotermní, dochází k odparu vody a tak k samovolnému zahušťování směsi, takže před vlastní kalcinací je již v pastovité či téměř ztuhlé podobě. Ponechání výchozí směsi před kalcinací alespoň 1 h volně reagovat, je nutné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce železa s kyselinou fosforečnou. Vzhledem k tomu, že pro výtěžnost následujících kondenzačních reakcí má kvantitativní proběhnutí úvodní reakce velký význam, je výhodnější ponechat výchozí směs v klidu alespoň 12 h. (Poté se zpravidla získá téměř ztuhlá pasta, se kterou se při vlastní kalcinaci dobře pracuje.) Výchozí směs je dobré nechat volně reagovat pod uzávěrem na Kippově principu.

Tím je zajištěn bezpečný odvod intenzivně uvolňovaného vodíku a navíc je tak v této fázi zajištěna neoxidační atmosféra v prostoru směsi, takže železo přechází pouze do požadované dvojmocné formy, nikoliv do nežádoucí formy trojmocné. Při použití kyseliny fosforečné 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 železnatých kationtů v kalcinátu, resp. tavenině. Prvním meziproductem typu kondenzovaných fosforečnanů, který v průběhu kalcinace vzniká je dihydrogendifosforečnan železnatý ($\text{FeH}_2\text{P}_2\text{O}_7$) při teplotách okolo 180°C . Ten pak při teplotách

zhruba o 100 až 200 °C vyšších přechází na produkt, který z větší či menší části odpovídá cyklotetrafosforečnanu diželeznatému. Aby podíl cyklo-tetrafosforečnanu, který je v této fázi také meziproduktem, byl co nejvyšší a aby nebezpečí samostatné kondenzace fosforečné složky a tím případně její ztráty tékáním byly co nejmenší, je třeba vést zahřívání rychlostí menší než 30 °C/min, s výhodou menší než 10 °C/min, za přítomnosti vodní páry s tenzí alespoň 40 kPa s výhodou 70 až 100 kPa alespoň do teploty 450 °C. Udržování této tenze vodní páry v prostoru kalcinátu je nutné pro zabránění vzniku nežádoucích vedlejších produktů, zejména zabránění odštěpování a samostatné kondenzace fosforečné složky. Přítomná vodní pára jednotlivé kondenzační reakce vzniku meziproduktů poněkud zpomaluje a umožňuje jejich kvantitativnější průběh; zabráňuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu částec v kalcinované směsi, která by bránila průběhu dehydratačních reakcí. Zahřívání směsi je třeba vést v inertní atmosféře, alespoň pak od teploty, do které je udržována tenze páry alespoň 40 kPa. Při vysokých teplotách by totiž vznikalo nebezpečí nežádoucí oxidace železnaté složky na železitou. Konečná teplota kalcinace v této fázi přípravy produktu podle vynálezu musí být vyšší než 900 °C, neboť to je teplota, kdy příslušný meziprodukt, jehož součástí je i cyklo-tetrafosforečnan diželeznatý vzniklý v první fázi kalcinace, taje. Vzhledem k požadavku rychlého roztavení kalcinátu, který může obsahovat i jiné výšetařící látky, je výhodné volit teplotu alespoň o 50 °C vyšší, tj. 950 °C. Meziprodukt 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 inertní atmosféře v prostoru taveniny. Poté je třeba taveninu stále pod inertní atmosférou prudce zchladit, s výhodou vlitím do vody. Tím vznikne další meziprodukt, který představuje homogenní amorfní hmotu sklovitého charakteru, obsahující aniony ve formě dlouhých řetězců.

Takto získaná kusová sklovitá hmota se po zchladnutí a ev. oschnutí s výhodou rozeemele za sucha a opět se zahřeje v inertní atmosféře tak, aby došlo k rekrystalizaci meziproduktu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku mikrokrystallků cyklo-tetrafosforečnanu diželeznatého. Přitom se uvolňují malá množství vody vázané chemicky ve sklovitém meziproduktu. Proto je snadnější vedení průběhu termické rekrystalizace, je-li sklovitý meziprodukt předem za sucha rozemlet. Spodní hranice teploty tohoto opětovného zahřevu je 560 °C a odpovídá nejnižší teplotě rekrystalizace železnatých meziproduktů. Této teploty stačí pouze dosáhnout, neboť rekrystalizační děj je exotermní a jakmile se rozběhne běží již dále samovolně, avšak výhodná teplotní oblast pro rekrystalizaci jsou teploty vyšší než 600 °C a nižší než 750 °C, kdy rekrystalizace sklovitého meziproduktu nastane vždy, při jakékoliv rychlosti ohřevu a jakékoliv konzistenci meziproduktu (práškový, kusový či zcela kompaktní) a nevzniká přitom nebezpečí roztavení konečného produktu, které by vzhledem ke své nekongruentnosti opět vedlo ke vzniku sklovitého meziproduktu. Proto nelze při rekrystalizaci překročit hranici 900 °C, která odpovídá teplotě tání cyklo-tetrafosforečnanu. Konečný produkt - cyklo-tetrafosforečnan diželeznatý - se po zchladnutí s výhodou ještě rozmělní (pomletím, rozetřením) na pravidelné jemnozrnné částice mikrokrystallického charakteru. Pokud byl sklovitý produkt před rekrystalizací rozemlet, je závěrečné rozmělnění produktu velmi snadné.

Podstata způsobu podle vynálezu dále spočívá v tom, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,5 až 5 %. Tato operace se provádí jako ev. vyčištění získaného produktu při jeho potřebě ve zcela čisté podobě, např. pro analytické či preparativní účely. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Cyklo-tetrafosforečnan diželeznatý působením těchto kyselin odolává a je tak po loužení kyselinami a po promytí vodou a usušení, ve zcela čisté podobě.

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

P ř í k l a d 1

Byla připravena výchozí směs vyspáním 100 g železných pilin (s obsahem 99,8 % Fe) do 884 g kyseliny fosforečné koncentrace 40 hmot. % H_3PO_4 , která byla ponechána 16 h volně reagovat pod Kippovým uzávěrem. Poté byla zahřívána v argonové atmosféře rychlostí 5 °C/min na teplotu 980 °C, přičemž do teploty 450 °C byla v prostoru kalcinátu udržována tenze vodní páry 75 kPa. Vzniklá tavenina byla v prostoru argonové atmosféry prudce zchlazena vlitím do vody. Poté byl získaný sklovitý produkt již v normální vzduchové atmosféře osušen, rozemlet za sucha a opět v argonové atmosféře zahřát na 630 °C. Konečný produkt v množství 387 g obsahoval 98,7 % cyklo-tetrafosforečnanu diželeznatého, který byl po rozetření ve formě pravidelných jemnozrnných mikrokrystallků.

P ř í k l a d 2

Byla připravena výchozí směs vyspáním 100 g železných hoblin (s obsahem 99,5 % Fe) do 783 g kyseliny fosforečné koncentrace 45 hmot. % H_3PO_4 , která byla ponechána 48 h volně reagovat pod Kippovým uzávěrem. Poté byla směs zahřívána v dusíkové atmosféře rychlostí 8 °C/min na teplotu 950 °C, přičemž do teploty 500 °C byla v prostoru kalcinátu udržována tenze vodní páry 85 kPa.

Vzniklá tavenina byla v prostředí dusíkové atmosféry prudce zchlazena vlitím do vody. Poté byl získaný sklovitý produkt, již v normální vzduchové atmosféře, osušen, rozemlet za sucha a opět v dusíkové atmosféře zahřát na 650 °C. Konečný produkt v množství 387 g obsahoval 98,5 % cyklo-tetrafosforečnanu diželeznatého, který byl po rozetření v podobě jemnozrnných pravidelných mikrokrystallků.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Vysokoteplotní způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu diželeznatého vyznačující se tím, že směs připravená z kovového železa a kyseliny fosforečné jejich opatrným smícháním a ponecháním alespoň 1 h, s výhodou alespoň 12 h, volně reagovat a obsahující složky v množstvích odpovídajících molárnímu poměru P_2O_5/Fe rovnému 1 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívá tak, že rychlost ohřevu je menší než 30 °C/min, s výhodou menší než 10 °C/min a tenze vodní páry v prostoru kalcinace je alespoň 40 kPa, s výhodou 70 až 100 kPa alespoň do teploty 450 °C a alespoň od téže teploty se zahřívání vede v inertní atmosféře na teplotu vyšší než 950 °C, kdy předtím vzniklé meziproducty roztají a poté se tavenina stále v inertní atmosféře prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody, za vzniku dalšího meziproductu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje v inertní atmosféře na teplotu alespoň 560 °C a nižší než 900 °C, s výhodou na teplotu vyšší než 600 °C a nižší než 750 °C, kdy nastane rekrystalizace meziproductu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku cyklo-tetrafosforečnanu diželeznatého, který se s výhodou nakonec ještě rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrystallického 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 5 %.