



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264248

(11)

(13) B1

(21) PV 2209-88.A
(22) Přihlášeno 01 04 88

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(40) Zveřejněno 16 09 88
(45) Vydáno 15 08 89

(75)
Autor vynálezu

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

(54)

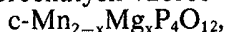
**Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů
manganato-hořečnatých**

(57) Způsob syntézy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0; 2)$ spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu, hydroxid-uhličitanu, nebo uhličitanu manganatého a hořečnatého a kyseliny fosforečné přičemž rychlost ohřevu je menší než $45^\circ\text{C}/\text{min}$, na teplotu 260°C až 895°C a v prostoru kalcinace je tenze vodní páry nad 20 kPa.

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

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-hořečnaté jsou vyjádřeny vzorcem $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do hodnot blízkých se dvěma. Tyto sloučeniny se vyznačují vysokou termickou a chemickou stabilitou a jejich použití může být jako hygienicky a ekologicky nezávadné speciální pigmenty či do různých vysokoteplotních materiálů, nebo pro agrochemické účely. Dosud jediný uváděný způsob přípravy těchto látek spočívá v jejich krystalizaci z chladnoucí taveniny, obsahující v potřebných množstvích fosforečnanové anionty spolu s manganatými a hořečnatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých je však vhodný především pro preparativní laboratorní účely. Lze tak sice připravit velmi čisté produkty, avšak pro širší technologické využití k přípravě produktů pro pigmentářské či agrochemické účely, které nevyžadují zcela čisté produkty, je tento způsob jen málo vhodný. Při této metodě jsou totiž vysoké energetické nároky, neboť je třeba převádět výchozí směs do taveniny za vysokých teplot a tu pak je třeba navíc ponechat regulovaně (za stálého přihřívání) chladnout. Technologická realizace této metody je také komplikována nezbytností zajištění suché atmosféry nebo vakua v prostoru taveniny.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých vzorce



kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do hodnot blízkých se dvěma, podle vynálezu, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, nebo uhličitán manganatý spolu s oxidem, hydroxidem, hydroxid-uhličitánem, nebo uhličitánem hořečnatým ve vzájemném poměru Mn/Mg odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$ se kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn} + \text{Mg})$ rovnému hodnotě 0,9 až 1,4, s výhodou hodnotě 1 až 1,05, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na manganatou a hořečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 85 hmot. % H_3PO_4 , a výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 1 h volně reagovat, s výhodou za míchání, a poté se začne zahřívát rychlostí menší než $45^\circ\text{C}/\text{min}$, s výhodou rychlostí 1 až $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na teplotu 260°C až 895°C , s výhodou na teplotu 300°C až 750°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa s výhodou 60 až 100 kPa.

Vzájemný poměr manganatých a hořečnatých sloučenin ve výchozí směsi se volí podle požadavku na obsah manganatých hořečnatých kationtů v produktu. Obsah hořečnatých kationtů (x) se může pohybovat v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých

se dvěma. Hodnoty nula ani dvě nemůže být použito, neboť pak by se totiž nejednalo o podvojný produkt, ale o čistý cyklo-tetrafosforečnan dihořečnatý. Množství kyseliny fosforečné ve výchozí směsi, vyjádřené molárním poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn} + \text{Mg})$, by v případě použití zcela čistých surovin bylo nejvhodnější použít přesně podle stechiometrie, (tj. uvedený poměr rovný jedné). Avšak podle čistoty použité kyseliny fosforečné (obsah iontů kovů v ní) a podle čistoty manganaté a hořečnaté suroviny (příměsí kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 0,9 až 1,4, přičemž výhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů přebytek (1 až 1,05) než naopak jejich výraznější nedostatek oproti stechiometrii. Koncentrace kyseliny fosforečné je z hlediska řízení kondenzačních reakcí a tím i výtěžku a čistoty produktu výhodnější nižší; tato nižší koncentrace však zase způsobuje zvýšení energetických nároků na odpaření přebytečné vody a zvětšuje objem zvýšení výchozí směsi, jež navíc má charakter řídké suspenze. Její kalcinace potom přináší technické problémy, oproti kalcinaci směsi menšího objemu, která by byla v podobě tuhé či pastovité, jež vzniká, je-li použita kyselina fosforečná koncentrace v uvedeném výhodném rozsahu 30 až 85 hmot. %. Ponechání směsi, obsahující fosforečnanové, manganaté a hořečnaté ionty, před kalcinací alespoň 1 h volně reagovat je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí manganaté a vápenaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou; to je neutralizační reakce při použití hydroxidů, či zejména pak rozkladné reakce uhličitánů, neboť uvolňovaný oxid uhličitý a jím způsobené kypění směsi by vlastní kalcinaci komplikovaly. Z toho důvodu je také výhodné míchání směsi. Zahřívání směsi rychlostí menší než $45^\circ\text{C}/\text{min}$ se volí proto, aby jednotlivé dehydratační a kondenzační reakce postupně probíhající ve směsi mohly při teplotách (nebo v jejich blízkosti), při kterých k nim dochází, proběhnout co nejpomaleji a tím s co nejvyšším výtěžkem. Jinak by docházelo k nežádoucímu štěpení meziproductů za uvolňování fosforečné složky, jež by pak kondenzovala samostatně na polyfosforečné kyseliny a tím znečišťovala hlavní produkt a snižovala jeho výtěžek. Při volbě velmi nízké rychlosti ohřevu je zase třeba počítat s neúměrným prodloužením doby přípravy produktu a tím i určité zvýšení materiálových a energetických nároků. Navíc bude v tomto případě i obtížnější udržovat v prostoru kalcinované směsi dostatečnou tenzi vodní páry a tím zabraňovat možnému štěpení meziproductů. Spodní nutná hranice teploty kalcinace (260°C) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částec podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace (895°C) souvisí s tepelnou stabilitou podvojných cyklo-tetrafosforečnanů, které nad touto teplotou nekongruentně tají. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 300°C až 750°C je dána tím, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany vznikají při teplotě nad 300°C již dostateč-

nou rychlostí a zprvu se tvořící amorfni produkty přecházejí na mikrokrystalky, jež jsou z hlediska uvažovaného použití, jeho nejvhodnější formou. Horní hranice této výhodné teplotní oblasti (750 °C) je pak dána tím, že při této teplotě již reakce vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů proběhly (pokud bylo použito výhodných rychlostí ohřevu) a to i při vyšších tensích vodní páry v prostoru kalcinace. Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi vyšší než 20 kPa je nutné pro zabránění vzniku nežádoucích vedlejších kondenzačních produktů a zabránění odštěpování a samostatné kondenzace fosforečné složky. Přítomná vodní pára jednotlivé kondenzační reakce poněkud zpomaluje, umožňuje jejich kvantitativnější průběh a zabraňuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu částec kalcinované směsi, která by bránila kvantitativnímu průběhu dehydratačních reakcí. Výhodné je udržovat tenzi vodní páry nad 60 kPa, kdy je její působení v uvedeném směru dostatečné. Horní hranice pro výhodnou tenzi páry v prostoru kalcinované směsi — 100 kPa — je dána především nutností zvýšených konstrukčních, materiálových i energetických nároků na kalcinační zařízení a vedení kalcinace, při použití vyšších tlaků než je tlak atmosférický. Navíc zvýšené brždění kondenzačních a dehydratačních reakcí v důsledku tenze vodní páry nad 100 kPa by opět neúměrně prodlužovalo dobu přípravy produktu.

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 10 %. Tato operace se provádí jako ev. vyčištění získaného produktu při jeho potřebě v čisté podobě. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-hořečnaté působení těchto kyselin odolávají. Jestliže se podvojně cyklo-tetrafosforečnany připravují pro použití k pigmentářským či agrochemickým účelům a zejména jestli se připravovaly za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

Způsob umožňuje přípravu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých za technologicky schůdných podmínek, s dostatečnou výtěžností a s dostatečnou čistotou produktů. Dovoluje použití i méně kvalitních surovin — zředěné a méně čisté kyseliny fosforečné i méně čisté manganaté sloučeniny. Za podmínek přípravy produktu podle vynálezu označe-

ných v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit téměř čisté produkty. V případě získání méně čistých produktů je lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

V dalším jsou uvedeny příklady způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých způsobem podle vynálezu.

Příklad 1

100 g oxidu manganatého (s obsahem 77 % Mn) a 141,93 g kaše hydroxidu hořečnatého (s obsahem 24 % Mg) bylo smícháno s 862 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 65 % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 3 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 5 °C/min na teplotu 580 °C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 95 kPa. Bylo získáno 583 g produktu, který obsahoval 95 % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-hořečnatého vzorce $c-MnMgP_4O_{12}$.

Příklad 2

100 g uhličitanu manganatého (s obsahem 48 % Mn) a 24,4 g uhličitanu hořečnatého (s obsahem 29 % Mg) bylo opatrně smícháno s 577 g kyseliny fosforečné koncentrace 40 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 4 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 8 °C/min na teplotu 540 °C s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 75 až 85 kPa. Bylo získáno 250 g produktu, jež byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 3 hmot. % HCl. Po promytí vodou a usušení při 150 °C bylo získáno 245 g produktu s obsahem 97,5 % $c-Mn_{1,5}Mg_{0,5}P_4O_{12}$.

Příklad 3

50 g uhličitanu manganatého (s obsahem 48 % Mn) a 133 g kaše hydroxidu hořečnatého (s obsahem 24 % Mg) bylo opatrně smícháno s 433 g kyseliny fosforečné koncentrace 80 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 2 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 4 °C/min na teplotu 500 °C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 90 kPa. Bylo získáno 339,6 g produktu, jež obsahoval 96 % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-hořečnatého $c-Mn_{0,5}Mg_{1,5}P_4O_{12}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých vzorce $c-Mn_{2-x}Mg_xP_4O_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých dvěma, podle vynálezu, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, nebo uhličitan manganatý spolu s oxidem, hydroxidem, hydroxid-uhliči-

tanem, nebo uhličitanem vápenatým ve vzájemném poměru Mn/Mg odpovídajícím molární vztahu $(2-x)/x$ se kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $P_2O_5/(Mn + Mg)$ rovnému hodnotě 0,9 až 1,4, s vý-

hodou hodnotě 1 až 1,05, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na manganatou a hořečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 85 hmot. % H_3PO_4 a výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 1 h reagovat, s výhodou za míchání, a poté se začne zahřívat rychlostí menší než $45^\circ\text{C}/\text{min}$, s výhodou rychlostí 1 až

$8^\circ\text{C}/\text{min}$, na teplotu 260°C až 895°C , s výhodou na teplotu 300°C až 750°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa s výhodou 60 až 100 kPa.

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 %.