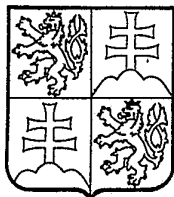


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 035

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 01 B 25/44

(21) PV 2907-89.F

(22) Přihlášeno 15 05 89

(40) Zveřejněno

(45) Vydáno 20 12 91

(75) Autor vynálezu TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE,
MAZAN PAVOL ing., LIPNÍK NAD BEČVOU

(54)

Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafos-
forečnanů kobaltnato-měďnatých

(57) Řešení spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu kobaltnatého a měďnatého a kyseliny fosforečné, přičemž rychlost ohřevu je menší než 45 °C/min, na teplotu 300 až 860 °C a v prostoru kalcinace je tenze páry vyšší než 20 kPa.

Vynález se týká způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltinato-měďnatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltinato-měďnaté jsou vyjádřeny vzorcem $c\text{-Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 intenzivní modrofialovou barevností a jejich použití může být jako barevné speciální hygienický a ekologicky nezávadné pigmenty nebo 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 kobaltnatými a měďnatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltinato-měďnatých 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 nebo agrochemické účely, které nevyžadují zcela čisté produkty, je tento způsob jen málo vhodný. Při této metodě jsou totiž vysoké nároky na energii, protože je třeba převádět výchozí směs do taveniny za vysokých teplot a tu potom 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 kobaltinato-měďnatých vzorce $c\text{-Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma, podle vynálezu, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, uhličitán nebo hydroxid-uhličitán kobaltnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitánem nebo hydroxid-uhličitánem měďnatým ve vzájemném poměru Co/Cu odpovídajícím molárnímu vztahu $(2-x)/x$ kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů ke dvojnásobným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Cu})$ rovnému hodnotě 0,96 až 1,20, s výhodou hodnotě 1 až 1,03, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na kobaltnatou a měďnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou s výhodou koncentrace 30 až 95 hmot. % H_3PO_4 a výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 1 h volně reagovat, s výhodou za míchání, a potom se začne zahřívát rychlostí menší než $45^\circ\text{C}/\text{min}$, s výhodou rychlostí 1 až $8^\circ\text{C}/\text{min}$, na teplotu 330 až 860°C , s výhodou na teplotu 450 až 700°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa, s výhodou 70 až 100 kPa.

Vzájemný poměr kobaltnatých a měďnatých sloučenin ve výchozí směsi se volí podle požadavku na obsah kobaltnatých a měďnatých kationtů v produktu. Obsah měďnatých kationtů (x) se může pohybovat v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma. Hodnot nula ani dvě nemůže být použito, protože potom by se totiž nejednalo o podvojný produkt, ale o čistý cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý $c\text{-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, respektive o čistý cyklo-tetrafosforečnan diměďnatý $c\text{-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Množství kyseliny fosforečné ve výchozí směsi, vyjádřené molárním poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Cu})$, by v případě zpracování 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 kobaltnaté a měďnaté suroviny (příměsí kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 0,96 až 1,20, přičemž výhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů malý přebytek (1 až 1,03) 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 způsobuje však zase zvýšení energetických nároků na odpaření přebytečné vody a zvětšuje objem 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 nebo pastovité, která vzniká, je-li použita kyselina fosforečná koncentrace v uvedeném výhodném rozsahu 30 až 95 hmot. %. Ponechání směsi obsahující fosforečnanové, kobaltnaté a měďnaté ionty před kalcinací alespoň 1 h samovolně reagovat, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní re-

akce výchozí kobaltnaté a měďnaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou; to je neutralizační reakce při použití hydroxidů, nebo zejména potom rozkladné reakce uhličitánů, protože uvolňovaný oxid uhličitý a jím způsobené kypění směsi by vlastní kalcinaci komplikovaly. Z toho důvodu je také výhodné míchání reagující výchozí 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, která by potom kondenzovala samostatně na polyfosforečné kyseliny a tím znečišťovala hlavní produkt a snižovala jeho výtěžek. Při volbě velmi nízké rychlosti zahřevu je zase třeba počítat s neúměrným prodloužením doby přípravy produktu, a tím i určitým zvýšením materiálových a energetických nároků. Navíc bude v tomto případě i obtížnější udržovat v prostoru kalcinované směsi dostatečnou tenzi vodní páry, a tím zabránit možnému štěpení meziproductů. Spodní nutná hranice teploty kalcinace (330°C) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částíček podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnatých-měďnatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace (860°C) souvisí s termickou stabilitou podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnatých-měďnatých, které při této teplotě nekongruentně tají. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 400 až 700°C je dána tím, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany vznikají při teplotě nad 400°C již s dostatečnou rychlostí a zprvu se tvořící amorfni produkty přecházejí na mikrokrystalky, které jsou z hlediska uvažovaného použití, jeho nejvhodnější formou. Horní hranice této výhodné teplotní oblasti (700°C) je potom dána tím, že při této teplotě již reakce vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů probíhly (pokud bylo použito výhodných rychlostí ohřevu), a to při vyšších tencích 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 částíček kalcinované směsi, která by bránila kvantitativnímu průběhu dehydratačních reakcí. Výhodné je udržovat tenzi vodní páry nad 70 kPa , kdy je její působení v uvedeném směru dostatečné. Horní hranice pro výhodnou tenzi vodní páry v prostoru kalcinované směsi - 100 kPa - je dána především nutností zvýšených konstrukčních, materiálových a energetických nároků na kalcinační zařízení a vedení kalcinace, při použití vyšších tlaků než je tlak atmosférický. Navíc zvýšené brzdění kondenzačních a dehydratačních reakcí v důsledku tenze vodní páry nad 100 kPa by opět neúměrně prodlužovalo dobu přípravy produktu.

Podstatu 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 eventuálně jako vyčištění získaného produktu při jeho potřebě v čisté podobě. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i eventuálně zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnatých-měďnatých působení těchto kyselin odslávkují. Jestliže se podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnatých-měďnatých připravují pro použití k pigmentářským nebo 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 kobaltnatých-měďnatých za technologicky schůdných podmínek, s dostatečnou výtěžností a dostatečnou čistotou produktu. Devaluje i použití méně kvalitních surovin - zředěné a méně čisté kyseliny fosforečné a méně čisté kobaltnaté a měďnaté sloučeniny. Za podmínek přípravy produktu uvedených v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit téměř čisté podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnatých-měďnatých. V případě získání méně čistých produktů je lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

V dalším jsou uvedeny příklady přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnatých-měďnatých způsobem podle vynálezu.

Příklad 1

100 g uhlíkatého kobaltnatého (s obsahem 50,5 % Co) a 107 g uhlíkatého měďnatého (s obsahem 51 % Cu) bylo smícháno s 528 g kyseliny fosforečné koncentrace 65 % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 5 h samovolně reagovat. Potom byla směs zahřívána rychlostí 3 °C/min na teplotu 600 °C s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 95 kPa. Bylo získáno 381,0 g produktu, který obsahoval 96 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnatého-měďnatého vzorce $\text{c-CoCuP}_4\text{O}_{12}$.

Příklad 2

100 g hydroxid-uhlíkatého kobaltnatého (s obsahem 58 % Co) a 36,6 g hydroxid-uhlíkatého měďnatého (s obsahem 57 % Cu) bylo opatrně smícháno s 582 g kyseliny fosforečné koncentrace 45 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 6 h samovolně reagovat. Potom byla směs zahřívána rychlostí 6 °C/min na teplotu 550 °C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 75 až 85 kPa. Bylo získáno 294 g produktu, který byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 4 hmot. % HCl. Po promytí vodou a usušení při 140 °C bylo získáno 285 g produktu s obsahem 98,5 % $\text{c-Co}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Příklad 3

50 g uhlíkatého kobaltnatého (s obsahem 50,5 % Co) a 102,1 g oxidu měďnatého (s obsahem 80 % Cu) bylo opatrně smícháno s 403 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 3 h samovolně reagovat. Potom byla směs zahřívána rychlostí 3 °C/min na teplotu 650 °C s výdrží 4 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 90 kPa. Bylo získáno 392 g produktu, který obsahoval 94 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnatého-měďnatého vzorce $\text{c-Co}_{0,5}\text{Cu}_{1,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnatého-měďnatých vzorce $\text{c-Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, uhlíkatý nebo hydroxid-uhlíkatý kobaltnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhlíkatým nebo hydroxid-uhlíkatým měďnatým ve vzájemném poměru Co/Cu odpovídajícím molárnímu vztahu $(2-x)/x$, se kalcinují s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Cu})$ rovnému hodnotě 0,96 až 1,2, s výhodou hodnotě 1 až 1,03, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na kobaltnatou a měďnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 95 hmot. % H_3PO_4 , a výchozí směs se s výhodou ponechá alespoň 1 h volně reagovat, s výhodou za míchání, a potom se začne zahřívát rychlostí menší než 45 °C/min, s výhodou rychlostí 1 až 8 °C/min, na teplotu 330 až 860 °C, s výhodou na teplotu 400 až 700 °C, přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa, s výhodou 70 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 %.