

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 80 24771

⑤④ Procédé pour la préparation de monofluorophosphate alcalin.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³): C 01 B 25/455.

②② Date de dépôt..... 21 novembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : Japon, 22 novembre 1979, n° 54-150757.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 29-5-1981.

⑦① Déposant : Société dite : CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED, résidant au Japon.

⑦② Invention de : Yasuji Nakaso, Kyoji Tanaka et Hiromi Kawamoto.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Bureau D. A. Casalonga,
8, av. Percier, 75008 Paris.

Procédé pour la préparation de monofluorophosphate alcalin.

5 La présente invention concerne la synthèse d'un monofluorophosphate alcalin et plus particulièrement un procédé pour préparer le monofluorophosphate de sodium ou de potassium par réaction du pyrophosphate de sodium ou de potassium, ou du phosphate disodique ou dipotassique, avec le gaz fluorhydr

10 Dans la présente demande, le terme "monofluorophosphate alcalin" désigne un composé représenté par la formule M_2PO_3F où M représente Na ou K, et quelquefois il sera désigné en abrégé par "MFP".

15 Selon un procédé décrit dans "Ind. Eng. Chem.", Vol. 43, 246-248 (1951), le MFP est préparé en neutralisant l'acide monofluorophosphorique H_2PO_3F qui est formé par réaction entre l'anhydride phosphorique et le gaz fluorhydrique anhydre, en utilisant un sel de métal alcalin. Cependant, les applications industrielles de ce procédé nécessitent d'avoir des appareils de grande qualité et compliqués et demande une grande habileté technique, parce qu'il utilise des matières extrêmement toxiques et corrosives et, par conséquent, ce procédé est grevé de frais de fabrication élevés.

25 En tant que procédé différent, le brevet US n° 2 481 révèle la préparation du MFP en faisant fondre un mélange d'un métaphosphate et d'un fluorure alcalin. Dans ce procédé, on peut remplacer le métaphosphate soit par un monophosphate sous la forme de MH_2PO_4 , soit d'un pyrophosphate acide sous la forme de $M_2H_2P_2O_7$ qui donne un métaphosphate à la température du processus de fusion. Du point de vue industriel, ce procédé est désavantageux du fait qu'il faut chauffer le système réactionnel à une température aussi élevée que 650°-700°C et que la masse fondue formée dans ce procédé exerce une action corrosive sur le récipient laboratoire avec comme conséquence inévitable que des quantités considérables d'impuretés pénètrent dans le produit final.

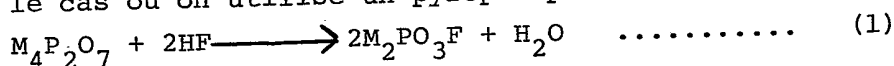
35 La présente invention a pour objet la fourniture d'un nouveau procédé de préparation du monofluorophosphate de sodium ou du monofluorophosphate de potassium, qui peut être réalisé

dans un appareil simple et peu coûteux et dans des conditions de réaction modérées et qui, par conséquent, peut être facilement utilisé industriellement avec la possibilité de réduire fortement les coûts de fabrication.

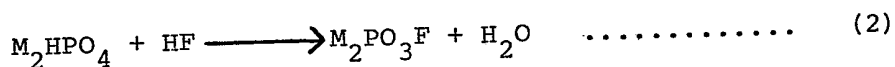
5 La présente invention est basée sur la découverte des inventeurs qu'un pyrophosphate alcalin $M_4P_2O_7$ (M est Na ou K) ou un phosphate alcalin dibasique M_2HPO_4 (M est Na ou K) réagit facilement en phase solide avec HF, à des températures relativement basses pour former un monofluorophosphate alcalin.

10 Selon la présente invention, un monofluorophosphate alcalin tel qu'il est défini se prépare par un procédé comprenant le stade de la mise en contact du gaz fluorhydrique avec un composé choisi parmi le pyrophosphate de sodium, le pyrophosphate de potassium, le phosphate disodique et le phosphate
15 dipotassique, et maintenu à une température comprise entre environ 200°C et environ 450°C.

La réaction fondamentale de ce procédé peut être représentée par chacune des équations suivantes (en fonction de la matière de départ), dans lesquelles M représente Na ou K. Dans
20 le cas où on utilise un pyrophosphate



Dans le cas où on utilise un phosphate dibasique



25 Dans ce procédé, le pyrophosphate ou le phosphate alcalin dibasique de départ est utilisé sous forme de poudre ou de fins granulés, et le gaz fluorhydrique est mis en contact avec la matière de départ chauffée, sensiblement à la pression atmosphérique. Dans la pratique, le contact du gaz fluorhydrique
30 avec le pyrophosphate alcalin, ou le phosphate alcalin dibasique, est effectué en plaçant le composé alcalin dans un récipient laboratoire et en introduisant et faisant passer continuellement un courant de gaz fluorhydrique dans le récipient laboratoire à une vitesse telle, et pendant une durée telle, que la quantité
35 totale de gaz fluorhydrique passé dans le récipient s'élève à 100-150 % de la valeur théorique donnée par les équations (1) ou (2). Pour obtenir le rendement maximum en MFP, la température de la réaction mentionnée ci-dessus est comprise de préférence

entre 280°C et 360°C.

On va maintenant décrire les dessins sur lesquels les figures 1 à 6 sont des graphiques montrant les résultats d'une série d'expériences dans lesquelles le gaz fluorhydrique est mis en contact avec $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ à six températures différentes respectivement; et

les figures 7 à 10 sont des graphiques donnant les résultats d'une série d'expériences similaires dans lesquelles Na_2HPO_4 est utilisé à la place de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Comme on l'a dit précédemment, la préparation du MFP selon la présente invention est réalisé pratiquement en introduisant et faisant passer continuellement un courant de gaz fluorhydrique dans un récipient laboratoire dans lequel est placé le $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ou le M_2HPO_4 (initialement sous forme de poudre ou de fins granulés) et qui est maintenu à une température déterminée comprise entre environ 200°C et environ 450°C, et dans cette gamme de température, il existe une gamme plus étroite optimum pour augmenter le rendement en MFP.

Ces gammes de température sont déterminées en se basant sur les résultats d'expériences complètes effectuées au cours de la mise au point de la présente invention. Les graphiques sur les dessins ci-joints, donnent des résultats de ces expériences.

Tout d'abord, on va expliquer la réaction entre $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ et HF en se référant aux figures 1 à 6. On utilise comme matière de départ le $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ finement granulé ayant une taille de particules d'environ 100 microns. Une quantité appropriée de ce $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ est placée dans un récipient laboratoire muni d'un mécanisme d'agitation, et un courant de HF est introduit et passe continuellement dans le récipient laboratoire avec un débit constant de 0,02 mole par minute pour 0,1 mole de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, pendant une durée variable (jusqu'à 30 minutes), pendant que le système réactionnel dans le récipient est maintenu à une température choisie et soumis à une agitation continue. La variation dans les quantités de la matière de départ, de MFP et de sous-produits dans le produit de la réaction en fonction de la durée de la réaction (durée de contact du gaz HF introduit avec la matière dans le récipient) est examinée par analyse aux rayons X. Sur chaque

graphique des figures du dessin, les ordonnées donnent les hauteurs des pics des bandes caractéristiques de diffraction dans le diagramme de diffraction des rayons X.

Quand la fluoration expérimentale de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ par le gaz HF est effectuée à 160°C, les résultats sont indiqués sur la figure 1. Comme on peut le voir, non seulement le MFP ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) mais aussi le fluorure de sodium NaF sont formés par une réaction simultanée, et, d'une façon tout à fait défavorable, NaF est formé en une quantité plus grande que le MFP.

Quand la température de la réaction dépasse 200°C, comme représenté par les résultats à 230°C montrés sur la figure 2, le MFP est formé en une quantité plus grande que le NaF, et il existe une tendance à ce que la quantité de NaF augmente quand la durée de la réaction est prolongée. Cette tendance est observée également quand la température de la réaction est encore augmentée comme le montrent la figure 3 (280°C) et la figure 4 (325°C), mais à ces températures, la quantité de NaF a fortement diminuée.

A 360°C (figure 5) la formation de NaF devient négligeable. A une température aussi élevée cependant, il apparaît une tendance à la formation d'un fluorophosphate amorphe différent de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ et la quantité de ce fluorophosphate amorphe augmente progressivement quand la quantité de HF introduit est poursuivie même quand la réaction de formation du MFP est presque terminée, indiquant l'apparition de la fluoration ultérieure du MFP. Quand la température de la réaction est aussi élevée que 450°C, comme le montre la figure 6, la formation de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ se produit à une vitesse considérablement plus lente, et la tendance à la formation du fluorophosphate amorphe augmente.

Les effets de la température de la réaction expliqués ci-dessus sont généralement similaires quand on utilise $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ comme matière de départ.

Donc les résultats expérimentaux représentés sur les figures 1 à 6 montrent que la synthèse de $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ peut être réalisée avec le plus d'efficacité et avec le rendement le plus élevé en utilisant une température de réaction au voisinage de 325°-360°C et en déterminant convenablement la

durée de la réaction.

Les figures 7 à 10 montrent des résultats expérimentaux ayant rapport à la réaction entre Na_2HPO_4 et HF. Une quantité appropriée de Na_2HPO_4 finement granulé, ayant une taille
5 particulaire d'environ 100 microns, est placée dans le récipient laboratoire mentionné ci-dessus et le HF est introduit et passé continuellement dans le récipient laboratoire avec un débit constant de 0,01 mole par minute pour 0,1 mole de Na_2HPO_4 , pendant une durée variable, pendant que le système
10 réactionnel dans le récipient est maintenu à une température choisie et soumis à une agitation continue.

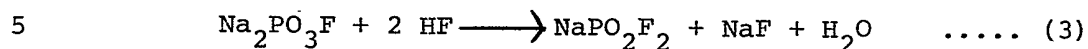
Quand la température de réaction est aussi basse que 160°C , comme le montre la figure 7, l'analyse aux rayons X révèle que le MFP se forme rarement.

15 Quand la température de la réaction est de $260^\circ\text{--}320^\circ\text{C}$ et 450°C comme le montrent respectivement les figures 8, 9 et 10, les variations dans la vitesse de formation de MFP et la quantité de NaF formée et la formation de fluorophosphate amorphe à 450°C sont généralement similaires à celles de la fluoration
20 du $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, aux températures correspondantes de réaction. (Sur les figures 8 à 10, les courbes représentant la matière de départ sont indiquées sous forme de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ parce que le Na_2HPO_4 est transformé en $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ aux températures indiquées avant de subir la fluoration). Par conséquent, la température
25 de réaction dans le procédé de la présente invention est spécifiée pour se tenir dans la gamme d'environ 200°C à environ 450°C .

En tenant également compte des résultats d'expériences similaires effectuées à des températures encore différentes, les
30 auteurs de la présente invention ont confirmé qu'une réaction de fluoration selon la présente invention a lieu avec le maximum de facilité et donne un MFP très pur, en déterminant la température de réaction dans une gamme plus étroite allant de 280° à 360°C .

35 Si l'introduction de HF dans le récipient laboratoire dans le procédé de la présente invention est poursuivi trop longtemps, c'est-à-dire même une fois que la formation du MFP est pratiquement terminée, il est possible que le MFP formé

subisse une fluoration ultérieure pour donner des sous-produits non désirés tels que mentionné précédemment. Par exemple, une réaction de fluoration excessive de ce genre peut être représentée par l'équation suivante :



Par conséquent, il est convenable d'arrêter l'introduction de HF dans le récipient laboratoire, selon le procédé de la présente invention, quand la quantité totale de HF ayant passée dans le récipient laboratoire s'élève à 100-150% de la valeur théorique donnée par les équations (1) ou (2). Un débit approprié de HF dans ce procédé est compris dans la gamme allant d'environ 0,4 mole/heure à environ 4 moles/heure pour une mole de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ou de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, et dans la gamme allant de 0,2 mole/heure à environ 2 mole/heure pour une mole de Na_2HPO_4 ou de K_2HPO_4 .

Dans la réalisation du procédé selon la présente invention, spécialement à l'échelle industrielle, il est favorable de préchauffer le gaz fluorhydrique, juste avant de l'introduire dans le récipient laboratoire, à une température allant d'environ 100°C à la température de réaction choisie dans le récipient laboratoire.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

25 EXEMPLE 1

On utilise comme matière de départ 1,0 mole de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ finement granulé ayant une taille particulière d'environ 100 microns. La synthèse du monofluorophosphate de sodium est réalisée dans un récipient laboratoire en nickel, ayant 1 litre de capacité et muni d'un agitateur (le même récipient laboratoire est utilisé également dans les exemples 2 à 10 ci-après), en plaçant toute la quantité (1 mole) de ce $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ dans le récipient laboratoire et en introduisant et faisant passer continuellement un courant de HF dans le récipient laboratoire avec un débit constant de 0,6 mole/heure pendant 3,8 heures, en maintenant le système réactionnel dans le récipient à une température de 320°C et en agitant suffisamment continuellement.

L'analyse du produit (en ce qui concerne le composant

solide) de ce procédé donne les résultats ci-dessous. La mesure du pH est effectuée en utilisant une solution de 2 g du produit dans 100g d'eau désionisée. (Le même procédé est utilisé également dans les exemples qui suivent).

5	$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	98,04 % (en poids)
	Métaux lourds	inférieur à 5 ppm
	pH	7,0

Par le calcul, le pourcentage de HF ayant réagi est de 87,7 %.

10

EXEMPLE 2

Cet exemple est généralement similaire au procédé de l'exemple 1, sauf qu'on introduit et fait passer HF dans le récipient laboratoire (0,6 mole/heure) pendant 3,5 heures et que le système réactionnel dans le récipient est maintenu à 230°C pendant cette période.

15

L'analyse du produit donne les résultats suivants :

20	$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	80,02 %
	Métaux lourds	inférieur à 5 ppm
	pH	6,5

La quantité de HF ayant réagi a été trouvée égale à 95,2 % par le calcul.

EXEMPLE 3

Cet exemple est généralement similaire au procédé de l'exemple 1, mais dans ce cas, on introduit et fait passer le HF dans le récipient laboratoire (0,6 mole/heure) pendant une période de 4 heures et le système réactionnel dans le récipient est maintenu à 400°C pendant cette période.

L'analyse du produit donne les résultats suivants :

30	$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	90,52 %
	Métaux lourds	inférieur à 5 ppm
	pH	7,5

La quantité de HF ayant réagi a été trouvée égale à 83,3 % par le calcul.

35

EXEMPLE 4

Cet exemple est également similaire généralement au procédé de l'exemple 1, mais on introduit et fait passer le HF

dans le récipient laboratoire (0,6 mole/heure) pendant 4,5 heures comme seule modification.

L'analyse du produit donne les résultats suivants :

$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	97,01 %
Métaux lourds	inférieur à 5 ppm
pH	7,1

La quantité de HF ayant réagi a été trouvée égale à 74,1 % par le calcul.

10 EXEMPLE 5

Egalement cet exemple est généralement similaire au procédé de l'exemple 1, sauf que l'on introduit et fait passer le HF dans le récipient laboratoire avec un débit constant de 1,5 mole/heure pendant 1,7 heure.

15 Les résultats de l'analyse du produit sont les suivants :

$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	96,31 %
Métaux lourds	inférieur à 5 ppm
pH	7,2

20 La quantité de HF ayant réagi a été trouvée égale à 78,4 % par le calcul.

EXEMPLE 6

25 On utilise comme matière de départ une mole de $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ finement granulé ayant une taille particulière d'environ 100 microns. La quantité totale de ce $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ est placée dans le récipient laboratoire, et la synthèse du monofluorophosphate de potassium est effectuée en introduisant et faisant passer continuellement un courant de HF dans le récipient laboratoire avec un débit constant de 1,5 mole/heure pendant deux heures, 30 en maintenant le système réactionnel dans le récipient à une température de 320°C et en continuant d'agiter suffisamment.

L'analyse du produit (en ce qui concerne le composé solide) de ce procédé donne les résultats suivants :

$\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$	97,22 %
Métaux lourds	inférieur à 5 ppm
pH	7,5

La quantité de HF ayant réagi a été trouvée égale à 77,9 % par le calcul.

EXEMPLE 7

On utilise comme matière de départ 2,0 moles de Na_2HPO_4 finement granulé ayant une taille particulière d'environ 100 microns. La quantité totale de ce Na_2HPO_4 est placée dans le récipient laboratoire, et la synthèse du mono-fluorophosphate de sodium est réalisée en introduisant et faisant passer continuellement un courant de HF dans le récipient laboratoire avec un débit constant de 0,6 mole/heure pendant une période de 3,7 heures, en maintenant le système réactionnel dans le récipient à une température de 300°C et en agitant continuellement suffisamment.

L'analyse du produit (en ce qui concerne le composant solide) de ce procédé donne les résultats suivants:

	$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	97,05 %
15	Métaux lourds	inférieur à 5 ppm
	pH	6,9
	Par le calcul, le pourcentage de HF ayant réagi est de 90,1 %.	

EXEMPLE 8

Cet exemple est généralement similaire au procédé de l'exemple 7, mais dans ce cas, on introduit et fait passer le HF dans le récipient laboratoire (0,6 mole/heure) pendant 3,6 heures et le système réactionnel dans le récipient est maintenu à 230°C pendant cette période.

Les résultats de l'analyse du produit sont les suivants:

	$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	81,03 %
25	Métaux lourds	inférieur à 5 ppm
	pH	7,0

La quantité de HF ayant réagi a été trouvée égale à 92,6 % par le calcul.

EXEMPLE 9

Cet exemple est également similaire généralement au procédé de l'exemple 7, mais dans ce cas, on introduit et fait passer le HF dans le récipient laboratoire (0,6 mole/heure) pendant une période de 3,9 heures et le système réactionnel dans le récipient est maintenu à 390°C.

L'analyse du produit donne les résultats suivants :

$\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$	88,90 %
Métaux lourds	inférieur à 5 ppm
pH	7,4

5 La quantité de HF ayant réagi a été trouvée égale à 85,5 % par le calcul.

EXEMPLE 10

10 On utilise comme matière de départ 2 moles de K_2HPO_4 finement granulé ayant une taille particulière de 100 microns environ. La quantité totale de ce K_2HPO_4 est placée dans le récipient laboratoire, et la synthèse du monofluorophosphate de potassium est réalisée en introduisant et faisant passer
15 continuellement le HF dans le récipient laboratoire avec un débit constant de 0,6 mole par heure pendant 3,5 heures, en maintenant le système réactionnel dans le récipient à une température de 390°C et en agitant continuellement suffisamment.

L'analyse du produit donne les résultats suivants :

$\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$	89,90 %
Métaux lourds	inférieur à 5 ppm
pH	7,3

20 La quantité de HF ayant réagi a été trouvée égale à 82,3 % par le calcul.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un monofluorophosphate alcalin exprimé par la formule M_2PO_3F , où M représente Na ou K, caractérisé par le fait qu'il comprend le stade de la mise en contact du gaz fluorhydrique avec un phosphate alcalin choisi parmi le groupe constitué du pyrophosphate de sodium, du pyrophosphate de potassium, du phosphate disodique et du phosphate dipotassique, et maintenu à une température comprise entre environ 200°C et environ 450°C.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le gaz fluorhydrique est mis en contact avec ledit phosphate alcalin sensiblement à la pression atmosphérique.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le contact du gaz fluorhydrique avec ledit phosphate alcalin est réalisé en plaçant ledit phosphate alcalin, sous forme solide finement divisée, dans un récipient laboratoire et en introduisant et faisant passer continuellement le gaz fluorhydrique dans le récipient jusqu'à ce que la quantité totale de gaz fluorhydrique passée dans ledit récipient s'élève à 100-150 % de la valeur théorique nécessaire à la conversion dudit phosphate alcalin en M_2PO_3F .
4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé par le fait que ladite température est comprise entre 280°C et 360°C.
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que ledit phosphate alcalin est choisi parmi le pyrophosphate de sodium et le pyrophosphate de potassium, et que ledit gaz fluorhydrique est introduit dans ledit récipient avec un débit allant de 0,4 mole/heure à environ 4 moles/heure pour 1 mole dudit pyrophosphate alcalin.
6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que ledit phosphate alcalin est choisi parmi le phosphate disodique et le phosphate dipotassique, et que ledit gaz fluorhydrique est introduit dans ledit récipient avec un débit compris entre environ 0,2 mole/heure et environ 2 moles/heure pour 1 mole dudit phosphate alcalin.

7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait qu'il comprend encore le stade du préchauffage dudit gaz fluorhydrique, qui doit être introduit dans le récipient laboratoire, à une température comprise entre environ 100°C et

5 ladite température.

FIG. 1

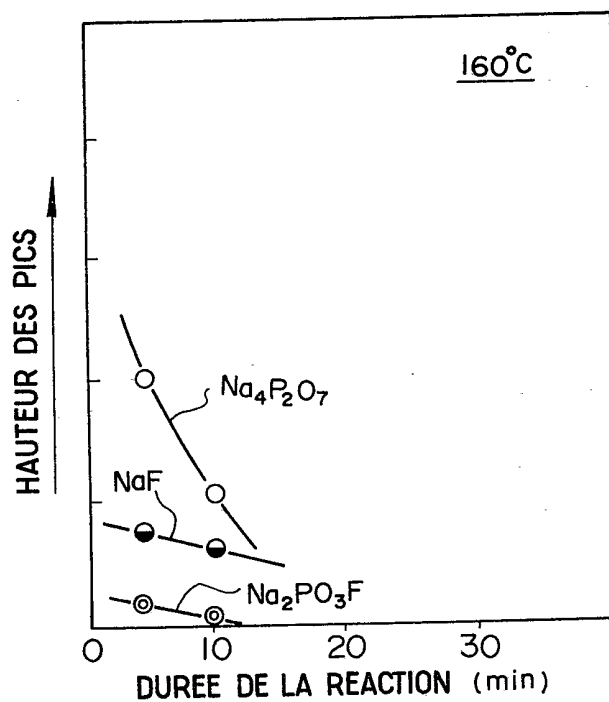
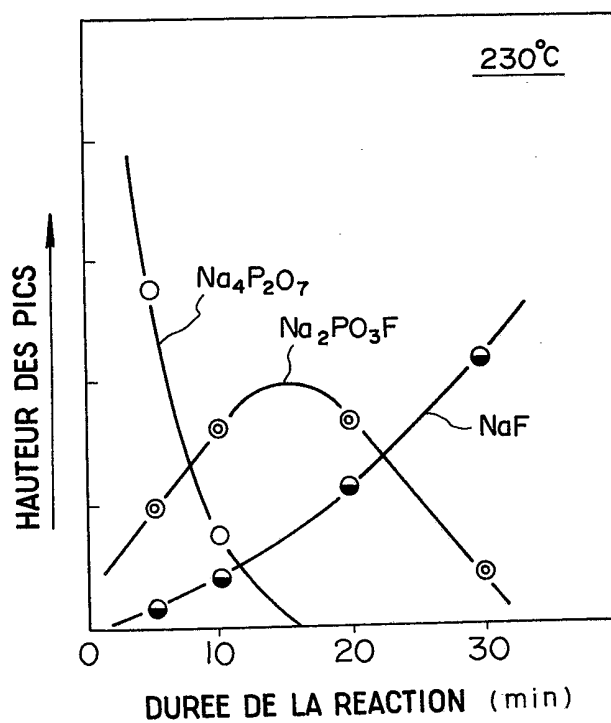


FIG. 2



2/5

FIG. 3

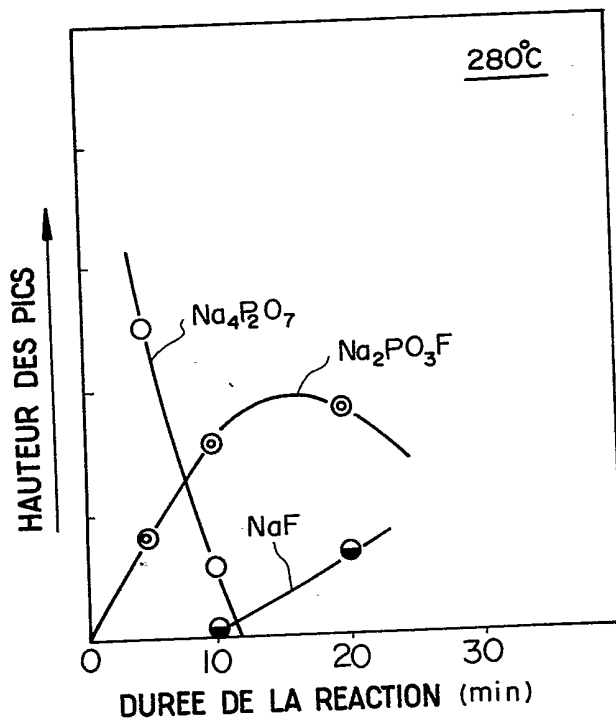


FIG. 4

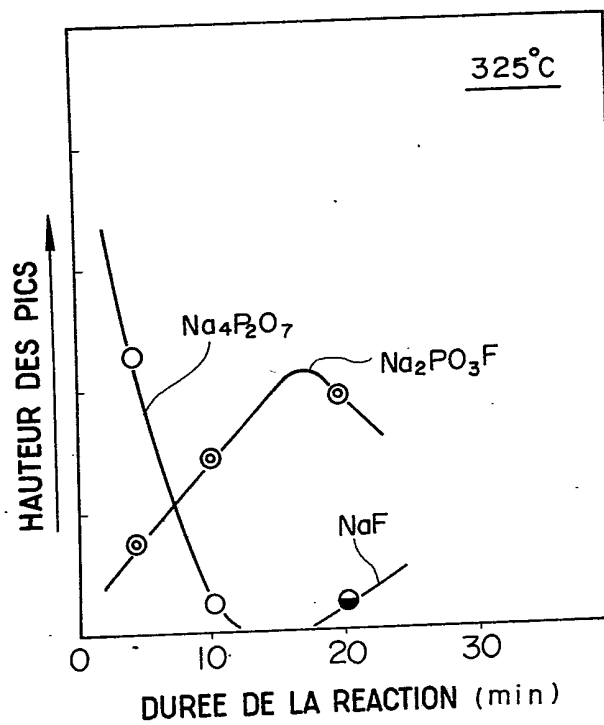


FIG.5

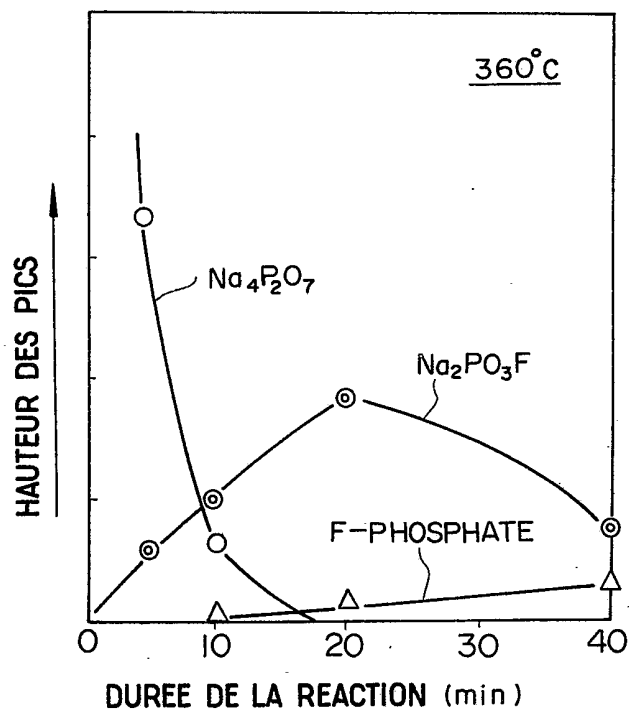
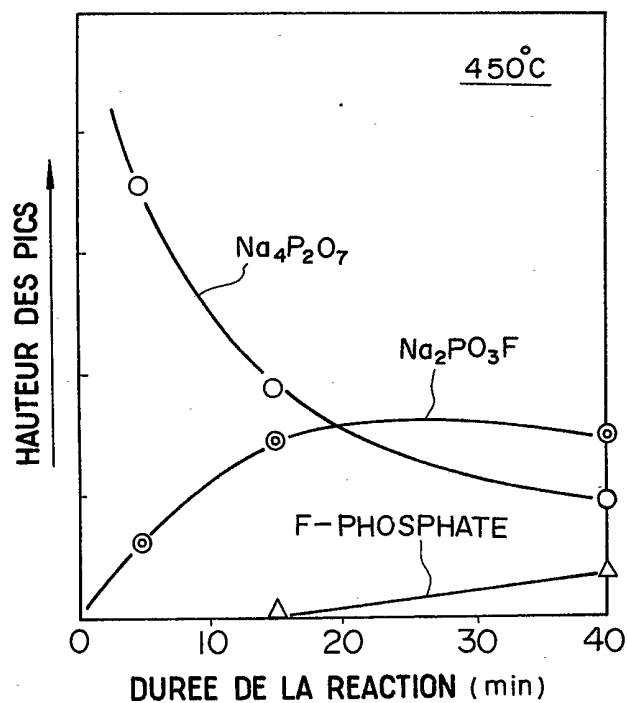


FIG.6



4/5

FIG. 7

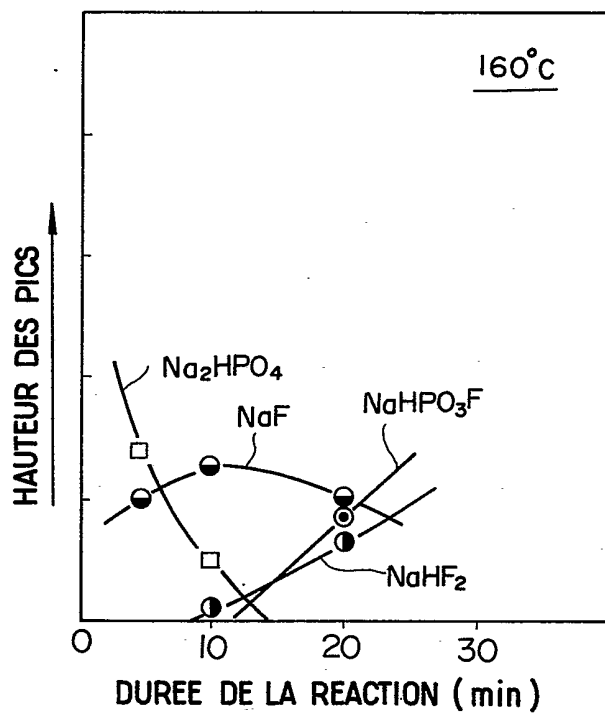


FIG. 8

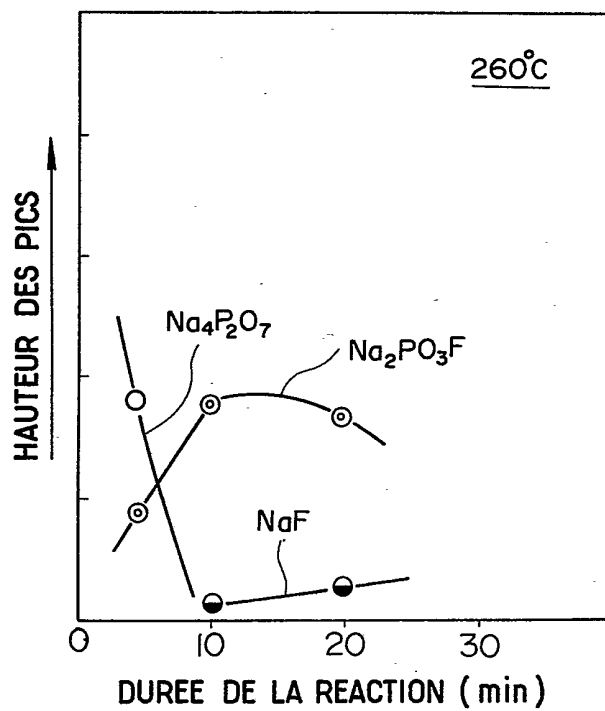


FIG. 9

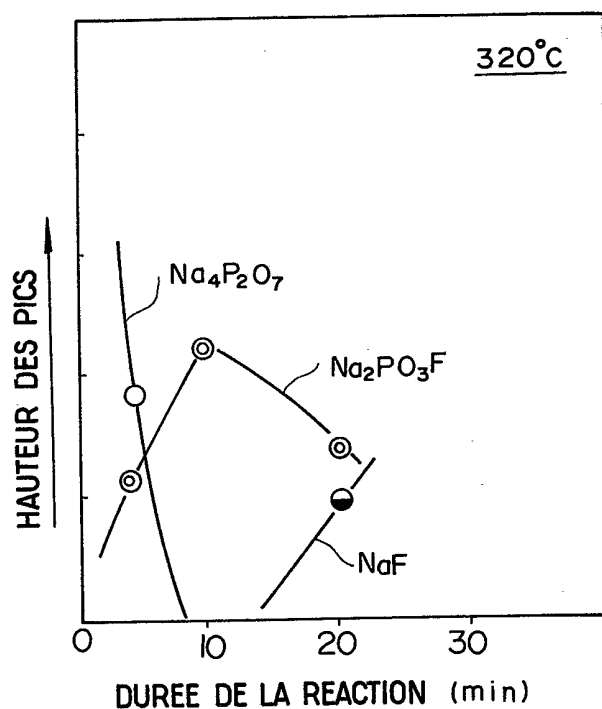


FIG. 10

