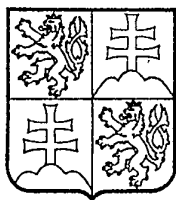


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

274 189

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 01 B 25/44

(21) PV 5997-89.V

(22) Přihlášeno 24 10 89

(40) Zveřejněno 14 08 90

(45) Vydáno 26 06 92

(75) Autor vynálezu TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc.,
PARDUBICE

(54) Způsob přípravy podvojných cyklo-tetra-
fosforečnanů kobaltnato-zinečnatých

(57) Způsob spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu, hydroxid-uhličitanu nebo uhličitanu kobaltnatého a oxidu, hydroxidu nebo uhličitanu zinečnatého v množství odpovídajícím molárnímu poměru Co/Zn = $\frac{2-x}{x}$ a kyseliny fosforečné v množství odpovídajícím poměru $P_2O_5/(Co+Zn)$ rovnému hodnotě 0.95 až 1.4, přičemž rychlost ohřevu je menší než 30 °C/min, na teplotu 250 až 800 °C a v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa.

Vynález se týká způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-zinečnatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnato-zinečnaté jsou vyjádřeny vzorcem $c\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma. Tyto sloučeniny se vyznačují vysokou termickou a chemickou stabilitou a jsou modrofialové. Dosud jediný uváděný způsob přípravy těchto látek spočívá v jejich krystalizaci z chladnoucí taveniny, obsahující v potřebných množstvích fosforečnanové anionty spolu s kobaltnatými a zinečnatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-zinečnatých je však vhodný především pro preparativní laboratorní účely. Lze tak sice připravit velmi čisté produkty, avšak pro širší technologické využití je 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 přehřívání) 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 kobaltnato-zinečnatých vzorce $c\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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, hydroxid-uhlíčitan nebo uhlíčitan kobaltnatý spolu s oxidem, hydroxidem nebo uhlíčitanem zinečnatým ve vzájemném poměru Co/Zn odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$ se kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů, ke dvojnásobným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Zn})$ rovnému hodnotě 0,95 až 1,4, s výhodou hodnotě 1 až 1,05; přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na kobaltnatou a zinečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 90 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 $30^\circ\text{C}/\text{min}$, s výhodou rychlostí 1 až $8^\circ\text{C}/\text{min}$, na teplotu 250 až 800°C , s výhodou na teplotu 400 až 700°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa, s výhodou 60 až 100 kPa.

Vzájemný poměr kobaltnatých a zinečnatých sloučenin se ve výchozí směsi volí podle požadavku na obsah kobaltnatých a zinečnatých kationtů v produktu. Obsah zinečnatých 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 dizinečnatý $c\text{-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Množství kyseliny fosforečné ve výchozí směsi, vyjádřené molárním poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Zn})$, 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 kovů v ní) a podle čistoty kobaltnaté a zinečnaté suroviny (příměsi kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 0,95 až 1,4, přičemž výhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů malý 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 způsobuje však zase zvýšení energetických nároků na odpaření přebytečné vody a zvětšuje objem výchozí směsi, která 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 90 hmot. %. Ponechání směsi obsahující fosforečnanové, kobaltnaté a zinečnaté ionty před kalcinací alespoň 1 h samovolně reagovat, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí kobaltnaté a zinečnaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou, to je neutralizační reakce při použití hydroxidů, nebo zejména potom rozkladné reakce uhlíčitanů, 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 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 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 určité zvýšení 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 (250°C) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částíček podvojných cyklo-tetrafosforečanů kobaltnato-zinečnatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace (800°C) souvisí s termickou stabilitou podvojných cyklo-tetrafosforečanů kobaltnato-zinečnatých, protože některé při této teplotě již 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-tetrafosforečanů proběhly (pokud bylo použito výhodných rychlostí ohřevu) a to i při vyšších tenzích 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 kondenzaci 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 60 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 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 eventuálně jako vyčištění získaného produktu při jeho potřebě v čisté podobě. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i eventuální zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnato-zinečnaté působení těchto kyselin odolávají. Jestliže se podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnato-zinečnaté připravovaly za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

Způsob umožňuje přípravu podvojných cyklo-tetrafosforečanů kobaltnato-zinečnatých za technologicky schůdných podmínek s dostatečnou výtěžností a s dostatečnou čistotou produktu. Dovoluje i použití méně kvalitních surovin - zředěné a méně čisté kyseliny fosforečné a méně čisté kobaltnaté a zinečnaté sloučeniny.

V dalším jsou uvedeny příklady přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečanů kobaltnato-zinečnatých způsobem podle vynálezu.

Příklad 1

100 g uhličitanu kobaltnatého (s obsahem 49 % Co) a $35,5$ g uhličitanu zinečnatého (s obsahem 51 % Zn) bylo smícháno s 369 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 60 % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 2 h samovolně reagovat. Potom byla směs zahřívána rychlostí $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na teplotu 480°C s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 95 kPa. Bylo získáno 252 g produktu, který obsahoval 96 % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnato-zinečnatého vzorce $\text{c-Co}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Příklad 2

100 g hydroxid-uhličitanu kobaltnatého (s obsahem 57 % Co) a 175,7 g kaše hydroxidu zinačnatého (s obsahem 36 % Zn) bylo opatrně smícháno s 387 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 3 h samovolně reagovat. Potom byla směs zahřívána rychlostí 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na teplotu 550 $^{\circ}\text{C}$ s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 90 kPa. Bylo získáno 460 g produktu, který byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 3 hmot. % HCl . Po promytí vodou a osušení při 110 $^{\circ}\text{C}$ bylo získáno 432 g produktu s obsahem 97 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnato-zinečnatého vzorce $\text{c-CoZnP}_{40}\text{O}_{12}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-zinečnatých vzorce $\text{c-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_{40}\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, hydroxid-uhličitan nebo uhličitan kobaltnatý spolu s oxidem, hydroxidem nebo uhličitanem zinečnatým ve vzájemném poměru Co/Zn odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$, se kalcinují s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Zn})$ rovnému hodnotě 0.95 až 1.4, s výhodou hodnotě 1 až 1.05, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na kobaltnatou a zinečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 90 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 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; s výhodou rychlostí 1 až 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, na teplotu 250 až 800 $^{\circ}\text{C}$, s výhodou na teplotu 400 až 700 $^{\circ}\text{C}$, 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 %.