



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 783

(21) PV 5015-88.C
(22) Přihlášeno 13 07 88

(40) Zveřejněno 11 04 89
(45) Vydáno 29 06 90

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.⁴

COLB 25/44

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc

BRANDOVÁ DAGMAR ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Způsob vysokoteplotní přípravy podvojných
cyklo-tetrafosforečnanů mědnato-hořečnatých

(57) Řešení spočívá v kalcinaci výchozí směsi sestávající ze sloučenin mědnatých a hořečnatých typu dihydrogenfosforečnanů, resp. směsi kyseliny fosforečné s hydrogenfosforečnany či fosforečnany mědnatými a hořečnatými nebo s oxidy, hydroxidy, hydroxid-uhličitany či uhličitany mědnatými a hořečnatými v množství odpovídajících molárnímu poměru $\text{Cu/Mg} = (2-x)/x$ a $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Cu}+\text{Mg})$ rovnému 0,98 až 1,20, na teploty vyšší než 890 °C, kdy vzniká tavenina. Ta se prudkým ochlazením převede na sklovitý meziprodukt, který se opětovným zahřevem na teplotu alespoň 540 °C a nižší než 890 °C zrekrytalizuje za vzniku mikrokrystallů podvojných cyklo-tetrafosforečnanů mědnato-hořečnatých.

Vynález se týká vysokoteplotního způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů mědnato-hořečnatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany mědnato-hořečnaté $c-Cu_{2-x}Mg_xP_4O_{12}$, kde $x \in (0; 2)$, jsou sloučeniny typu kondenzovaných fosforečnanů s cyklickým aniontem, tvořeném čtyřmi vzájemně spojenými tetraedry (PO_4). Jedná se o bílé až zelenobílé sloučeniny s vysokou termickou a chemickou stabilitou s krystalovou strukturou v monoklinické soustavě. Autorem tohoto vynálezu jsou tyto sloučeniny uvedeny jako nové látky a dále je autorem navrhován způsob jejich syntézy, který je založen na termickém zpracování směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu mědnatého a hořečnatého a kyseliny fosforečné, přičemž může být použito pouze teplot, kdy ještě nedochází k tání produktů - tj. do $890^\circ C$. Způsob je výhodný z energetického a technologického hlediska, avšak někdy je třeba připravit produkty s pravidelnými částicemi tvořenými dobře vyvinutými mikrokrytaly $c-Cu_{2-x}Mg_xP_4O_{12}$, které jsou pro některá použití výhodnější.

Přípravu produktu s výše uvedenými vlastnostmi částic a vyšší čistotou umožňuje podle vynálezu vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů mědnato-hořečnatých, vzorce $c-Cu_{2-x}Mg_xP_4O_{12}$, kde $x \in (0; 2)$, vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající jednak z hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů nebo oxidů, hydroxidů, uhličitánů či hydroxid-uhličitánů mědnatých a hořečnatých, případně také dihydrogenfosforečnanu hořečnatého v takových množstvích, že molární poměr Cu/Mg odpovídá vztahu $(2-x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v molárním poměru $P_2O_5/(Cu+Mg)$ rovným hodnotě 0,98 až 1,20 s výhodou 1 až 1,01 se zahřívá s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než $5^\circ C/min$ a tenze vodní páry v prostoru kalcinace je 70 až 100 kPa, na teplotu vyšší než $890^\circ C$, s výhodou vyšší než $1160^\circ C$, kdy předtím vzniklé meziproducty roztají a poté se tavenina prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziproductu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň $540^\circ C$ a nižší než $890^\circ C$, s výhodou na teplotu vyšší než $700^\circ C$ a nižší než $840^\circ C$, kdy nastane rekrytalizace meziproductu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů mědnato-hořečnatých, které se s výhodou nakonec ještě rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrytalického charakteru.

Při vysokoteplotním způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů mědnato-hořečnatých lze vycházet ze surovin, u kterých je obsah fosforečných aniontů příslušných dvojmocných kationtů vyjádřený molárním poměrem $P_2O_5/(Cu+Mg)$ rovným jedné, nebo se pohybuje v blízkosti jedné - 0,98 až 1,20, s výhodou 1 až 1,01. Je proto možné vyjít ze směsi hydrogenfosforečnanů (hydrátů či anhydridů) nebo fosforečnanů ("terciárních") (opět v hydrátové či anhydridové formě) s kyselinou fosforečnou (hořečnatá složka může být použita i ve formě dihydrogenfosforečnanu hořečnatého). Výchozí suroviny typu fosforečnanů jsou však pro širší technologické použití méně vhodné, neboť vyžadují přípravu předem, která sama o sobě není jednoduchou operací, takže se hodí spíše jen pro přípravu menších množství produktů $c-Cu_{2-x}Mg_xP_4O_{12}$ ve zcela čisté podobě. Pro technologické použití, jako je syntéza podvojných cyklo-tetrafosforečnanů pro pigmentářské či agrochemické účely je

výhodnější vycházet ze směsí oxidů nebo hydroxidů nebo hydroxid-uhličitanů nebo uhličitanů měďnatých a hořečnatých s kyselinou fosforečnou. 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 kyselina vyšší koncentrace. Koncentraci kyseliny je proto třeba volit individuálně podle reaktivity výchozí měďnaté sloučeniny (hořečnaté jsou vůči kyselině reaktivnější) a podle energetických možností případného výrobce. Při použití kyseliny 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 dvojmocných kationtů v kalcinátu resp. tavenině. Prvním meziproduktem typu kondenzovaných fosforečnanů, který v průběhu kalcinace vzniká je podvojný dihydrogendifosforečnan, při teplotách okolo 200 °C. Ten pak při teplotách zhruba o 100 až 200 °C vyšších přechází na produkt, který z větší či menší části odpovídá podvojným cyklo-tetrafosforečnanům. Aby podíl podvojných cyklo-tetrafosforečnanů, které jsou v této fázi také meziproduktem, byl co nejvyšší a aby nebezpečí samostatné kondenzace fosforečné složky a tím případně její ztráty těkáním byly co nejmenší, je výhodné vést zahřívání rychlostí menší než 5 °C/min za přítomnosti vodní páry s tenzí 70 až 100 kPa. Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinátu alespoň 70 kPa je výhodné pro zabránění vzniku nežádoucích vedlejších produktů, zejména zabránění odštěpování a samostatné kondenzace fosforečné složky. Přítomná vodní pára jednotlivé kondenzační reakce vzniku meziproduktů poněkud zpomaluje, umožňuje jejich kvantitativnější průběh; zabráňuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu částec v kalcinované směsi, která by bránila průběhu dehydratačních reakcí. Konečná teplota kalcinace v této fázi přípravy produktu podle vynálezu musí být vyšší než 890 °C, neboť to je nejnižší teplota, kdy některé meziprodukty tají; vzhledem k požadavku rychlého roztavení kalcinátu, který může obsahovat i jiné výše tající látky, je výhodné volit teplotu vyšší, tj. nad 1160 °C. Meziprodukt taje nekongruentně, za rozpadu tetrafosforečnanových cyklů a spojování vzniklých krátkých fosforečnanových řetězců dlouhých, k čemuž přispívá i přítomnost alespoň stopových množství vodní páry v prostoru taveniny. Poté je třeba taveninu prudce zchladit, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu (kovového či keramického). Tím vznikne další meziprodukt, který představuje homogenní amorfni hmotu sklovitého charakteru, obsahující anionty ve formě dlouhých řetězců. Takto získaná kusová sklovitá hmota se po zchladnutí a event. oschnutí s výhodou rozeemele za sucha a opět se zahřeje tak, aby došlo k rekrytalizaci meziproduktu za přeskupení tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku mikrokrystallků podvojných cyklo-tetrafosforečnanů měďnato-hořečnatých vzorce $\text{c-Cu}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($x \in (0; 2)$). Přitom se uvolňují malá množství vody vázaná chemicky ve sklovitém meziproduktu. Proto je snadnější vedení průběhu termické rekrytalizace, je-li sklovitý meziprodukt předem za sucha rozeemlet. Spodní hranice teploty tohoto opětového zánřevu je 540 °C a odpovídá nejnižší teplotě rekrytalizace měďnato-hořečnatých meziproduktů. Této teploty sice stačí pouze dosáhnout, neboť rekrytalizační děj je exotermní a jakmile se rozběhne, běží již dále samovoľně, avšak výhodná teplotní oblast pro rekrytalizaci jsou teploty vyšší než 700 °C a nižší než 840 °C, kdy rekrytalizace sklovitého meziproduktu nastane vždy při jakékoliv rychlosti ohřevu a jakékoliv konzistenci

meziprojektu (práškový, kusový či zcela kompaktní) a nevzniká přitom nebezpečí roztavení konečného produktu, které by vzhledem ke své nekongrunitnosti opět vedlo ke vzniku sklovitého meziprojektu. Nelze tedy při rekrytalizaci překročit hranici 890 °C, která odpovídá nejnižší teplotě tání podvojných produktů, u kterých se hodnota x blíží k nule. Konečné produkty - podvojně cyklo-tetrafosforečnany mědnato-hořečnaté - se po zchlazení s výhodou ještě rozmělní (pomletím, rozetřením) na pravidelné jemnozrné částice mikrokrytalického charakteru. Pokud byl sklovitý produkt před rekrytalizací rozemlet, je závěrečné rozmělnění produktů 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 10 %. Tato operace se provádí jako ev. vyčištění získaných produktů při jejich 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. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany mědnato-hořečnaté působení těchto kyselin odolávají.

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

V dalším jsou uvedeny příklady použití způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Směs 100 g hydrogenfosforečnanu mědnatého (44,5 % P_2O_5 , 39,8 % Cu) a 75,4 g hydrogenfosforečnanu hořečnatého (59 % P_2O_5 , 20,2 % Mg) spolu se 147,5 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 85 % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 10 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 500 °C vyšší než 85 kPa, na teplotu 1200 °C. Vzniklá tavenina byla prudce ochlazená vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprojekt byl oddělen, osušen a rozemlet za sucha. Poté byl zahřát na teplotu 700 °C a po zchlazení rozetřen. Produkt obsahoval 98,4 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů mědnato-hořečnatých vzorce $CuMgP_4O_{12}$ a bylo ho získáno 256 g; byl ve formě pravidelných jemných mikrokrytaliků.

Příklad 2

Směs 100 g uhličitanu mědnatého (51 % Cu) a 22,4 g uhličitanu hořečnatého (29 % Mg) spolu se 424 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 50 % H_3PO_4 , byla kalcinována rychlostí 5 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 550 °C vyšší než 90 kPa, na teplotu 1180 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazená vlitím na korundovou desku. Zchladlý sklovitý meziprojekt byl za sucha rozemlet a poté byl zahřát na teplotu 720 °C a po zchlazení rozetřen. Bylo získáno 230 g produktu, který obsahoval více než 98,6 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů mědnato-hořečnatých vzorce $Cu_{1,5}Mg_{0,5}P_4O_{12}$ v mikrokrytalické jemnozrné podobě.

Příklad 3

Směs 50 g hydroxid-uhličitanu měďnatého (s obsahem 57 % Cu) a 93,4 g hydroxid-uhličitanu hořečnatého (s obsahem 35 % Mg) spolu se 546 g kyseliny fosforečné koncentrace 65 hmotnostních % H_3PO_4 , byla kalcinována rychlostí 7 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 580 °C vyšší než 95 kPa, na teplotu 1220 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazena vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen, osušen a rozemlet za sucha. Poté byl zahřát na teplotu 750 °C. Bylo tak získáno 347 g produktu, který obsahoval 99,2 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů měďnato-hořečnatých vzorce $c-Cu_{0,5}Mg_{1,5}P_4O_{12}$ v mikrokrytalické podobě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob vysokoteplotní přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů měďnato-hořečnatých vzorce $c-Cu_{2-x}Mg_xP_4O_{12}$, kde $x \in (0; 2)$, vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající jednak z hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů nebo oxidů, hydroxidů, hydroxid-uhličitanů či uhličitanů měďnatých a hořečnatých, případně také dihydrogenfosforečnanu hořečnatého v takových množstvích, že molární poměr Cu/Mg odpovídá vztahu $(2-x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v molárním poměru $P_2O_5/(Cu+Mg)$ rovným hodnotě 0,98 až 1,20, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívá, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než 5 °C/min a tenze vodní páry v prostoru kalcinátu je 70 až 100 kPa, na teplotu vyšší než 890 °C, s výhodou vyšší než 1160 °C, kdy předtím vzniklé meziprodukty roztají a poté se tavenina prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziproduktu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň 540 °C a nižší než 890 °C, s výhodou na teplotu vyšší než 700 °C a nižší než 840 °C, kdy nastane rekrytalizace meziproduktu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů měďnato-hořečnatých, který se nakonec ještě s výhodou rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrytalického charakteru.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmot. koncentrace 0,5 až 10 %.