



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258274

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(22) Přihlášeno 16 01 87

(21) PV 316-87.K

(40) Zveřejněno 12 11 87

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSC., PARDUBICE

(54) Vysokoteplotní způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého

Způsob spočívá v kalcinaci výchozí sloučeniny typu dihydrogenfosforečnanu nikelnatého, resp. výchozí směsi kyseliny fosforečné s hydrogenfosforečnanem, či fosforečnanem nikelnatým nebo s oxidem, hydroxidem, uhličitánem nebo hydroxid-uhličitánem nikelnatým v množství odpovídajících mol poměru P_2O_5/Ni rovnému 0,99 až 1,1 na teploty vyšší než 1 250 °C, kdy vzniká tavenina. Ta se prudkým ochlazením převede na sklovitý meziprodukt, který se opětovným záhřevem na teplotu alespoň 650 °C a nižší než 1 250 °C zrekrytaluje za vzniku mikrokrystallů cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého.

Vynález se týká vysokoteplotního způsobu přípravy cyklotetrafosforečnanu dinikelnatého.

Cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý je sloučenina typu kondenzovaných fosforečnanů s cyklickým amoniontem, tvořeným čtyřmi vzájemně spojenými tetraedry (PO_4). Jedná se o žluto-zelenou sloučeninu s velmi vysokou termickou a chemickou stabilitou s krystalovou strukturou v monoklinické soustavě.

Je navržena pro použití jako antikorozní termicky stabilní pigment a způsob její syntézy je založen na termickém zpracování směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu nikelnatého a kyseliny fosforečné, přičemž může být použito teplot pouze do teploty tání produktu - tj. do 1 250 °C. Způsob je výhodný z energetického a technologického hlediska, avšak někdy je třeba připravit produkt s pravidelnými částicemi tvořenými dobře vyvinutými mikrokrystalky $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, které jsou pro některá použití výhodnější.

Jedná se např. o použití produktu pro experimentálně výzkumné práce, pro preparativní účely a také pro některá agrochemická použití.

Přípravu produktu s výše uvedenými vlastnostmi částic umožňuje vysokoteplotní způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého podle vynálezu, vyznačujícího se tím, že dihydrogenfosforečnan nikelnatý nebo výchozí směs sestávající z hydrogenfosforečnanu nikelnatého nebo z fosforečnanu nikelnatého a kyseliny fosforečné nebo výchozí směs sestávající z oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu nikelnatého a kyseliny fosforečné, přičemž směs obsahují jednotlivé složky v množství odpovídajících mol. poměru $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Ni}$ rovnému 0,99 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívají, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než 20 °C/min a tenze vodní páry v prostoru kalcinace je 40 až 100 kPa, na teplotu vyšší než 1 250 °C, s výhodou vyšší než 1 300 °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 meziprodktu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň 650 °C a nižší než 1 250 °C, s výhodou na teplotu vyšší než 720 °C a nižší než 1 000 °C, kdy nastane rekrytalizace meziprodktu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého, který se s výhodou nakonec ještě rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrytalického charakteru.

Při vysokoteplotním způsobu přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého, lze vycházet ze surovin, u kterých je obsah fosforečných aniontů a nikelnatých kationtů vyjádřený mol. poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Ni}$ rovným jedné nebo se pohybuje v blízkosti jedné - 0,99 až 1,1 s výhodou 1 až 1,01. Je proto možné vyjít z dihydrogenfosforečnanu nikelnatého (dihydrátu či anhydridu) nebo ze směsi hydrogenfosforečnanu nikelnatého nebo fosforečnanu nikelnatého ("terciárního") (opět v hydrátové či anhydridové formě) a kyseliny fosforečné.

Výchozí suroviny typu fosforečnanů nikelnatých 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 produktu $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ve zcela čisté podobě. Pro technologické použití, jako je syntéza cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého pro pigmentářské či agrochemické účely je výhodnější vycházet ze směsi oxidu nebo hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu nikelnatého (nebo jejich směsi) a z kyseliny fosforečné.

Kyselinu lze použít v libovolné koncentraci, je však třeba počítat s tím, že z hlediska účinného proreagování výchozí směsi je výhodnější kyseliny zředěnější, kdežto z hlediska energetických nároků na odpaření zředovací vody z kyseliny je vhodnější naopak kyselina vyšší koncentrace. Koncentraci kyseliny je proto třeba volit individuálně podle reaktivity výchozí nikelnaté sloučeniny a podle energetických možností výroby.

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 vytěkávat a porušovat tak nepříznivě vzájemný poměr fosforečnanových aniontů a nikelnatých kationtů v kalcinátu resp. tavenině. Prvním meziproduktem typu kondenzovaných fosforečnanů, který v průběhu kalcinace vzniká je dihydrogenfosforečnan nikelnatý ($\text{NiH}_2\text{P}_2\text{O}_7$) při teplotách okolo 250 °C.

Ten pak při teplotách zhruba o 100 až 200 °C vyšších přechází na produkt, který z větší či menší části odpovídá cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatému. Aby podíl cyklo-tetrafosforečnanu, který je 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 20 °C/min, za přítomnosti vodní páry s tenzí alespoň 40 kPa. Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinátu 40 až 100 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 a umožňuje jejich kvantitativnější průběh; zabraňuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu částecek v kalcinované směsi, který by bránila průběhu dehydratačních reakcí. Konečná teplota kalcinace v této fázi přípravy produktu podle vynálezu musí být vyšší než 1 250 °C, neboť to je teplota kdy příslušný meziprodukt, jehož součástí je i cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý vzniklý v první fázi kalcinace, taje.

Vzhledem k požadavku rychlého roztavení kalcinátu, který může obsahovat i jiné výšetající látky, je výhodné volit teplotu alespoň o 50 °C vyšší, tj. 1 300 °C. Meziprodukt taje nekongruentně, za rozpadu tetrafosforečnanových cyklů a spojování vzniklých krátkých fosforečnanových řetězců do 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 aniony 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 rekrystalizaci meziproduktu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku mikrokrystallků cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého. Přitom se uvolňují malá množství vody vázané chemicky ve sklovitém meziproduktu. Proto je snadnější vedení průběhu termické rekrystalizace, je-li sklovitý meziprodukt předem za sucha rozemlet.

Spodní hranice teploty tohoto opětného záhřevu je 650 °C a odpovídá nejnižší teplotě rekrystalizace nikelnatých meziproduktů. Této teploty sice stačí pouze dosáhnout, neboť rekrystalizační děj je exotermní a jakmile se rozběhne, běží již dále samovolně, avšak výhodná teplotní oblast pro rekrystalizaci je při teplotách vyšších než 720 °C a nižších než 1 000 °C, kdy rekrystalizace sklovitého meziproduktu nastane vždy, při jakékoliv rychlosti ohřevu a jakékoliv konzistenci meziproduktu (práškový, kusový či zcela kompaktní) a nevznikne přitom nebezpečí roztavení konečného produktu, které by vzhledem ke své nekongruentnosti opět vedlo ke vzniku sklovitého meziproduktu.

Proto nelze při rekrystalizaci překročit hranici 1 250 °C, která odpovídá cyklo-tetrafosforečnanu. Konečný produkt - cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý - se po zchladnutí s výhodou ještě rozmělní (pomletím, rozetřením) na pravidelné jemnozrnné částice mikrokrystallického charakteru. Pokud byl sklovitý produkt před rekrystalizací rozemlet, je závěrečné rozmělnění produktu 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 1 až 15 %.

Tato operace se provádí jako ev. vyčištění získaného produktu při jeho 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. Cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý působení těchto kyselin odolává a je tak po loužení kyselinami a po promytí vodou a usušení ve zcela čisté podobě.

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

P ř í k l a d 1

Směs 100 g hydrogenfosforečnanu nikelnatého (46 % P_2O_5 , 38 % Ni) a 85,4 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 75 % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 10 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 600 °C vyšší než 40 kPa, na teplotu 1 300 °C. Vzniklá tavenina byla prudce ochlazená vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen, usušen a rozemlet za sucha. Poté byl zahřát na teplotu 740 °C a po zchladnutí rozetřen. Produkt obsahoval 98,7 % cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého, bylo ho získáno 142 g a byl ve formě pravidelných jemných mikrokrystallků.

P ř í k l a d 2

Směs 100 g uhličitanu nikelnatého (49 % Ni) a 241 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 70 % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 15 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 650 °C vyšší než 45 kPa, na teplotu 1 320 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazená vlitím na korundovou desku. Zchladlý sklovitý meziprodukt byl za sucha rozemlet a poté byl zahřát na teplotu 730 °C a po zchladnutí rozetřen. Bylo získáno 195 g produktu, který obsahoval více než 98 % cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého v mikrokrytalické jemnozrnné podobě.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Vysokoteplotní způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého vyznačující se tím, že dihydrogenfosforečnan nikelnatý nebo výchozí směs sestávající z hydrogenfosforečnanu nikelnatého nebo fosforečnanu nikelnatého a kyseliny fosforečné nebo výchozí směs sestávající z oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu nikelnatého a kyseliny fosforečné, přičemž směsi obsahují jednotlivé složky v množstvích odpovídajících mol. poměru P_2O_5/Ni rovném 0,99 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívají, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než 20 °C/min a tenze vodní páry v prostoru kalcinace je 40 až 100 kPa, na teplotu vyšší než 1 250 °C, s výhodou vyšší než 1 300 °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 vyšší než 720 °C a nižší než 1 000 °C, kdy nastane rekrystalizace meziproduktu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku cyklo-tetrafosforečnanu dinikelnatého, který se s výhodou nakonec ještě 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 hmotnostní koncentrace 1 až 15 %.