



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

264247

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(21) PV 2208-88.Y
(22) Přihlášeno 01 04 88

(40) Zveřejněno 16 09 88
(45) Vydáno 15 08 89

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE,
MAZAN PAVOL ing., LIPNÍK nad Bečvou

(54)

**Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů
zinečnato-hořečnatých**

(57) Způsob syntézy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-hořečnatých $c\text{-Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde $x \in (0,2)$ spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu zinečnatého a hořečnatého a kyseliny fosforečné, přičemž rychlost ohřevu je menší než $60^\circ\text{C}/\text{min}$, na teplotu 280 až 800°C a v prostoru kalcinace je tenze páry vyšší než 10 kPa.

CS 264247 B1

Vynález se týká způsobu přípravy podvojných cyklotetrafosforečnanů zinečnato-hořečnatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany zinečnato-hořečnaté jsou vyjádřeny vzorcem $c\text{-Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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, jsou bílé až bezbarvé a jejich použití může být jako nebarevné speciální hygienicky a ekologicky nezávadné pigmenty či 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 se zinečnatými a hořečnatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-hořečnatých 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 či agrochemické účely, které nevyžadují zcela čisté produkty, je tento způsob jen málo vhodný. Při této metodě jsou totiž vysoké nároky na energii, neboť je třeba převádět výchozí směs do taveniny za vysokých teplot a tu pak 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 zinečnato-hořečnatých vzorce $c\text{-Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do hodnot blízkých se dvěma, podle vynálezu vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, uhličitán zinečnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitánem nebo hydroxiduhličitánem hořečnatým ve vzájemném poměru Zn/Mg odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$ se kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů ke dvojnásobnému odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5 / (\text{Zn} + \text{Mg})$ rovnému hodnotě 0,95 až 1,4, s výhodou hodnotě 1 až 1,05, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na zinečnatou a hořečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 45 až 90 hmot. % H_3PO_4 , a výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 2 h volně reagovat s výhodou za míchání a poté se začne zahřívat rychlostí menší než 60°C/min , s výhodou rychlostí 1 až 5°C/min , na teplotu 280 až 800°C , s výhodou na teplotu 400 až 650°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 10 kPa, s výhodou 60 až 100 kPa.

Vzájemný poměr zinečnatých a hořečnatých sloučenin ve výchozí směsi se volí podle požadavku na obsah zinečnatých a hořečnatých kationtů v produktu. Obsah hořečnatých 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, neboť pak by se totiž nejednalo o podvojný

produkt, ale o čistý cyklo-tetrafosforečnan di-zinečnatý $c\text{-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, resp. o čistý cyklo-tetrafosforečnan dihořečnatý $c\text{-Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Množství kyseliny fosforečné ve výchozí směsi, vyjádřené molárním poměrem $\text{P}_2\text{O}_5 / (\text{Zn} + \text{Mg})$, 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 zinečnaté a hořečnaté 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, jež navíc má charakter řídké suspenze. Její kalcinace potom přináší technické problémy oproti kalcinaci směsi menšího objemu, která by byla v podobě tuhé či pastovité, jež vzniká, je-li použita kyselina fosforečná koncentrace v uvedeném výhodném rozsahu 45 až 90 hmot. %. Ponechání směsi obsahující fosforečnanové, zinečnaté a hořečnaté ionty před kalcinací alespoň 2 h samovolně reagovat, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí zinečnaté a hořečnaté sloučeniny s kyselinou fosforečnou, to je neutralizační reakce při použití hydroxidů, či zejména pak rozkladné reakce uhličitánů, neboť 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 60°C/min se volí proto, aby jednotlivé dehydratační a kondenzační reakce postupně probíhající vesměs mohly při teplotách (nebo v jejich blízkosti), při kterých k nim dochází, proběhnout co nejpomaleji tím s co nejvyšším výtěžkem. Jinak by docházelo k nežádoucímu štěpení meziproductů za uvolňování fosforečné složky, jež by pak 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 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 (280°C) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částíček podvojných cyklotetrafosforečnanů zinečnato-hořečnatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace (800°C) souvisí s termickou stabilitou podvojných cyklotetrafosforečnanů zinečnato-hořečnatých, neboť některé při této teplotě nakongruentně tají. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 400 až 650°C je dána tím, že podvojně cyklotetrafosforečnany vznikají při teplotě nad 400°C již s dostatečnou rychlostí a zprvu se tvoří

amorfni produkty přecházejí na mikrokrystaly, jež jsou z hlediska uvažovaného použití, jeho nevhodnější formou. Horní hranice této výhodné teplotní oblasti (650 °C) je pak dána tím, že při této teplotě již reakce vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů 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 10 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 nežádoucích neporézní krusty na povrchu částec 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 brzdění 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 výhodnou hmotnostní koncentrací 0,5 až 10 %. Tato operace se provádí ev. jako vyčištění získaného produktu při jeho potřebě v čistě podobě. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Podvojný cyklo-tetrafosforečnan zinečnato-hořečnatý působením těchto kyselin odolávají. Jestliže se podvojný cyklo-tetrafosforečnan zinečnato-hořečnatý připravují pro použití k pigmentářským či 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 zinečnato-hořečnatých 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 zinečnaté sloučeniny. Za podmínek přípravy produktu podle vynálezu

v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit téměř čisté podvojný cyklo-tetrafosforečnan zinečnato-hořečnatý. V případě získání méně čistých produktů je lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

V dalším jsou uvedeny příklady přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-hořečnatých způsobem podle vynálezu.

Příklad 1

100 g uhličitanu zinečnatého, (s obsahem 51 % Zn) a 65,4 g uhličitanu hořečnatého (s obsahem 29 % Mg) bylo smícháno s 480 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 65 % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 3 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 2 °C/min na teplotu 480 °C s výdrží 4 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 95 kPa. Bylo získáno 329 g produktu, který obsahoval 91 % podvojného cyklotetrafosforečnanu zinečnato-hořečnatého vzorce $c-ZnMgP_4O_{12}$.

Příklad 2

100 g oxidu zinečnatého (s obsahem 79 % Zn) a 35,4 g hydroxid-uhličitanu hořečnatého (s obsahem 35 % Mg) bylo opatrně smícháno s 722 g kyseliny fosforečné koncentrace 45 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 5 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 1 °C/min na teplotu 550 °C s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 75 až 85 kPa. Bylo získáno 352 g produktu, jež byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 4 hmot. % HCl. Po promytí vodou a usušení při 130 °C bylo získáno 344 g produktu s obsahem 97 % $c-Zn_{1,5}Mg_{0,5}P_4O_{12}$.

Příklad 3

50 g kaše hydroxidu zinečnatého (s obsahem 30,6 % Zn) a 71,1 g kaše hydroxidu hořečnatého (s obsahem 24 % Mg) bylo opatrně smícháno s 224 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 2 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 5 °C/min na teplotu 510 °C s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 90 kPa. Bylo získáno 193 g produktu, jež obsahoval 93,5 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu zinečnato-hořečnatého vzorce $c-Zn_{0,5}Mg_{1,5}P_4O_{12}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-hořečnatých vzorce $c-Zn_{2-x}Mg_xP_4O_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, uhličitan zinečnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitanem nebo hydroxid-uhličita-

nem hořečnatým ve vzájemném poměru Zn/Mg odpovídajícím molární vztahu $(2-x)/x$, se kalcinují s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným katontům odpovídá molárnímu poměru $P_2O_5/(Zn+Mg)$ rovnému hodnotě 0,95 až 1,4, s výhodou hodnotě 1 až 1,05, při-

5

čemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na zinečnatou a hořečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou s výhodou koncentrace 45 až 90 hmot. % H_3PO_4 a výchozí směs se s výhodou ponechá alespoň 2 h volně reagovat s výhodou za míchání a poté se začne zahřívat rychlostí menší než $60^\circ\text{C}/\text{min}$, s výhodou rychlostí 1 až $5^\circ\text{C}/\text{min}$, na teplotu 280 až

6

800°C , s výhodou na teplotu 400 až 650°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 10 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 %.