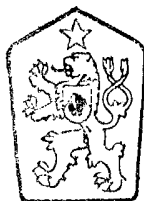


ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) 263981

(13) B1

(21) PV 866-88.A
(22) Přihlášeno 11 02 88

(40) Zveřejněno 16 09 88
(45) Vydáno 15 07 89

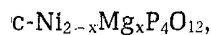
(51) Int. Cl. 4
C 01 B 25/44

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů
nikelnato-hořečnatých

(57) Způsob syntézy podvojných cyklo-
-tetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých



kde $x = (0; 2)$, spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu nikelnatého a hořečnatého a kyseliny fosforečné, přičemž rychlost ohřevu je menší, než $45^\circ\text{C}/\text{min.}$, na teplotu 300 až 1100°C a v prostoru kalcinace je tenze páry vyšší, než 20 kPa .

Vynález se týká způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany nikelnato-hořečnaté jsou vyjádřeny vzorcem



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 i žlutozelenou barevností a jejich použití může být jako barevné 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 s nikelnatými a hořečnatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnato-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 přihřívání) 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 nikelnato-hořečnatých vzorce



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, uhličitán nebo hydroxid-uhličitán nikelnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitánem nebo hydroxid-uhličitánem hořečnatým ve vzájemném poměru Ni/Mg odpovídajícím molárnímu vztahu $(2-x)/x$ se kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů ke dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Ni} + \text{Mg})$ rovnému hodnotě 0,96 až 1,30, s výhodou hodnotě 1 až 1,04, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na nikelnatou a hořečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 95 hmot. procent H_3PO_4 a výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 1 hod. volně reagovat, s výhodou za míchání, a potom se začne zahřívát rychlostí menší, než $45^\circ\text{C}/\text{min.}$, s

výhodou rychlostí 1 až $8^\circ\text{C}/\text{min.}$, na teplotu 300 až 1100°C , s výhodou na teplotu 400 až 750°C , přičemž v prostoru kalcinace je tlak vodní páry vyšší, než 20 kPa, s výhodou 60 až 100 kPa.

Vzájemný poměr nikelnatých a hořečnatých sloučenin ve výchozí směsi se volí podle požadavku na obsah nikelnatých 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 dinikelnatý $c\text{-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Ni} + \text{Mg})$, 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 nikelnaté a hořečnaté suroviny (příměsi kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 0,96 až 1,30, přičemž výhodnější je, je-li fosforečnanových aniontů malý přebytek (1 až 1,04), 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 30 až 85 hmot. %. Ponechání směsi obsahující fosforečnanové, nikelnaté a hořečnaté ionty před kalcinací alespoň 1 hod. samovolně reagovat, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí nikelnaté 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 reagujících výchozí směsi. Zahřívání směsi rychlostí menší, než $45^\circ\text{C}/\text{min.}$ 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, jež by pak kondenzovala samostatně na polyfosforečné kyseliny a tím

znečišťovala hlavní produkt a snižovala jeho výtěžek.

Při volbě velmi nízké rychlosti záhřevu 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 meziproduktů. Spodní nutná hranice teploty kalcinace (300 °C) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částeczek podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelato-hořečnatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace (1100 °C) souvisí s termickou stabilitou podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelato-hořečnatých, které při této teplotě nekongruentně tají.

Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 400 až 750 °C je dána tím, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany vznikají při teplotě nad 400 °C již s dostatečnou rychlostí a zprvu se tvořící amorfní produkty přecházejí na mikrokrystalky, jež jsou z hlediska uvažovaného použití, jeho nejvhodnější formou. Horní hranice této výhodné teplotní oblasti (750 °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 20 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 nežádoucí neporézní krusty na povrchu částeczek 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 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 eventuálně zbytky výchozí směsi, které

tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany nikelato-hořečnaté působení těchto kyselin odolávají. Jestliže se podvojně cyklo-tetrafosforečnany nikelato-hořečnaté 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 nikelato-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 nikelnaté sloučeniny. Za podmínek přípravy produktu uvedených v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit téměř čisté podvojně cyklo-tetrafosforečnany nikelato-hořečnaté. V případě získání méně čistých produktů je lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

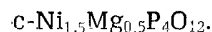
V dalším jsou uvedeny příklady přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelato-hořečnatých způsobem podle vynálezu.

Příklad 1

100 g uhličitany nikelnatého (s obsahem 49 % Ni) a 70 g uhličitany hořečnatého (s obsahem 29 % Mg) bylo smícháno s 508 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 65 % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 5 hod. samovolně reagovat. Potom byla směs zahřívána rychlostí 3 °C/min. na teplotu 600 °C s výdrží 2 hod. na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 95 kPa. Bylo získáno 332,9 g produktu, který obsahoval 90 procent podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu nikelato-hořečnatého vzorce $C-NiMgP_4O_{12}$.

Příklad 2

100 g hydroxid-uhličitany nikelnatého (s obsahem 54 % Ni) a 21,3 g hydroxid-uhličitany hořečnatého (s obsahem 35 % Mg) bylo opatrně smícháno s 545 g kyseliny fosforečné koncentrace 45 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 6 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 6 °C/min na teplotu 550 °C s výdrží 3 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 75 až 85 kPa. Bylo získáno 255 g produktu, jež byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 4 hmot. % HCl . Po promytí vodou a usušení při 160 °C bylo získáno 266 g produktu s obsahem 97 %

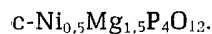


Příklad 3

50 g uhličitany nikelnatého (s obsahem 49 % Ni) a 126,9 g kaše hydroxidu hořečnatého

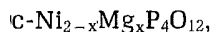
tého (s obsahem 24 % Mg) bylo opatrně smícháno s 393 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 3 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 3 °C/min na teplotu 500 °C s výdrží 4 h na této tep-

lotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 90 kPa. Bylo získáno 318,9 g produktu, jež obsahoval 91,5 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu nikelnatohořečnatého vzorce



PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnatohořečnatých



kde x může být v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, uhličitán nebo hydroxid-uhličitán nikelnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitánem nebo hydroxid-uhličitánem hořečnatým ve vzájemném poměru Ni/Mg odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$, se kalcinují s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů vůči dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Ni} + \text{Mg})$ rovnému hodnotě 0,96 až 1,3, s výhodou hodnotě 1 až

1,04, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na nikelnatou a hořečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 30 až 85 hmot. % H_3PO_4 a výchozí směs se s výhodou ponechá alespoň 1 h, volně reagovat, s výhodou za míchání, a poté se začne zahřívát rychlostí menší než 45 °C/min, s výhodou rychlostí 1 až 8 °C/min, na teplotu 300 až 1 100 °C, s výhodou na teplotu 400 až 750 °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 %.