

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 785

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(21) PV 5026 - 88.H

(22) Přihlášeno 13 07 88

(40) Zveřejněno 11. 04 89

(45) Vydáno 29 06 90

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc.,
PARDUBICE,
MAZAN PAVOL ing., LIPNÍK NAD BEČVOU

(54)

Způsob přípravy podvojných cyklo-tetra-
fosforečnanů kobaltnato-hořečnatých

(57) Způsob spočívá v kalcinaci směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu kobaltnatého a hořečnatého v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{Co/Mg} = (2-x)/x$ a kyseliny fosforečné v množství odpovídajícím poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Mg})$ rovnému hodnotě 0,98 až 1,3, přičemž rychlost ohřevu je menší než 50 °C/min, na teplotu 260 až 1060 °C a v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa.

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

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnato-hořečnaté jsou vyjádřeny vzorcem $c\text{-Co}_2\text{-xMg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 modrofialovou barevností. Dosud jediný uváděný způsob přípravy těchto látek spočívá v jejich krystalizaci z chladnoucí taveniny, obsahující v potřebných množstvích fosforečnanové anionty spolu s kobaltnatými a hořečnatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-hořečnatých je však vhodný především pro preparativní laboratorní účely. Lze tak sice připravit velmi čisté produkty, avšak pro širší technologická využití, která 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 kobaltnato-hořečnatých vzorce $c\text{-Co}_2\text{-xMg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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, uhličitán nebo hydroxid-uhličitán kobaltnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitánem nebo hydroxid-uhličitánem hořečnatým ve vzájemném poměru Co/Mg odpovídajícím molárně vztahu $(2-x)/x$ se kalcinuje s kyselinou fosforečnou ve výchozí směsi, kde množství fosforečnanových aniontů ke dvojmocným kationtům odpovídá molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Mg})$ rovnému hodnotě 0,96 až 1,3, s výhodou hodnotě 1 až 1,05, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na kobaltnatou a hořečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou s výhodou koncentrace 50 až 85 hmot. % H_3PO_4 a výchozí směs se s výhodou ponechá dále alespoň 2 hodiny volně reagovat, s výhodou za míchání, a poté se začne zahřívat rychlostí menší než 50°C , s výhodou rychlostí 1 až 8°C/min , na teplotu 260 až 1060°C , s výhodou na teplotu 350 až 800°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa s výhodou 60 až 100 kPa.

Vzájemný poměr kobaltnatých a hořečnatých sloučenin ve výchozí směsi se volí podle požadavku na obsah kobaltnatých 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 dikobaltnatý $c\text{-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Mg})$, 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 kobaltnaté a hořečnaté suroviny (příměsí kovů) je třeba poměr upravit v uvedeném rozsahu 0,96 až 1,3, 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 50 až 85 hmot. %. Ponechá-

ní směsi obsahující fosforečnanové, kobaltnaté a hořečnaté ionty před kalcinací alespoň 2 h samovolně reagovat, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí kobaltnaté 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 $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 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 zabránovat možnému štěpení meziproductů. Spodní nutná hranice teploty kalcinace ($260\text{ }^{\circ}\text{C}$) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částíček podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-hořečnatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace ($1060\text{ }^{\circ}\text{C}$) souvisí s termickou stabilitou podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-hořečnatých, které již při této teplotě mohou nekongruentně tát. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 350 až $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ je dána tím, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany vznikají při teplotě nad $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ již s dostatečnou rychlostí a zprvu se tvořící amorfni produkty přecházejí na mikrokrystalky, jež jsou z hlediska uvažovaného použití, jeho nejvhodnější formou. Horní hranice této výhodné teplotní oblasti ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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 productů 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 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 ev. jako vyčištění získaného produktu při jeho potřebě v čisté podobě. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnato-hořečnaté působení těchto kyselin odolávají. Jestliže se podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnato-hořečnaté připravovaly za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

Způsob umožňuje přípravu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-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 kobaltnaté sloučeniny. Za podmínek přípravy produktu podle vynálezu v předmětu vynálezu jako výhodné, lze připravit téměř čisté podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltato-hořečnaté. V případě získání méně čistých produktů je lze způsobem podle vynálezu vyčistit.

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

Příklad 1

100 g uhličitanu kobaltnatého (s obsahem 49 % Co) a 69,7 g uhličitanu hořečnatého (s obsahem 29 % Mg) bylo smícháno s 511 g kyseliny fosforečné hmotnostní koncentrace 65 % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 3 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 5 °C/min na teplotu 450 °C s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 95 kPa. Bylo získáno 339 g produktu, který obsahoval 98 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu kobaltato-hořečnatého vzorce $\text{c-CoMgP}_4\text{O}_{12}$.

Příklad 2

100 g hydroxid-uhličitanu kobaltnatého (s obsahem 57 % Co) a 22,4 g hydroxid-uhličitanu hořečnatého (s obsahem 35 % Mg) bylo opatrně smícháno s 573 g kyseliny fosforečné koncentrace 45 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 2 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 8 °C/min na teplotu 500 °C s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 75 až 85 kPa. Bylo získáno 258 g produktu, jež byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 4 hmot. % HCl . Po promytí vodou a usušení při 110 °C bylo získáno 254 g produktu s obsahem 99,5 % $\text{c-Co}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Příklad 3

50 g uhličitanu kobaltnatého (s obsahem 49 % Co) a 126,3 g kaše hydroxidu hořečnatého (s obsahem 24 % Mg) bylo opatrně smícháno s 391 g kyseliny fosforečné koncentrace 85 hmot. % H_3PO_4 a ponecháno za občasného míchání 1 h samovolně reagovat. Poté byla směs zahřívána rychlostí 10 °C/min na teplotu 400 °C s výdrží 2 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 90 kPa. Bylo získáno 322 g produktu, jež obsahoval 98,5 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu kobaltato-hořečnatého vzorce $\text{c-Co}_{0,5}\text{Mg}_{1,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltinato-hořečnatých vzorce $c\text{-Co}_2\text{-}_x\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blížících se k nule až do hodnot blížících se dvěma, vyznačující se tím, že oxid, hydroxid, uhličitán nebo hydroxid-uhličitán kobaltnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitánem nebo hydroxid-uhličitánem hořečnatým ve vzájemném poměru Co/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 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Mg})$ rovnému hodnotě 0,98 až 1,3, s výhodou hodnotě 1 až 1,05, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na kobaltnatou a hořečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 50 až 85 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 50°C/min , s výhodou rychlostí 1 až 8°C/min , na teplotu 260 až 1060°C , s výhodou na teplotu 350 až 800°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 %.