



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 696

(21) PV 5024-88.D
(22) Přihlášeno 13 07 88

(40) Zveřejněno 11 04 89
(45) Vydáno 3.12.1990

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc.,
BRANDOVÁ DAGMAR ing. CSc., PARDUBICE

(54)

Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů
mědnato-hořečnatých

(57) Způsob spočívá v kacinací směsi
oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydro-
xid-uhličitanu mědnatého a hořečnatého
v množství odpovídajících molárnímu poměru
 $\text{Cu/Mg} = (2-x)/x$ a kyseliny fosforečné v
množství odpovídajících poměru $\text{P}_2\text{O}_5/$
(Cu+Mg) rovnému hodnotě 0,95 až 1,4, při-
čemž rychlost ohřevu je menší než 30 °C/min,
na teplotu 310 až 890 °C a v prostoru kal-
cinace je tenze páry vyšší než 20 kPa.

266 696

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

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany mědnato-hořečnaté jsou vyjádřeny vzorcem $c-Cu_{2-x}Mg_xP_4O_{12}$, kde x může být v rozmezí od hodnot blížících se nule až do hodnot blížících se dvěma. Tyto sloučeniny se vyznačují vysokou termickou a chemickou stabilitou a jsou bílé až zelenobílé. Dosud jediný uváděný způsob přípravy těchto látek spočívá v jejich krystalizaci z chladnoucí taveniny, obsahující v potřebných množstvích fosforečnanové anionty spolu s mědnatými a hořečnatými kationty. Tento způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů mědnato-hořečnatých je však vhodný především pro preparativní laboratorní účely. Lze tak sice připravit velmi čisté produkty, avšak pro širší technologické využití je tento způsob 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 vyhřívání) 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 měďnato-hořečnatých vzorce $c\text{-Cu}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 nebo hydroxid-uhličitán měďnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitánem nebo hydroxid-uhličitánem hořečnatým ve vzájemném poměru Cu/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 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Cu}+\text{Mg})$ rovnému hodnotě 0,95 až 1,4, s výhodou hodnotě 1 až 1,05, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na měďnatou a hořečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 40 až 85 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 $30^\circ\text{C}/\text{min}$, s výhodou rychlostí 1 až $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na teplotu 310 až 890°C , s výhodou na teplotu 400 až 700°C , přičemž v prostoru kalcinace je tenze vodní páry vyšší než 20 kPa, s výhodou 60 až 100 kPa.

Vzájemný poměr měďnatých a hořečnatých sloučenin ve výchozí směsi se volí podle požadavku na obsah měďnatých 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 diměďnatý $c\text{-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Cu}+\text{Mg})$, 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 měďnaté a hořečnaté suroviny (příměsí 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 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 menšího objemu, která by byla v podobě tuhé či pastovité, jež vzniká, je-li použita kyselina fosforečná koncentrace v uvedeném výhodném rozsahu 40 až 85 % hmot. Ponechání směsi obsahující fosforečnanové, měďnaté a hořečnaté ionty před kalcinací alespoň 2 h samovolně reagovat, je výhodné pro dostatečné proběhnutí úvodní reakce výchozí měďnaté 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 by vlastní kalcinaci komplikovaly. Z toho důvodu je také výhodné míchání reagující výchozí směsi. Zahřívání směsi rychlostí menší než 30 °C/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 (310 °C) je dána teplotou pozvolného vzniku prvních částecek podvojných cyklo-tetrafosforečnanů měď-

nato-hořečnatých. Horní hranice teplotní oblasti kalcinace (890°C) souvisí s termickou stabilitou podvojných cyklo-tetrafosforečnanů mědnato-hořečnatých, neboť některé z nich mohou při této teplotě již nekongruentně tát. Výhodná teplota kalcinace v rozmezí 400 až 700°C je dána tím, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany vznikají při teplotě nad 400°C již s dostatečnou rychlostí a zprvu se tvořící amorfnní produkty přecházejí na mikrokrystalky, jež jsou z hlediska uvažovaného použití, jeho nejvhodnější formou. Horní hranice této výhodné teplotní oblasti (700°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 k 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 zabranuje také vzniku nežádoucí neporézní krusty na povrchu částecek 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 2% . Tato operace se provádí ev. jako vyčiš-

tění 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 mědnato-hořečnaté působení těchto kyselin odolávají. Jestliže se podvojně cyklo-tetrafosforečnany mědnato-hořečnaté připravovaly za podmínek podle vynálezu uvedených jako s výhodou, není třeba toto čištění provádět.

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

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

Příklad 1

100 g uhličitanu mědnatého (s obsahem 51 % Cu) a 67,3 g uhličitanu hořečnatého (s obsahem 29 % Mg) bylo smícháno s 490 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 480 °C s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 85 až 95 kPa. Bylo získáno 334 g produktu, který obsahoval 97 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu mědnato-hořečnatého vzorce $c-CuMgP_4O_{12}$.

Příklad 2

266 696

100 g hydroxid-uhličitanu měďnatého (s obsahem 57 % Cu) a 20,8 g hydroxid-uhličitanu hořečnatého (s obsahem 35 % Mg) bylo opatrně smícháno s 526 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 263 g produktu, jež byl dále čištěn loužením kyselinou chlorovodíkovou koncentrace 1 hmot. % HCl. Po promytí vodou a usušení při 120 °C bylo získáno 257 g produktu s obsahem 98,5 % $\text{c-Cu}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{-P}_4\text{O}_{12}$.

Příklad 3

50 g uhličitanu měďnatého (s obsahem 51 % Cu) a 122 g kaše hydroxidu hořečnatého (s obsahem 24 % Mg) bylo opatrně smícháno s 379 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 520 °C s výdrží 1 h na této teplotě. Tenze vodní páry v prostoru kalcinované směsi byla udržována 80 až 90 kPa. Bylo získáno 315 g produktu, jež obsahoval 98 % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu měďnato-hořečnatého vzorce $\text{c-Cu}_{0,5}\text{Mg}_{1,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

266 696

1. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů měďnato-hořečnatých vzorce $c\text{-Cu}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 měďnatý spolu s oxidem, hydroxidem, uhličitánem nebo hydroxid-uhličitánem hořečnatým ve vzájemném poměru Cu/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 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Cu}+\text{Mg})$ rovnému hodnotě 0,95 až 1,4, s výhodou hodnotě 1 až 1,05, přičemž výchozí směs se připraví tím způsobem, že se na měďnatou a hořečnatou sloučeninu působí kyselinou fosforečnou, s výhodou koncentrace 40 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 $30^\circ\text{C}/\text{min}$, s výhodou rychlostí 1 až $10^\circ\text{C}/\text{min}$, na teplotu 310 až 890°C , s výhodou na teplotu 400 až 700°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 2 %.