



УКРАЇНА

(19) **UA**(11) **93758**(13) **U**

(51) МПК

C01B 25/26 (2006.01)**C01B 25/45** (2006.01)**B01J 23/80** (2006.01)**B01J 23/75** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**(21)** Номер заявки: **u 2014 05425****(22)** Дата подання заявки: **21.05.2014****(24)** Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **10.10.2014****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.10.2014, Бюл.№ 19****(72)** Винахідник(и):**Антрапцева Надія Михайлівна (UA),
Біла Галина Миколаївна (UA),
Максін Віктор Іванович (UA)****(73)** Власник(и):**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ,
вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ-41, 03041
(UA)****(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ БЕЗВОДНИХ ЦИНК-КОБАЛЬТ(II) МОНОФОСФАТІВ****(57)** Реферат:

Спосіб одержання твердого розчину безводних цинк-кобальт(II) монофосфатів шляхом нагрівання вихідних реагентів та охолодження. Як вихідну сировину використовують гідратовані фосфати складу $Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ($0 < x \leq 1,00$), які протягом 2,4-0,7 годин нагрівають зі швидкістю 2,5-10,0 град./хв. до температури 360-400 °С та охолоджують на повітрі природним шляхом.

UA 93758 U

Корисна модель належить до неорганічної хімії, а саме до технології солей фосфатної кислоти - твердого розчину безводних цинк-кобальт(II) монофосфатів загальної формули $\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, $0 < x \leq 1,0$, які використовують в хімічній промисловості як каталізatori органічного синтезу.

Найбільш близьким до способу, що пропонується корисною моделлю, за технічною суттю і результатом, що досягається, є спосіб одержання безводних цинк-кобальт(II) фосфатів складу $\gamma\text{-Zn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ і $\gamma\text{-(Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_3(\text{PO}_4)_2$. Відповідно до відомого способу, на першій стадії процесу готують індивідуальні безводні цинк і кобальт фосфати. Потім механічну суміш індивідуальних фосфатів $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, взятих у мольному співвідношенні $\text{Zn}/\text{Co}=2:1$ і $1:1$, нагрівають у відкритому платиновому тиглі до $800 \pm 10^\circ\text{C}$ і витримують при цій температурі протягом одного місяця. Задля досягнення повної гомогенності двічі на тиждень виконують загартування і розмелювання. Кінцевий продукт термообробки загартовують в рідкому азоті (Nord A.G. Crystallographic Studies of the Farringtonite-type Phases $\gamma\text{-Zn}_2\text{Co}(\text{PO}_4)_2$ and $\gamma\text{-(Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5})_3(\text{PO}_4)_2$ // Acta Cryst. - 1984. - Vol. B40. - P. 191-194).

Недоліком найближчого аналога стосовно способу, що пропонується корисною моделлю, є:
- висока енергоємність технологічного процесу, зумовлена високими температурами та довготривалим нагріванням вихідних речовин;
- складність та багатоступінчастість технологічних операцій.

В основу корисної моделі поставлена задача розробити енергозберігаючий спосіб одержання твердого розчину безводних цинк-кобальт(II) монофосфатів загальної формули $\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, $0 < x \leq 1,0$, який дозволяє за спрощеною одностадійною технологічною схемою отримати цільовий і продукт високої якості.

Поставлена задача вирішується низькотемпературною термообробкою в динамічному режимі гідратованих фосфатів складу $\text{Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1,00$).

Суть корисної моделі полягає у тому, що для одержання твердого розчину безводних цинк-кобальт(II) монофосфатів загальної формули $\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, $0 < x \leq 1,0$ як вихідну сировину використовують гідратовані фосфати складу $\text{Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1,00$), які протягом 2,4-0,7 годин нагрівають зі швидкістю 2,5-10,0 град./хв. до температури $360\text{-}400^\circ\text{C}$ та охолоджують на повітрі природним шляхом.

В табл. 1 наведено залежність хімічного і фазового складу безводних монофосфатів цинку-кобальту(II), одержаних за способом, що пропонується корисною моделлю, від складу вихідних гідратованих фосфатів. Там же наведено їх ідентифікацію за рентгенометричними і спектроскопічними даними.

В табл. 2 наведено рентгенометричні характеристики двох представників синтезованих безводних монофосфатів різного складу - $\gamma\text{-Zn}_{2,00}\text{Co}_{1,00}(\text{PO}_4)_2$ і $\gamma\text{-Zn}_{2,95}\text{Co}_{0,05}(\text{PO}_4)_2$.

Дані табл. 1,2 доводять факт утворення твердого розчину безводних цинк-кобальт(II) монофосфатів загальної формули $\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, $0 < x \leq 1,0$, способом, що пропонується корисною моделлю.

Таблиця 1

Залежність складу твердого розчину безводних монофосфатів загальної формули $\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, ($0 < x \leq 1,0$) від складу вихідних гідратованих фосфатів

Склад вихідного гідратованого фосфату тетрагідрату					Склад безводних монофосфатів				
Хімічний	мас. %				мас. %			Хімічний	Фазовий (за результатами ІЧ спектроскопічного і рентгенофазового аналізів)
	Zn	Co	P	H ₂ O	Zn	Co	P		
$\text{Zn}_{2,95}\text{Co}_{0,05}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	42,13	0,64	13,54	15,73	49,99	0,76	16,07	$\text{Zn}_{2,95}\text{Co}_{0,05}(\text{PO}_4)_2$	Твердий розчин безводних монофосфатів загальної формули $\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, ($0 < x \leq 1,0$)
$\text{Zn}_{2,80}\text{Co}_{0,20}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	39,92	2,58	13,57	15,76	47,57	3,06	16,11	$\text{Zn}_{2,80}\text{Co}_{0,20}(\text{PO}_4)_2$	
$\text{Zn}_{2,64}\text{Co}_{0,36}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	38,02	4,68	13,72	15,79	44,97	5,53	16,15	$\text{Zn}_{2,64}\text{Co}_{0,36}(\text{PO}_4)_2$	
$\text{Zn}_{2,41}\text{Co}_{0,59}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	35,00	6,21	13,72	15,80	42,21	9,09	16,21	$\text{Zn}_{2,41}\text{Co}_{0,59}(\text{PO}_4)_2$	
$\text{Zn}_{2,10}\text{Co}_{0,90}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	30,30	11,81	13,73	15,82	36,10	13,95	16,30	$\text{Zn}_{2,10}\text{Co}_{0,90}(\text{PO}_4)_2$	
$\text{Zn}_{2,00}\text{Co}_{1,00}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	28,95	13,05	13,73	15,94	34,44	15,52	16,33	$\text{Zn}_{2,00}\text{Co}_{1,00}(\text{PO}_4)_2$	

*Умови синтезу: температура 380 °С, швидкість нагрівання - 5 град./хв. тривалість - 1,3 год.

Таблиця 2

Рентгенометричні характеристики безводних монофосфатів твердого розчину
 $\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, $0 < x \leq 1,0$

$\gamma\text{-Zn}_{2,00}\text{Co}_{1,00}(\text{PO}_4)_2$		$\gamma\text{-Zn}_{2,95}\text{Co}_{0,05}(\text{PO}_4)_2$	
d, нм	I/I ₀ , %	d, нм	I/I ₀ , %
0,559	6	0,559	7
0,434	47	0,435	32
0,401	24	0,403	48
0,386	18	0,386	18
0,368	5	0,368	5
0,342	100	0,341	100
0,322	13	0,323	18
0,302	14	0,303	10
0,2903	9	0,2905	14
0,2800	26	0,2802	22
0,2734	9	0,2734	11
0,2625	9	0,2626	7
0,2507	46	0,2508	40
0,2445	45	0,2446	52
0,2394	13	0,2396	18
0,2235	10	0,2235	9
0,2090	27	0,2093	34
0,2032	21	0,2032	19
0,1842	13	0,1844	8
0,1814	8	0,1816	14
0,1768	12	0,1767	6
0,1743	8	0,1742	11
0,1696	6	0,1697	8
0,1671	13	0,1673	16
0,1554	23	0,1553	12

Нижче наведено конкретні приклади одержання безводних цинк-кобальт(II) монофосфатів різного хімічного складу.

Приклад 1. Гідратований фосфат складу $\text{Zn}_{2,0}\text{Co}_{1,0}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ масою 230 г нагрівають протягом 1,2 год. зі швидкістю 5,0 град./хв. до температури 380 °С. Фосфат, що утворюється, охолоджують на повітрі до кімнатної температури. Одержують безводний монофосфат складу $\gamma\text{-Zn}_{2,0}\text{Co}_{1,0}(\text{PO}_4)_2$. Вміст в ньому, мас. %: Zn - 34,44; Co - 15,52; P - 16,33. Вихід готового продукту - 99,4 %.

Приклад 2. Гідратований фосфат складу $\text{Zn}_{2,8}\text{Co}_{0,2}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ масою 350 г нагрівають протягом 0,7 год. зі швидкістю 10,0 град./хв. до температури 400 °С. Фосфат, що утворюється, охолоджують на повітрі до кімнатної температури.

Одержують безводний монофосфат складу $\gamma\text{-Zn}_{2,8}\text{Co}_{0,2}(\text{PO}_4)_2$. Вміст в ньому, мас. %: Zn - 47,57; Co - 3,06; P - 16,11. Вихід готового продукту - 98,6 %.

Приклад 3. Гідратований фосфат складу $\text{Zn}_{2,41}\text{Co}_{0,59}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ масою 400 г нагрівають протягом 2,4 год. зі швидкістю 2,5 град./хв. до температури 360 °С. Фосфат, що утворюється, охолоджують на повітрі до кімнатної температури.

Одержують безводний монофосфат складу $\gamma\text{-Zn}_{2,41}\text{Co}_{0,59}(\text{PO}_4)_2$. Вміст в ньому, мас. %: Zn - 42,21; Co - 9,09; P - 16,21. Вихід готового продукту - 99,1 %.

Приклад 4. Синтез виконують аналогічно прикладу 1, але нагрівають зі швидкістю 15,0 град./хв. При цьому невиправдано збільшуються енерговитрати процесу.

Приклад 5. Синтез виконують аналогічно прикладу 3, але вихідний фосфат тетрагідрат нагрівають протягом 2,0 год. Одержують продукт, що містить домішки гідратованого фосфату.

В табл. 3 наведено обґрунтування параметрів способу одержання твердого розчину безводних цинк-кобальт(II) монофосфатів загальної формули $\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, $0 < x \leq 1,0$.

Таблиця 3

Обґрунтування параметрів способу одержання твердого розчину безводних монофосфатів загальної формули $\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, ($0 < x \leq 1,0$)

Параметри процесу			Склад цільового продукту	Примітка
Температура, °C	Швидкість нагрівання, град./хв.	Тривалість нагрівання, години		
350	7,0	1,0	-	Домішки гідратованих та аморфних фосфатів
360	7,0	1,0	$\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$	Продукт високої якості
380	7,0	1,0	$\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$	Продукт високої якості
400	7,0	1,0	$\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$	Продукт високої якості
410	7,0	1,0	$\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$	Збільшуються енерговитрати
360	2,0	2,4	-	Домішки аморфних та гідратованих фосфатів
360	2,5	2,4	$\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$	Продукт високої якості
400	5,0	1,4	$\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$	Продукт високої якості
400	10,0	0,7	$\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$	Продукт високої якості
630	15,0	0,7	$\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$	Не раціонально. Збільшуються енерговитрати
250	7,0	0,6	-	Домішки аморфних і гідратованих фосфатів.
400	5,0	1,4	$\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$	Продукт високої якості
360	2,5	2,4	$\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$	Продукт високої якості
900	5,0	3,0	$\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$	Не раціонально. Збільшуються енерговитрати

*За способом - найближчим аналогом: механічну суміш вихідних реагентів - індивідуальних безводних $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ і $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ - нагрівають у відкритому платиновому тиглі до 800 ± 10 °C і витримують при цієї температурі протягом одного місяця. Двічі на тиждень виконують загартовування і розмелювання. Кінцевий продукт термообробки загартовують в рідкому азоті

Із даних табл. 1-3, які характеризують взаємопов'язаний вплив основних параметрів синтезу твердого розчину безводних цинк-кобальт(II) монофосфатів загальної формули $\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, $0 < x \leq 1,0$, впливає, що цільовий продукт високої якості за низькотемпературною спрощеною одностадійною технологічною схемою та зниженими енерговитратами одержують за таких умов: гідратовані фосфати тетрагідрати загальної формули $\text{Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1,00$), нагрівають протягом 2,4-0,7 годин зі швидкістю 2,5-10,0 град./хв. до температури 360-400 °C. Безводний фосфат, що утворюється, охолоджують на повітрі природним шляхом.

Дотримання вказаних параметрів способу одержання твердого розчину безводних цинк-кобальт(II) монофосфатів загальної формули $\gamma\text{-Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2$, $0 < x \leq 1,0$, що пропонується корисною моделлю, дозволяє отримати цільовий продукт високої якості за низькотемпературною одностадійною технологічною схемою, зменшуючи в 20-25 разів енерговитрати.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання твердого розчину безводних цинк-кобальт(II) монофосфатів, що здійснюють шляхом нагрівання вихідних реагентів та охолодження, який **відрізняється** тим, що як вихідну сировину використовують гідратовані фосфати складу $\text{Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1,00$), які протягом 2,4-0,7 годин нагрівають зі швидкістю 2,5-10,0 град./хв. до температури 360-400 °C та охолоджують на повітрі природним шляхом.

Комп'ютерна верстка М. Шамоніна

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601