

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201992301 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2019.12.30(22) Дата подачи заявки
2018.03.26

(51) Int. Cl. C01B 25/37 (2006.01)
C01B 25/26 (2006.01)
C01B 25/42 (2006.01)
C01B 25/44 (2006.01)
C01B 25/45 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ $FE(II)P/FE(II)MetP$ -СОЕДИНЕНИЙ

(31) 10 2017 106 912.7

(32) 2017.03.30

(33) DE

(86) PCT/EP2018/057660

(87) WO 2018/178021 2018.10.04

(71) Заявитель:

ХЕМИШЕ ФАБРИК БУДЕНХАЙМ
КГ (DE)

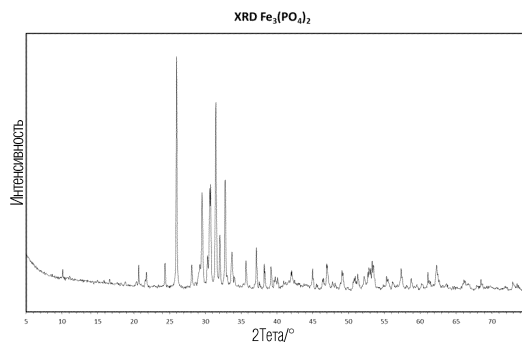
(72) Изобретатель:

Адольф Йоахим, Браун Доминик,
Айх Герхард, Энгерс Давид, Эвальд
Бастиян, Литтершайд Кристиан,
Виссемборски Рюдигер (DE)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II) общей формулы $Fe_3(PO_4)_2$ или свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II)-металла, пиррофосфата железа(II)-металла или метафосфата железа(II)-металла общей формулы $Fe_aMet_b(PO_c)_d$, в которой a представляет число от 1 до 5, b представляет число от >0 до 5, c представляет число от 2,5 до 5, d представляет число от 0,5 до 3, причем Met представляет один или многие металлы, выбранные из группы, состоящей из K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, переходных металлов (d-блока), в частности Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Cu, Zn, а также металлов и полуметаллов третьей, четвертой и пятой главных групп, в частности B, Al, Ga, In, Si, Sn, Sb, Bi, и лантаноидов.



A1

201992301

201992301

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-558395ЕА/025

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ $\text{Fe(II)P}/\text{Fe(II)MetP}$ -СОЕДИНЕНИЙ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способу получения

– свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II) общей формулы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, или

– свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II)-металла, пирофосфата железа(II)-металла или метафосфата железа(II)-металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$, в которой a представляет число от 1 до 5, b представляет число от >0 до 5, c представляет число от 2,5 до 5, d представляет число от 0,5 до 3, и причем Met представляет один или многие металлы, выбранные из группы, состоящей из K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, переходных металлов (d-блока), в частности, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Cu, Zn, а также металлов и полуметаллов третьей, четвертой и пятой главных групп, в частности, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Sb, Bi, и лантаноидов, или комбинаций вышеуказанных фосфатов.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Из литературы известны многочисленные различные способы получения металлфосфатных соединений. В качестве из примеров указаны высокотемпературные твердофазные реакции, золь-гель-процессы, карботермальные синтезы и соосаждения. Ввиду широкого спектра вариантов применения особенно предпочтительны сольвотермальные синтезы и окислительно-восстановительные реакции осаждения, за которыми часто следуют стадии термической обработки, чтобы образовавшиеся прекурсорные соединения перевести в желательные фазы.

При сольвотермальных синтезах исходные вещества подвергаются преобразованию в подходящем растворителе при повышенном давлении в автоклаве при температурах 100–400°C. Благодаря специальным реакционным условиям улучшается растворяющая способность растворителя, так что в этом способе возможны даже реакции, которые в условиях нормального давления не могли бы быть проведены. Часто применяемыми растворителями являются вода (гидротермальные синтезы), короткоцепочечные спирты, аммиак или диоксид углерода.

При окислительно-восстановительных реакциях осаждения исходные вещества вводятся в реакцию в растворе, суспензии или в

смеси друг с другом, причем протекают окислительные и восстановительные процессы, при которых образуется труднорастворимый продукт и выпадает в осадок из соответствующей среды.

Патентный документ WO 98/31630 A1 относится к способу получения синтетических фосфорсодержащих минералов, которые должны иметь улучшенную однородность состава и модифицированные кристаллические структуры, в частности содержащие кальций минералы для цементных композиций, которые должны быть пригодны для восстановления и для замены костей в ортопедических методах и в области стоматологии. В одном примере описано получение фосфата железа(II), причем смешивается и вводится в реакцию водный раствор фосфорноватистой кислоты, H_3PO_2 , с нонагидратом нитрата железа(III), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, в молярном соотношении Fe/P 1:1. При этом сначала в раствор переходит нитрат железа(III), и при взаимодействии, наряду с другими продуктами, помимо прочего, образуется желтое твердое вещество, а также газообразный NO_x . Желтое твердое вещество было подвергнуто термической обработке на воздухе в течение 1 часа при температуре 500°C , и затем проанализировано методом рентгеновской дифрактометрии (XRD). Авторы патентного документа WO 98/31630 A1 заявляют, что продукт термической обработки содержал в качестве основной фазы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ с кристаллической структурой графтонита, вместе с другим аморфным материалом. Однако приведенная для этого в патентном документе WO 98/31630 A1 рентгеновская дифрактограмма вызывает сомнения в том, что продукт действительно содержит $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ с кристаллической структурой графтонита в качестве основной фазы. К тому же недостатком этого способа является очевидная сильная загрязненность продукта и образование NO_x -газа.

Авторы Swider, J. и др., Procedia Engineering, том 98 (2014), стр. 36-41, описывают синтез высокочистого нанокристаллического LiFePO_4 соосаждением в безводной среде. Синтез LiFePO_4 проводится в две технологических стадии. Для этого гептагидрат сульфата железа, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и ацетат лития в инертной атмосфере растворяются в этиленгликоле, и по каплям добавляется раствор дигидрофосфата аммония в этиленгликоле. Образовавшийся при взаимодействии осадок был отделен, многократно промыт ацетоном и высушен на воздухе при 40°C в течение 24 часов. Промежуточный продукт, называемый LiFePO_4 -прекурсором, затем был кальцинирован при $550\text{--}750^\circ\text{C}$ в течение 12

часов в атмосфере инертного газа. Недостатком этого способа являются длительные продолжительности высушивания и кальцинирования, и то, что как соосаждение, так и стадия кальцинирования должны проводиться в атмосфере инертного газа.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задача настоящего изобретения состояла в создании способа получения свободных от кристаллизационной воды производных фосфата железа(II) указанного вначале типа, который преодолевает недостатки способов согласно прототипу, в частности, низкую эффективность и нежелательные побочные реакции.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Эта задача решается согласно изобретению посредством способа получения

- свободного от кристаллизационной воды монометаллического ортофосфата железа(II) общей формулы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, или

- свободного от кристаллизационной воды смешанно-металлического ортофосфата железа(II)-металла, пирофосфата железа(II)-металла или метафосфата железа(II)-металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$, в которой a представляет число от 1 до 5, b представляет число от >0 до 5, c представляет число от 2,5 до 5, d представляет число от 0,5 до 3, и причем Met представляет один или многие металлы, выбранные из группы, состоящей из K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, переходных металлов (d-блока), в частности, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Cu, Zn, а также металлов и полуметаллов третьей, четвертой и пятой главных групп, в частности, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Sb, Bi, и лантаноидов,

или комбинаций вышеуказанных фосфатов,

с технологическими стадиями:

а) получения смеси, содержащей:

- i) соединение (A) железа, выбранное среди Fe(III)-соединений, Fe(III)/Fe(II)-соединений и их смесей, с содержанием от 20 до 90 вес.% смеси, выбранное из группы, состоящей из оксидов, гидроксидов, оксигидроксидов, карбонатов, карбоксилатов, таких как оксалаты, формиаты, ацетаты, цитраты, лактаты, ортофосфатов, фосфонатов, метафосфатов, пирофосфатов, сульфатов, и смесей вышеуказанных соединений,

- ii) восстановитель (B) с содержанием от 5 до 50 вес.% смеси, выбранный из группы, состоящей из фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$, триоксида фосфора $[\text{P}_2\text{O}_3]$, фосфорноватистой кислоты

[H_3PO_2], тетраоксида фосфора [P_2O_4], гиподифосфорной кислоты [$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$], дифосфоновой кислоты [$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$], гиподифосфоновой кислоты [$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4$], Fe-солей и Met-солей вышеуказанных кислот, и смесей вышеуказанных соединений, в виде твердых веществ или водных растворов или суспензий,

iii) необязательно, донор (C) фосфата с содержанием от 0 до 50 вес.% смеси, выбранный из фосфорной кислоты [H_3PO_4] в виде водного раствора, фосфата металла [$\text{Met}_x(\text{PO}_4)_z$] или кислого фосфата металла [$\text{Met}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z$] с $1 \geq x \geq 4$, $1 \geq y \geq 5$ и $1 \geq z \geq 4$, в виде твердого вещества или водного раствора или суспензии, дифосфорной кислоты [$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$], метафосфорной кислоты [$(\text{HPO}_3)_n$] с $n \geq 3$ или ее солей, пентаоксида фосфора [P_2O_5], или смеси вышеуказанных соединений, причем Met определяется, как указано выше,

iv) необязательно, (Met)-донор (D) металла с содержанием от 0 до 50 вес.% смеси, выбранный из металлических соединений одного или многих металлов из группы, состоящей из K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, переходных металлов (d-блока), в частности, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Cu, Zn, а также металлов и полуметаллов третьей, четвертой и пятой главных групп, в частности, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Sb, Bi, и лантаноидов, и выбранный из оксидов, гидроксидов, оксигидроксидов, карбонатов, оксалатов, формиатов, ацетатов, цитратов, лактатов, ортофосфатов, пирофосфатов и сульфатов вышеуказанных металлов, и их смесей,

причем весовые доли компонентов (A)–(D) смеси относятся к процентному содержанию веществ без растворителя и/или суспендирующего средства,

b) высушивания полученной смеси, если она содержит водный и/или органический растворитель, при температуре ниже 400°C ,

c) обработки сухой или высушенной смеси при температуре в диапазоне от 400 до 1200°C .

В одном варианте осуществления изобретения полученный согласно изобретению продукт представляет собой или включает монометаллический ортофосфат железа(II) общей формулы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Термин «монометаллический» здесь подразумевает, что продукт в качестве металлического (катионного) компонента содержит только железо(II).

В дополнительных вариантах осуществления изобретения полученный согласно изобретению продукт представляет собой или

включает свободный от кристаллизационной воды смешанно-металлический ортофосфат железа(II)-металла, пирофосфат железа(II)-металла или метафосфат железа(II)-металла общей суммарной формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$, в которой a представляет число от 1 до 5, b представляет число от >0 до 5, c представляет число от 2,5 до 5, d представляет число от 0,5 до 3. Термин «смешанно-металлический» здесь подразумевает, что продукт в качестве металлических (катионных) компонентов, кроме железа(II), содержит по меньшей мере один дополнительный металл, который здесь сокращенно обозначается как «Met».

В соответствующих изобретению продуктах фосфор присутствует в степени (V) окисления. Не исключаются обусловленные способом получения небольшие доли фосфора в других степенях окисления, и должны содержаться на уровне неизбежных загрязняющих примесей. Соответствующие изобретению продукты образуются из ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) и ее конденсированных форм (полимеров). Ортофосфаты имеют анионную структурную единицу $[\text{PO}_4^{3-}]$, пирофосфаты, также дифосфаты, имеют структурную единицу $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$, и циклические метафосфаты имеют структурную единицу $[(\text{PO}_3^-)_n]$.

Далее более подробно описываются стадии а), b) и c) соответствующего изобретению способа, в том числе особенные варианты исполнения их.

Стадия а)

Получение смеси соответствующих изобретению исходных веществ, соединения (A) железа и восстановителя (B), а также необязательных донора (C) фосфата и (Met)-донора (D) металла в стадии а) соответствующего изобретению способа, может быть проведено растворением, суспендированием и/или смешением компонентов в водном или органическом растворителе или без дополнительного растворителя.

Указанные здесь весовые доли компонентов (A)–(D) смеси относятся к уровням содержания веществ без растворителя и/или суспендирующего средства. Так, например, при вводимой в качестве донора (C) фосфора фосфорной кислоте $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, которая добавляется в виде водного раствора, весовая доля H_3PO_4 приводится без содержания введенной в качестве растворителя воды.

Получение суспензии в полярном растворителе, который содержит по меньшей мере одно из исходных веществ в суспендированном состоянии, может быть предпочтительным потому, что продукты, как правило, хорошо растворимы в обычно

применяемых полярных растворителей, и это может быть благоприятным для развития реакции.

Для получения соответствующей изобретению смеси в стадии а) предпочтительным является применение полярного растворителя, целесообразнее растворителя с низкой вязкостью и/или низкой температурой кипения, поскольку благодаря этому значительно упрощается и ускоряется последующая стадия высушивания, в частности при использовании способа распылительной сушки. Пригодны вода, спирты и полиолы с цепями малой длины, и аммиак, а также смеси вышеуказанных материалов. Особенно предпочтительна вода, так как она имеет низкую вязкость и очень хорошую растворяющую способность.

Растворитель или суспендирующее средство может присутствовать в отношении к общей массе смеси без растворителя и/или суспендирующего средства от 10 до 0,1. Весовое соотношение предпочтительно составляет от 8 до 1, особенно предпочтительно от 4 до 1. Более высокое содержание растворителя и/или суспендирующего средства может упрощать обработку смеси, тогда как более низкое содержание растворителя и/или суспендирующего средства соответственно укорачивает последующую стадию высушивания.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения используемые в качестве соединения (А) железа Fe(III) - и/или Fe(III)/Fe(II) -соединения выбираются из оксидов, гидроксидов, оксигидроксидов, ортофосфатов, пирофосфатов, метафосфатов и сульфатов. Они имеют то преимущество, что анион стабилен во время процесса смешения и высушивания. В этой связи стабильность означает, что не происходят никакие реакции разложения и/или окислительно-восстановительные реакции. Кроме того, эти анионы обеспечивают то преимущество, что они во время происходящих в стадии с) термической обработки окислительно-восстановительных процессов не образуют нежелательные побочные продукты. Благодаря этому может быть получен продукт с однородными распределением зерен по размеру и пористостью. К тому же, не требуется трудоемкая очистка реакционной атмосферы, как это отчасти имеет место в известных из литературы способах. Применение Fe(III) - и/или Fe(III)/Fe(II) -ортофосфатов, -пирофосфатов и -метафосфатов обеспечивает еще и дополнительное преимущество в том, что они одновременно поставляют для образования продукта фосфат-анионы с фосфором в степени окисления (V).

Содержание соединения (А) железа в получаемой в стадии а) смеси составляет от 20 до 90 вес.%, предпочтительно от 25 до 85 вес.%, особенно предпочтительно от 30 до 75 вес.%, в расчете на общий вес всех компонентов i)-iv) без растворителя и/или суспендирующего средства.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения восстановитель (В) выбирается из фосфоновой кислоты, фосфорноватистой кислоты, гиподифосфорной кислоты, дифосфоновой кислоты и гиподифосфоновой кислоты, или их смесей. В виде раствора они являются простыми в обращении, и тем самым позволяют проводить технологическую обработку и прибавление веществ очень простым путем.

Альтернативно или дополнительно, в качестве соответствующего изобретению восстановителя (В) могут быть использованы в виде ангидридов кислот триоксид фосфора, тетраоксид фосфора, или их смесь. Применение ангидрида имеет то преимущество, что при этом благодаря меньшему содержанию воды в ангидриде может быть сравнительно быстро проведена последующая после стадии а) стадия b) высушивания.

Содержание восстановителя (В) в образованной в стадии а) смеси составляет от 5 до 50 вес.%, предпочтительно от 7,5 до 40 вес.%, в особенности предпочтительно от 10 до 30 вес.%, в расчете на общий вес всех компонентов i)-iv) без растворителя и/или суспендирующего средства.

Кроме того, полученная в стадии а) смесь может дополнительно содержать донор (С) фосфата, который вводит в смесь фосфат-анионы с фосфором в степени окисления (V). Предпочтительно добавление донора (С) фосфата в таком количестве, что образованные из восстановителя (В) в стадии с) термической обработки фосфат-ионы и введенные донором (С) фосфата фосфат-ионы наличествуют в таком молярном количестве относительно Fe-ионов и, по обстоятельствам, Met-ионов, что для образования продукта имеется достаточное количество фосфат-ионов. Благодаря хорошей доступности, простой дозируемости и очень низкой стоимости предпочтительным является применение в качестве донора (С) фосфата водных высококислотных растворов фосфорной кислоты. Использование соответствующего P_2O_5 в качестве ангидрида кислоты связано с таким преимуществом, что благодаря меньшему содержанию воды может быть значительно быстрее проведена последующая после смешения стадия высушивания.

Выбором содержания донора (С) фосфата и восстановителя (В), которые оба вносят вклад в содержание фосфата в конечном продукте, можно к тому же эффективно контролировать и, соответственно, регулировать восстанавливающее действие восстановителя (В) в смеси, чтобы, например, предотвращать чрезмерное восстановление, например, до фосфида, и одновременно обеспечивать наличие достаточного количества фосфорного соединения для получения желательного продукта.

Содержание дополнительного донора (С) фосфата в образованной в стадии а) смеси составляет от 0 до 50 вес.%, предпочтительно от 0 до 40 вес.%, в особенности предпочтительно от 0 до 30 вес.%, в расчете на общий вес всех компонентов i)-iv) без растворителя и/или суспендирующего средства.

Кроме того, образованная в стадии а) смесь может дополнительно содержать донор (D) металла. Этот донор (D) металла при соответствующем изобретению получении свободного от кристаллизационной воды смешанно-металлического ортофосфата железа(II)-металла, пирофосфата железа(II)-металла или метафосфата железа(II)-металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$, поставляет металл, дополнительно к содержащим железо металлическим компонентам «Met», если он уже не введен в достаточном количестве донором (С) фосфата. Понятно, что донор (D) металла и содержащий «Met» донор (С) фосфата не вводятся при соответствующем изобретению получении свободного от кристаллизационной воды монометаллического ортофосфата железа(II).

Согласно изобретению, (Met)-донор (D) металла выбирается из группы, состоящей из оксидов, гидроксидов, оксигидроксидов, карбонатов, оксалатов, формиатов, ацетатов, цитратов, лактатов, ортофосфатов, пирофосфатов, сульфатов, и их смесей. Применение гидроксидов, оксигидроксидов, карбонатов, оксалатов, формиатов, ацетатов, цитратов и/или лактатов имеет то преимущество, что из этих соединений после термической обработки в стадии с) не остаются никакие остатки анионов в качестве загрязняющих примесей в продукте. Применение ортофосфатов и пирофосфатов имеет то преимущество, что тем самым одновременно вносятся фосфат-анионы для образования конечного продукта.

Содержание дополнительного донора (D) металла в полученной в стадии а) смеси составляет от 0 до 50 вес.%, предпочтительно от 0 до 40 вес.%, в особенности предпочтительно от 0 до 30

вес.%, в расчете на общий вес всех компонентов i)-iv) без растворителя и/или суспендирующего средства.

Получение смеси целесообразно проводится в контейнере периодического действия (резервуаре) с мешалкой, с растворителем или, соответственно, суспендирующим средством или без них. Также благоприятным является применение по меньшей мере одного перемешивающего устройства, например, такого как пропеллерная мешалка, мешалка с наклонными лопастями, дисковая мешалка, мешалка с качающимися дисками, мешалка с полыми лопастями, центробежная мешалка, траверсная лопастная мешалка, анкерная мешалка, листовая мешалка, рамная мешалка, мешалка с подачей газа, спиральная мешалка, шестеренчатая мешалка, мешалка с зубчатым диском, соскабливающая остаточные количества мешалка, струйная мешалка, диспергатор, а также комбинации этих устройств. В одном особенно предпочтительном варианте получение смеси проводится при одновременном применении по меньшей мере одной одноосной мешалки (листовой мешалки, рамной мешалки, мешалки с перфорированными лопастями, траверсной лопастной мешалки, пропеллерной мешалки, турбинной мешалки, дисковой мешалки, центробежной мешалки) с 1-3 уровнями перемешивания и по меньшей мере одного диспергирующего устройства в форме высокоскоростной мешалки и, соответственно, диспергатора, как, например, зубчатое колесо или разбрасыватель. В дополнительном предпочтительном варианте по меньшей мере одно диспергирующее устройство размещается снаружи резервуара в перекачиваемом циркуляционном контуре, через который непрерывно подается раствор или, соответственно, суспензия. В дополнительном предпочтительном варианте получение смеси выполняется в контейнере периодического действия, который оснащен нагревательными и/или охладительными элементами в форме встроенных спиралей или двойной рубашки, чтобы регулировать температуру смеси. Кроме того, нагревание соответствующей изобретению смеси может проводиться с помощью струи пара. В дополнительном предпочтительном варианте регулирование температуры соответствующей изобретению смеси выполняется посредством перекачиваемого циркуляционного контура на реакторе, который оснащен теплообменником.

Для соответствующего изобретению способа, в котором смесь представляет собой раствор или суспензию, контейнер периодического действия в предпочтительном варианте исполнения

оснащается по меньшей мере одним обратным холодильником, чтобы по существу препятствовать изменению содержания твердых веществ вследствие выпаривания растворителя.

В одном дополнительном варианте, в котором смесь представляет собой раствор или суспензию, получение соответствующей изобретению смеси проводится в температурном диапазоне между 10°C или комнатной температурой и температурой кипения раствора или, соответственно, суспензии, предпочтительно при температуре <150°C. Температурный диапазон предпочтительно составляет от 20°C до 100°C, в особенности предпочтительно от 40°C до 90°C. Кроме того, получение соответствующих изобретению раствора или, соответственно, суспензии может проводиться с использованием закрытого резервуара при температурах выше температуры кипения жидкости при нормальном давлении растворителя при соответствующей температуре.

Стадия b)

Полученная в стадии a) соответствующего изобретению способа смесь, если она содержит водный и/или органический растворитель, в последующей стадии b) высушивается при температуре менее 400°C. При этом температура ниже 400°C подразумевает температуру высушиваемой в процессе сушки смеси. В зависимости от способа сушки температура окружающей атмосферы может быть более высокой.

Высушивание в этой связи означает, что вода и/или другой растворитель удаляется из смеси в такой степени, что содержание воды и/или другого растворителя после процесса сушки доводится до уровня не выше еще 5 вес.% общей массы смеси, предпочтительно не более 3 вес.%, в особенности предпочтительно не более 0,8 вес.%. Степень высушивания может быть определена, например, методом термогравиметрии (TGA).

Высушивание смеси в стадии b) может быть проведено любым подходящим способом сушки, например, сублимационной сушкой, вымораживанием, сверхкритической сушкой, сушкой микроволновым излучением, вакуумной сушкой, конвективной сушкой, такой как конвективная сушка воздухом или конвективная сушка в атмосфере инертного газа, распылительной сушкой, распылительным гранулированием или сушкой во вращающейся трубчатой печи.

Особенно предпочтительными способами высушивания является конвективная сушка в атмосфере инертного газа и распылительная сушка или распылительное гранулирование, так как они имеют малую склонность окислять продукт. Наиболее предпочтительной является

распылительная сушка, поскольку она является весьма энергосберегающей, и образует продукт с однородным распределением частиц по размерам. При высушивании конвективным способом, например, во вращающейся трубчатой печи, температура осушающего газа может составлять до 600°C , когда сушка проводится в атмосфере инертного газа, причем температура высушиваемой смеси не превышает 400°C . Когда конвективная сушка проводится не в атмосфере инертного газа, температура осушающего газа не должна превышать 400°C , предпочтительно 300°C , в особенности предпочтительно 250°C , чтобы предотвратить окисление восстановителя в смеси кислородом.

Распылительная сушка:

В одном предпочтительном варианте получения высушивание соответствующего изобретению продукта в стадии b) выполняется распылением полученного согласно изобретению раствора или, соответственно, суспензии в потоке горячего газа в распылительной сушилке. При этом горячий газ и поток продукта проводятся в прямоточном или противоточном режиме, и распыление выполняется с использованием по меньшей мере одного распыляющего нагнетательного сопла, однокомпонентной форсунки или двухкомпонентной форсунки, или по меньшей мере ротационного распылителя, или их комбинаций. Особенно предпочтительной является сушка прямоточным способом. В качестве потока горячего газа предпочтительно служат нагретый воздух, содержащий отходящие газы горелки воздуха, воздух с пониженным содержанием кислорода, которые обогащены азотом или инертным газом, а также азот. Особенно предпочтительным является применение нагретого воздуха, а также содержащего отходящие газы горелки воздуха. При этом нагревание потока горячего газа предпочтительно выполняется посредством по меньшей мере одной горелки, генератора горячего газа, электрического газонагревателя или парового теплообменника, а также их комбинаций. При распылении предпочтительным является применение по меньшей мере одной двухкомпонентной форсунки или ротационного распылителя. Распыление особенно предпочтительно проводится в двухкомпонентной форсунке с использованием сжатого воздуха, азота или горячего пара с давлением от 1,0 до 6,0 бар (0,1–0,6 МПа). В частности, предпочтительно применение сжатого воздуха под давлением в диапазоне 1,5–3,0 бар (0,15–0,3 МПа).

Осаждение потока высушенного продукта из потока

технологического газа предпочтительно проводится по меньшей мере в одном циклоне или по меньшей мере на одном фильтре, или в их комбинациях. Особенно предпочтительным является применение фильтра.

Средний размер частиц полученного продукта предпочтительно составляет величину в диапазоне от 1 до 150 мкм (d_{50}).

Распылительное гранулирование:

В дополнительном предпочтительном варианте получения высушивание соответствующего изобретению продукта выполняется распылением полученного согласно изобретению раствора или, соответственно, суспензии горячим газом на псевдоожиженном слое из уже высушенного материала в распылительном грануляторе по меньшей мере с одной зоной гранулирования. При этом распыление соответствующих изобретению раствора или, соответственно, суспензии производится посредством по меньшей мере одного распыляющего нагнетательного сопла, однокомпонентной форсунки, двухкомпонентной форсунки, многокомпонентной форсунки, или их комбинации. При этом получение может выполняться как порционным (способом периодического действия), так и в непрерывном режиме. Распыление предпочтительно проводится с помощью двухкомпонентной форсунки с использованием сжатого воздуха, азота или горячего пара с давлением от 1,0 до 6,0 бар (0,1–0,6 МПа), Особенно предпочтительно применение сжатого воздуха под давлением в диапазоне 1,5–3,0 бар (0,15–0,3 МПа).

В особенно предпочтительном варианте распылительное гранулирование выполняется в одной зоне гранулирования в непрерывном режиме путем непрерывного разбрызгивания раствора или, соответственно, суспензии, и непрерывным выведением высушенного гранулята из псевдоожиженного слоя. В качестве потока горячего газа пригодны нагретый воздух, содержащий отходящие газы горелки воздух, нагретый воздух с пониженным содержанием кислорода, которые обогащены азотом или инертным газом, а также нагретый азот. Особенно предпочтительным является применение нагретого воздуха, а также нагретого содержащего отходящие газы горелки воздуха.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения высушивание соответствующих изобретению раствора или, соответственно, суспензии выполняется, как описано выше, непрерывно в распылительном грануляторе с многочисленными размещенными последовательно вихревыми зонами, особенно

предпочтительно от 2 до 5 зон. В особенно предпочтительном варианте последняя вихревая зона используется для охлаждения продукта, и без разбрызгивания соответствующих изобретению раствора или, соответственно, суспензии продукт завихряется и выносится охлаждающим газом.

В способе распылительного гранулирования необходимый псевдоожиженный слой целесообразно непрерывно создается в распылительном грануляторе измельчением и распылительной сушкой, и посредством фильтров или, соответственно, рециркуляцией с фильтров, подготавливается в устройстве. В одном особенно предпочтительном варианте исполнения грануляционная установка дополнительно снабжена контуром просеивания-размалывания, из которого, с одной стороны, соответствующий изобретению высушенный продукт отделяется от слишком крупных и слишком мелких частиц путем просеивания, и крупно- и мелкозернистые фракции после размалывания опять вводятся в виде псевдоожиженного слоя. Создание горячего газа для распылительного гранулирования выполняется аналогично генерированию горячего газа при распылительной сушке.

Средний размер (d_{50}) частиц полученного таким образом гранулята целесообразно составляет величину в диапазоне от 150 до 2000 мкм, предпочтительно от 150 до 1000 мкм, в особенности предпочтительно от 300 до 800 мкм.

Стадия с)

Высушенная смесь затем подвергается термической обработке (кальцинированию) при температуре в диапазоне от 400 до 1200°C, предпочтительно от 500 до 1100°C, в особенности предпочтительно от 600 до 1000°C. Температура выбирается настолько высокой, что обеспечивается расплавление всех участвующих в реакции веществ. К тому же высокая температура обуславливает высокую подвижность ионов и тем самым кинетику быстрой реакции с соответствующим влиянием на необходимую продолжительность реакции.

Термическая обработка соответствующего изобретению продукта проводится в периодическом режиме или непрерывно в инертной или восстановительной атмосфере, предпочтительно в азоте, благородном газе, водородно-азотной смеси (формиргазе), с содержанием не выше 5 об.% H_2 , или в их комбинациях. Объемное содержание кислорода в технологическом газе целесообразно составляет 0,0–1,0 об.%, предпочтительно менее 0,3 об.%, в особенности предпочтительно менее 0,03 об.%. Наиболее

предпочтительным является применение формирующего газа «95/5», то есть, из 95 об.% азота (N_2) и 5 об.% водорода (H_2).

В одном предпочтительном варианте исполнения термическая обработка проводится в стадии с) в непрерывном режиме в контролируемой атмосфере, причем атмосфера технологического газа подается в проточном режиме с продуктом или в противотоке с ним.

В дополнительном предпочтительном варианте соответствующие изобретению соединения подвергаются термической обработке в противотоке технологического газа во вращающейся трубчатой печи с заключительной зоной охлаждения. При этом технологический газ подводится со стороны зоны охлаждения и протекает сквозь охлаждаемый материал, чтобы предотвращать окисление. При этом особенно предпочтительным является применение косвенно нагреваемой вращающейся трубчатой печи по меньшей мере с одной нагреваемой зоной, но предпочтительно с 2–8 независимо нагреваемыми зонами. При этом косвенный нагрев производится самыми различными путями, как правило, электрическими резистивными нагревателями (нагревательными стержнями, нагревательными спиралями), газовыми горелками, масляными горелками, индукционным способом, и т.д. Предпочтительны электрические резистивные нагреватели и газовая горелка.

В дополнительном предпочтительном варианте исполнения вращающаяся трубчатая печь оснащена с внутренней стороны насадками в форме загребных лопаток, предпочтительно от двух до шести выступающих радиально лопаток, которые улучшают перемешивание твердых веществ с газовой фазой и содействуют теплопередаче со стороны стенки. Кроме того, целесообразны также загребные лопатки или насадки с аксиальными подающими компонентами, которые пригодны для сокращения времени пребывания во вращающейся трубчатой печи. Подходящие вращающиеся трубчатые печи оснащаются продувочным газом уплотнениями, которые насыщены инертным газом или, соответственно, восстановительной атмосферой, чтобы предотвращать проникновение кислорода. Сообщение с атмосферой производится целесообразно через двойные шиберные затворы, шлюзовые затворы барабанного типа, и/или продуваемые шнеки. Наслаивание загружаемого материала в инертной или, соответственно, восстановительной атмосфере минимизирует поступление кислорода в печь.

При термической обработке в стадии с), помимо прочего,

вводимые в смесь соединением (А) железа Fe(III) -ионы восстанавливаются до Fe(II) .

В одном предпочтительном варианте исполнения термическая обработка в стадии с) проводится во вращающейся трубчатой печи. Это позволяет исполнять способ термической обработки непрерывно и тем самым, как правило, более экономично сравнительно с периодическим способом. Особенно предпочтительным является использование косвенно нагреваемой вращающейся трубчатой печи, так как это обеспечивает возможность точного регулирования атмосферы в объеме продукта.

Термическая обработка в стадии с) соответствующего изобретению способа может проводиться благоприятным путем в атмосфере инертного газа, то есть, что атмосфера состоит из газа или газовой смеси, которая в соответствующем температурном диапазоне не реагирует с компонентами смеси. В качестве инертного газа предпочтительно пригодны N_2 или благородные газы, в частности, аргон.

В одном предпочтительном варианте исполнения соответствующего изобретению способа термическая обработка в стадии с) выполняется в восстановительной газовой атмосфере. Восстановительная газовая атмосфера в этой связи подразумевает, что она содержит по меньшей мере один компонент восстановительного газа, который способен восстанавливать компоненты обрабатываемой смеси, в частности, введенных соединением (А) железа в смесь Fe(III) -ионов до Fe(II) -ионов. Подходящими восстанавливающими компонентами газа являются CO и H_2 . Особенно предпочтительным является применение форми́ргаза, который содержит 5 об.% H_2 и N_2 , так как он не является ни воспламеняющимся, ни ядовитым.

Согласно изобретению, особенно предпочтительно, чтобы бóльшая часть восстановления Fe(III) -ионов до Fe(II) -ионов проводилась с помощью восстановителя (В), и остальное восстановление выполнялось посредством восстановительной газовой атмосферы. Тем самым может быть подавлено как образование свободного углерода, так и образование фосфидов металлов.

В одном предпочтительном варианте исполнения соответствующего изобретению способа полученная в стадии а) смесь содержит Fe(III) -ионы в молярном отношении к восстановителю (В), которое основывается на стехиометрии, и при допущении 100%-ного преобразования восстановление составляло бы

от 70 до 99%, предпочтительно от 80 до 98%, в особенности предпочтительно от 90 до 95% Fe(III) -ионов восстановителем (В) в Fe(II) -ионы. При применении более высоких уровней содержания восстановителя, чем это требуется стехиометрически, возникает опасность образования фосфидов металлов и/или элементарных металлов, которые загрязняют продукт и могут обуславливать темное окрашивание. При этом согласно изобретению следует исходить из того, что стехиометрически 100%-ное превращение и, соответственно, восстановление Fe(III) -ионов введенным восстановителем (В) не происходит. Остальное восстановление тогда может достигаться посредством восстановительной газовой атмосферы.

На примере фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$ в качестве восстановителя с фосфором в степени окисления (III) это соответствует стехиометрическому отношению P(III) -атомов восстановителя к Fe(III) -ионам от 0,35:1 до 0,495:1, при предполагаемом восстановлении от 70 до 99%.

Особенное преимущество соответствующего изобретению способа состоит в высокой эффективности и в предотвращении нежелательных побочных реакций, которые приводят к образованию загрязняющих примесей. Дополнительное преимущество заключается в том, что не требуется дополнительный восстановитель, например, такой как элементарный металл, чтобы восстановить Fe(III) в Fe(II) . Восстановление может обеспечиваться только окислением содержащих фосфор и кислород соединений со степенью окисления фосфора <5 , причем восстановительная атмосфера в стадии с) термической обработки может дополнять восстановление, чтобы предотвращать опасность образования фосфидов металлов и/или элементарных металлов.

Дополнительным преимуществом соответствующего изобретению способа являются более короткие продолжительности времени пребывания и реакций, сравнительно с известными способами синтеза производных фосфата, пирофосфата и метафосфата железа(II). Термическая обработка в стадии с) согласно соответствующему изобретению способу может быть очень эффективно проведена с продолжительностями времени пребывания и реакций менее 4 часов, во многих случаях даже менее 1-2 часов. В отличие от этого, для обычных синтезов согласно прототипу отчасти требуются продолжительности времени пребывания и реакций более 24 часов.

В одном варианте осуществления изобретения полученный продукт представляет собой свободный от кристаллизационной воды ортофосфат железа(II) общей формулы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, который имеет кристаллическую структуру графтонита. Этот продукт, помимо всего прочего, пригоден в качестве поглотителя электромагнитного излучения, в частности, ИК-излучения, и может быть для этой цели эффективно введен в материал носителя, предпочтительно в термопластичные полимеры.

Особенно предпочтительными метафосфатами железа(II)-металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$ являются такие, в которых «Met» выбирается из калия, магния, марганца и цинка. Соответствующие изобретению продукты с этими составами, помимо прочего, пригодны для применения с изделиями, которые приходят в контакт с пищевыми продуктами, как, например, упаковочные материалы для продуктов питания, поскольку такие составы, по меньшей мере во многих странах, по современному состоянию не нуждаются в специальном разрешении в рамках правового регулирования в отношении продовольственных продуктов.

В дополнительном варианте осуществления изобретения полученный фосфат железа(II) представляет собой смешанно-металлический свободный от кристаллизационной воды ортофосфат железа(II)-металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$, причем Met представляет один или комбинацию металлов калия (K), магния (Mg) и цинка (Zn), предпочтительно калия (K), самого или в комбинации либо с магнием (Mg), либо с цинком (Zn), причем ортофосфат железа(II)-металла особенно предпочтительно представляет собой KFePO_4 , $\text{K}(\text{Fe}_{0,75}\text{Zn}_{0,25})\text{PO}_4$ или $\text{K}(\text{Fe}_{0,75}\text{Mg}_{0,25})\text{PO}_4$.

В дополнительном варианте осуществления изобретения полученный фосфат железа(II) представляет собой смешанно-металлический свободный от кристаллизационной воды пирофосфат железа(II)-металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_d$, причем Met представляет один или комбинацию металлов магния (Mg), кальция (Ca), стронция (Sr) и бария (Ba), причем пирофосфат железа(II)-металла особенно предпочтительно представляет собой MgFeP_2O_7 , CaFeP_2O_7 , SrFeP_2O_7 или BaFeP_2O_7 .

Вышеуказанные смешанно-металлические свободный от кристаллизационной воды ортофосфаты и пирофосфаты железа(II)-металла пригодны, как вышеуказанный ортофосфат железа(II) со структурой графтонита, помимо прочего, в качестве поглотителя электромагнитного излучения, в частности, ИК-излучения, и могут

быть для этой цели эффективно внедрены в материал носителя, предпочтительно в термопластичные полимеры.

Полученный в стадии (с) материал предпочтительно регулируется на размер частиц (d_{50}) <150 мкм, предпочтительно <30 мкм, особенно предпочтительно <4 мкм.

Теперь изобретение дополнительно разъясняется посредством примеров получения и с помощью сопроводительных фигур.

Фигура 1 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ согласно Примеру 1 получения.

Фигура 2 показывает рентгеновскую дифрактограмму смеси фаз полученных согласно изобретению свободных от кристаллизационной воды $\text{Mg}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ согласно Примеру 2 получения.

Фигура 3 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ согласно Примеру 3 получения.

Фигура 4 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды $\text{KFe}(\text{PO}_4)$ согласно Примеру 4 получения.

Фигура 5 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению сводного от кристаллизационной воды $\text{KFe}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}(\text{PO}_4)$ согласно Примеру 5 получения.

Фигура 6 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды $\text{KFe}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}(\text{PO}_4)$ согласно Примеру 6 получения.

Фигура 7 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды $\text{KFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}(\text{PO}_4)$ согласно Примеру 7 получения.

Фигура 8 показывает рентгеновскую дифрактограмму полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды BaFeP_2O_7 согласно Примеру 8 получения.

Фигура 9 показывает распределение по размерам частиц полученного согласно изобретению свободного от кристаллизационной воды $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ согласно Примеру 3 получения.

ПРИМЕРЫ

Рентгеновская дифрактометрия (XRD)

На полученных согласно нижеследующим Примерам продуктах были проведены измерения рентгеновской дифракции (XRD) на

дифрактометре типа D8 Advance A25 (фирмы Bruker) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Продукты и их кристаллические структуры были идентифицированы с помощью соответствующих контрольных дифрактограмм (Powder Diffraction Files (файлы порошковой дифракции); PDF) из базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data (Международного центра дифракционных данных)), прежде JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Объединенный комитет порошковых дифракционных стандартов)). Если для полученных продуктов отсутствовали PDF-карты, использовались PDF-карты изотипичных соединений (=соединений с таким же структурным типом).

Элементный анализ

Для определения и подтверждения стехиометрических соотношений полученных продуктов были проведены элементные анализы с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) с использованием спектрометра Axios FAST (фирмы PANalytical).

Определение размеров частиц

Для определения средних размеров зерен могут быть использованы такие привычные для специалиста методы, как рассеяние света или способы с использованием микроскопа. Приведенные здесь соответствующие изобретению средние размеры зерен (размеры частиц) были определены с помощью лазерного анализатора размеров частиц (модель LA-950V2 фирмы Horiba; версия программного обеспечения 7.2).

Пример 1 получения – свободный от кристаллизационной воды $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Суспензия из

i) 35,5 кг оксида-гидроксида железа(III) $[\text{FeO}(\text{OH})]$, соответственно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$,

ii) 16,5 кг 98%-ной фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$,

iii) 26,5 кг 75%-ной фосфорной кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, и растворителя (LM): 220 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 4 часа в атмосфере формиргаза (5 об.% H_2 в N_2) при 700°C . Был получен продукт от почти бесцветного до нежного розоватого цвета. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 1. Продукт был идентифицирован посредством

PDF-карты 01-072-1516.

Пример 2 получения – смесь фаз свободных от кристаллизационной воды $Mg_{1,5}Fe_{1,5}(PO_4)_2$ и $Fe_3(PO_4)_2$

Суспензия из

i) 8,45 кг оксида-гидроксида железа(III) $[FeO(OH)]$, соответственно, $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O$,

ii) 7,95 кг 98%-ной фосфоновой кислоты $[H_3PO_3]$,

iii) 19,6 кг дигидрата фосфата железа(III) $[FePO_4 \cdot 2H_2O]$,

iv) 8,43 кг карбоната магния $[MgCO_3]$, и

LM: 160 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 3 часа в атмосфере формиргаза (5 об.% H_2 в N_2) при $750^\circ C$. Был получен почти бесцветный продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 2. Продукт был идентифицирован посредством PDF-карт как смесь фаз из основной фазы $Mg_{1,5}Fe_{1,5}(PO_4)_2$ (PDF-карта 01-071-6793) и побочной фазы $Fe_3(PO_4)_2$ (PDF-карта 00-49-1087).

Пример 3 получения – свободный от кристаллизационной воды $Fe_3(PO_4)_2$

Суспензия из

i) 21,75 кг оксида-гидроксида железа(III) $[FeO(OH)]$, соответственно, $Fe_2O_3 \cdot 1H_2O$,

ii) 12,15 кг 98%-ной фосфоновой кислоты $[H_3PO_3]$,

iii) 10,3 кг дигидрата фосфата железа(III) $[FePO_4 \cdot 2H_2O]$, и

LM: 140 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 90 минут в атмосфере формиргаза (5 об.% H_2 в N_2) при $750^\circ C$. Был получен почти бесцветный продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 3. Продукт кристаллизовался в структуре графтонита и был идентифицирован по PDF-карте 00-49-1087. Продукт был размолот так, что 50 вес.% продукта имели размер частиц менее 3 мкм. Распределение по размерам частиц размолотого продукта показано в Фигуре 9.

Пример 4 получения – получение свободного от кристаллизационной воды $KFe(PO_4)$

Суспензия из

- i) 11,80 кг оксида-гидроксида железа(III) $[\text{FeO}(\text{OH})]$, соответственно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$,
- ii) 10,70 кг 98%-ной фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$,
- iii) 24,8 кг дигидрата фосфата железа(III) $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,
- IV) 29,8 кг 50%-ного раствора едкого кали $[\text{KOH}]$,
- V) 1,0 кг 75%-ной фосфорной кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, и
- LM: 110 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 3 часа в атмосфере формиргаза (5 об.% H_2 в N_2) при 650°C . Был получения имеющий бледный светло-зеленый цвет продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 4. Продукт был идентифицирован по PDF-карте 01-076-4615.

Пример 5 получения – свободный от кристаллизационной воды $\text{KFe}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}(\text{PO}_4)$

Суспензия из

- i) 10,60 кг оксида-гидроксида железа(III) $[\text{FeO}(\text{OH})]$, соответственно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$,
- ii) 9,65 кг 98%-ной фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$,
- iii) 22,30 кг дигидрата фосфата железа(III) $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,
- IV) 2,15 кг оксида цинка $[\text{ZnO}]$,
- IV) 29,8 кг 50%-ного раствора едкого кали $[\text{KOH}]$,
- V) 4,15 кг 75%-ной фосфорной кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, и
- LM: 120 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 2 часа в атмосфере формиргаза (5 об.% H_2 в N_2) при 600°C . Был получен светло-серый продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 5. В отношении продукта речь идет о новом структурном типе, который представлялся близкородственным структуре $\text{KFe}(\text{PO}_4)$ согласно PDF-карте 01-076-4615.

Пример 6 получения – свободный от кристаллизационной воды $\text{KFe}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}(\text{PO}_4)$

Суспензия из

- i) 8,85 кг оксида-гидроксида железа(III) $[\text{FeO}(\text{OH})]$, соответственно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$,
- ii) 8,05 кг 98%-ной фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$,

- iii) 18,60 кг дигидрата фосфата железа(III) $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,
- IV) 5,40 кг оксида цинка $[\text{ZnO}]$,
- IV) 29,8 кг 50%-ного раствора едкого кали $[\text{KOH}]$,
- V) 9,30 кг 75%-ной фосфорной кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, и
- LM: 120 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 2 часа в атмосфере формиргаза (5 об.% H_2 в N_2) при 600°C . Был получен светло-серый продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 6. Продукт в литературе не описан. Он кристаллизовался изотипично $\text{KZn}(\text{PO}_4)$ согласно PDF-карте 01-081-1034.

Пример 7 получения – свободный от кристаллизационной воды $\text{KFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}(\text{PO}_4)$

Суспензия из

- i) 8,85 кг оксида-гидроксида железа(III) $[\text{FeO}(\text{OH})]$, соответственно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$,
- ii) 8,05 кг 98%-ной фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$,
- iii) 18,60 кг дигидрата фосфата железа(III) $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,
- IV) 8,85 кг гидрата карбоната марганца $[\text{MnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$,
- IV) 29,8 кг 50%-ного раствора едкого кали $[\text{KOH}]$,
- V) 9,30 кг 75%-ной фосфорной кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_4]$, и
- LM: 140 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 2 часа в атмосфере формиргаза (5 об.% H_2 в N_2) при 600°C . Был получен светло-серый продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 7. Продукт в литературе не известен. Он кристаллизовался изотипично $\text{KFe}(\text{PO}_4)$ согласно PDF-карте 01-076-4615.

Пример 8 получения – свободный от кристаллизационной воды BaFeP_2O_7

Суспензия из

- i) 8,70 кг оксида-гидроксида железа(III) $[\text{FeO}(\text{OH})]$, соответственно, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$,
- ii) 8,20 кг 98%-ной фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$,
- iii) 19,05 кг дигидрата фосфата железа(III) $[\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$,
- IV) 63,09 кг октагидрата гидроксида бария $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$,

V) 26,15 кг 75%-ной фосфорной кислоты [H_3PO_4], и

LM: 250 кг воды

была гранулирована способом распылительной сушки. Полученный таким образом гранулят был подвергнут термической обработке во вращающейся трубчатой печи при среднем времени пребывания 4 часа в атмосфере формиргаза (5 об.% H_2 в N_2) при 800°C . Был получен светло-серый продукт. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) продукта показана в Фигуре 8. Продукт кристаллизовался изотипично BaCoP_2O_7 согласно PDF-карте 01-084-1833.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения

– свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II) общей формулы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, или

–свободного от кристаллизационной воды ортофосфата железа(II)-металла, пирофосфата железа(II)-металла или метафосфата железа(II)-металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$, в которой а представляет число от 1 до 5, b представляет число от >0 до 5, с представляет число от 2,5 до 5, d представляет число от 0,5 до 3, и причем Met представляет собой один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, переходных металлов (d-блока), в частности, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Cu, Zn, а также металлов и полуметаллов третьей, четвертой и пятой главных групп, в частности, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Sb, Bi, и лантаноидов,

или комбинаций вышеуказанных фосфатов,

с технологическими стадиями:

а) получения смеси, содержащей:

i) соединения (A) железа, выбранные среди Fe(III)-соединений, Fe(III)/Fe(II)-соединений и их смесей, с содержанием от 20 до 90 вес.% смеси, выбранные из группы, состоящей из оксидов, гидроксидов, оксигидроксидов, карбонатов, карбоксилатов, таких как оксалаты, формиаты, ацетаты, цитраты, лактаты, ортофосфатов, фосфонатов, метафосфатов, пирофосфатов, сульфатов, и смесей вышеуказанных соединений,

ii) восстановитель (B) с содержанием от 5 до 50 вес.% смеси, выбранный из группы, состоящей из фосфоновой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_3]$, триоксида фосфора $[\text{P}_2\text{O}_3]$, фосфорноватистой кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_2]$, тетраоксида фосфора $[\text{P}_2\text{O}_4]$, гиподифосфорной кислоты $[\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6]$, дифосфоновой кислоты $[\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5]$, гиподифосфоновой кислоты $[\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4]$, Fe-солей и Met-солей вышеуказанных кислот, и смесей вышеуказанных соединений в виде твердых веществ, водных растворов или суспензий,

iii) необязательно, донор (C) фосфата с содержанием от 0 до 50 вес.% смеси, выбранный из фосфорной кислоты $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в виде водного раствора, фосфата металла $[\text{Met}_x(\text{PO}_4)_z]$ или кислого фосфата металла $[\text{Met}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z]$ с $1 \geq x \geq 4$, $1 \geq y \geq 5$ и $1 \geq z \geq 4$, в виде твердого вещества или водного раствора или суспензии, дифосфорной кислоты $[\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7]$, метафосфорной кислоты $[(\text{HPO}_3)_n]$ с $n \geq 3$ или ее солей, пентаоксида фосфора $[\text{P}_2\text{O}_5]$, или смеси

вышеуказанных соединений, причем Met определяется, как указано выше,

iv) необязательно, (Met)-донор (D) металла с содержанием от 0 до 50 вес.% смеси, выбранный из металлических соединений одного или более металлов из группы, состоящей из K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, переходных металлов (d-блока), в частности, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Cu, Zn, а также металлов и полуметаллов третьей, четвертой и пятой главных групп, в частности, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Sb, Bi, и лантаноидов, и выбранный из оксидов, гидроксидов, оксигидроксидов, карбонатов, оксалатов, формиатов, ацетатов, цитратов, лактатов, ортофосфатов, пиррофосфатов и сульфатов вышеуказанных металлов, и их смесей,

причем весовые доли компонентов (A) – (D) смеси относятся к процентному содержанию веществ без растворителя и/или суспендирующего средства,

b) высушивания полученной смеси, если она содержит водный и/или органический растворитель, при температуре ниже 400°C,

c) обработки сухой или высушенной смеси при температуре в диапазоне от 400 до 1200°C.

2. Способ по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что высушивание в стадии b) производится способом конвективной сушки, предпочтительно распылительной сушкой, при температуре в диапазоне от 100 до 400°C, предпочтительно в диапазоне от 110 до 350°C, в особенности предпочтительно в диапазоне от 150 до 270°C.

3. Способ по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что термическая обработка в стадии c) проводится в атмосфере инертного газа или атмосфере восстановительного газа, предпочтительно в атмосфере формирующего газа с ≤ 5 об.% H_2 в N_2 или в атмосфере благородного газа.

4. Способ по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что термическая обработка в стадии c) проводится во вращающейся трубчатой печи.

5. Способ по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что термическая обработка в стадии c) проводится при температуре в диапазоне от 500 до 1100°C, предпочтительно в диапазоне от 600 до 1000°C, в особенности предпочтительно в диапазоне от 700 до 800°C.

6. Способ по одному из предшествующих пунктов, отличающийся

тем, что фосфат железа(II) представляет собой свободный от кристаллизационной воды ортофосфат железа(II) общей формулы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и имеет кристаллическую структуру графтонита.

7. Способ по одному из п.п. 1-5, отличающийся тем, что фосфат железа(II) представляет собой смешанно-металлический свободный от кристаллизационной воды ортофосфат железа(II)-металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{PO}_c)_d$, причем Met представляет один или комбинацию металлов калия (K), магния (Mg) и цинка (Zn), предпочтительно калия (K), самого или в комбинации либо с магнием (Mg), либо с цинком (Zn), причем ортофосфат железа(II)-металла особенно предпочтительно представляет собой KFePO_4 , $\text{K}(\text{Fe}_{0.90}\text{Zn}_{0.10})\text{PO}_4$, $\text{K}(\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25})\text{PO}_4$, $\text{K}(\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.25})\text{PO}_4$ или $\text{K}(\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{PO}_4$.

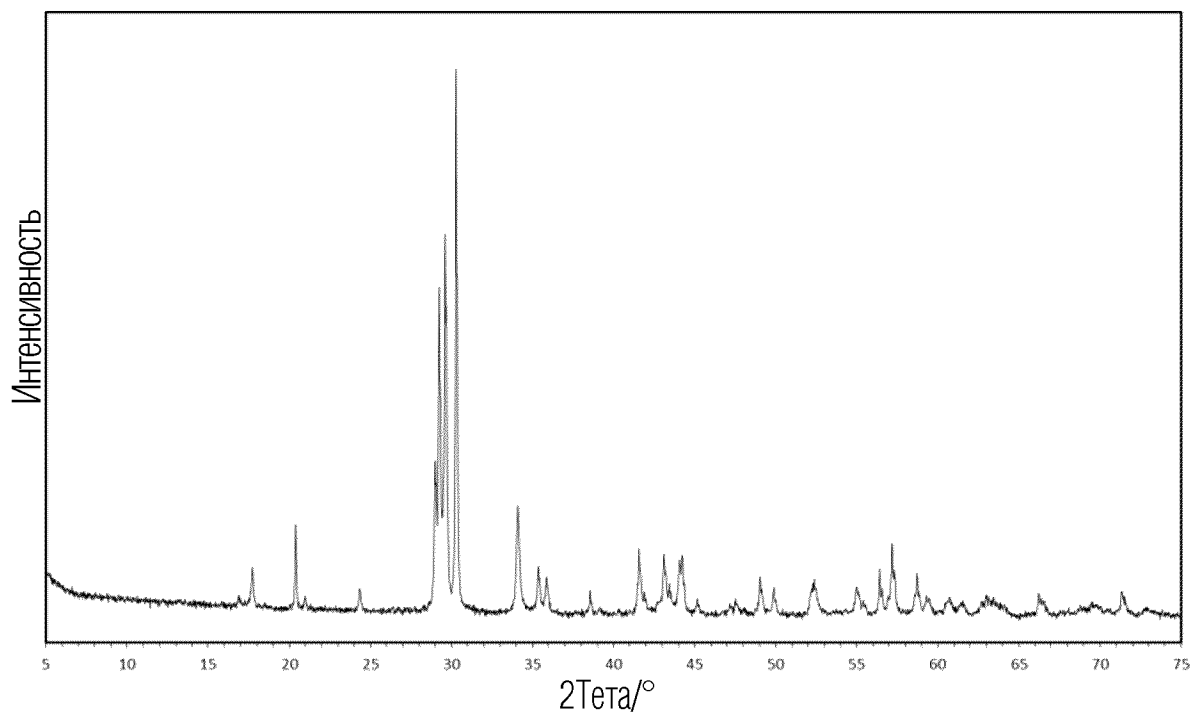
8. Способ по одному из п.п. 1-5, отличающийся тем, что фосфат железа(II) представляет собой смешанно-металлический свободный от кристаллизационной воды пирофосфат железа(II)-металла общей формулы $\text{Fe}_a\text{Met}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_d$, причем Met представляет один или более металлов кальция (Ca), стронция (Sr) и бария (Ba), причем пирофосфат железа(II)-металла особенно предпочтительно представляет собой CaFeP_2O_7 , SrFeP_2O_7 или BaFeP_2O_7 .

9. Способ по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что применяемые в качестве соединения (A) соединения железа $\text{Fe}(\text{III})$ и/или $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ выбирают из оксидов, оксигидроксидов, гидроксидов, ортофосфатов, пирофосфатов, метафосфатов и сульфатов.

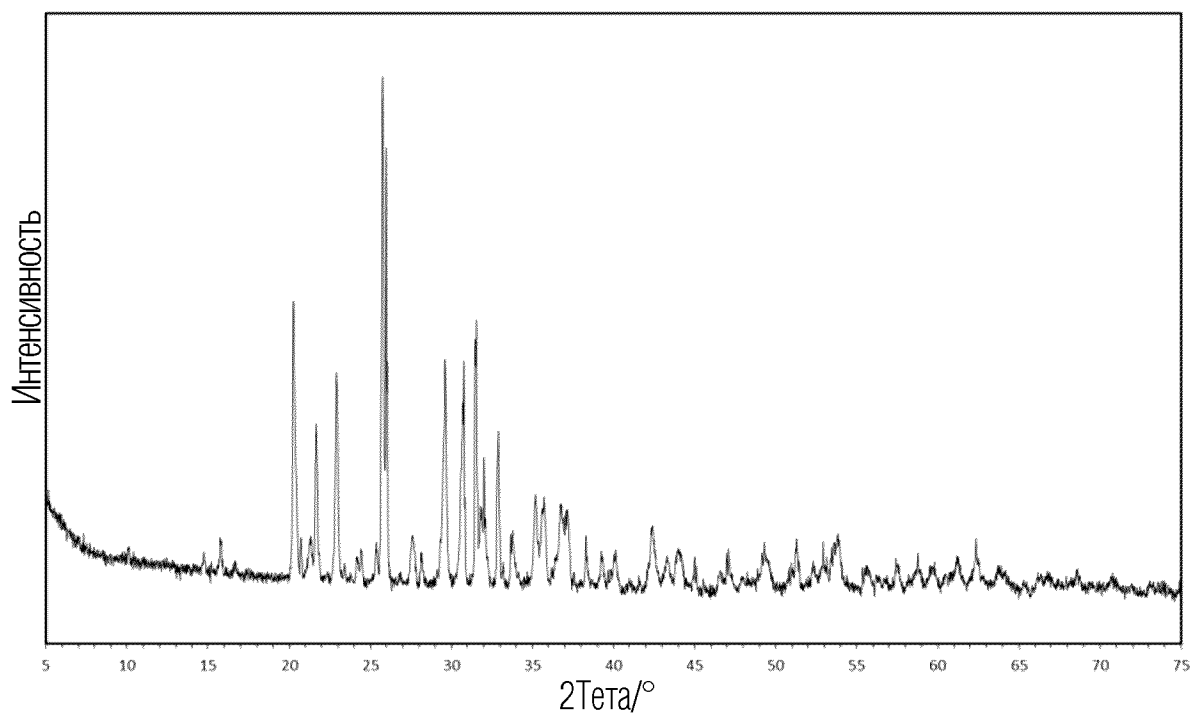
10. Способ по одному из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что полученный после термической обработки в стадии (с) продукт регулируется по его размеру частиц, предпочтительно на размер частиц $(d_{50}) < 150$ мкм, в особенности предпочтительно $(d_{50}) < 30$ мкм, наиболее предпочтительно $(d_{50}) < 4$ мкм.

По доверенности

1/5

XRD $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 

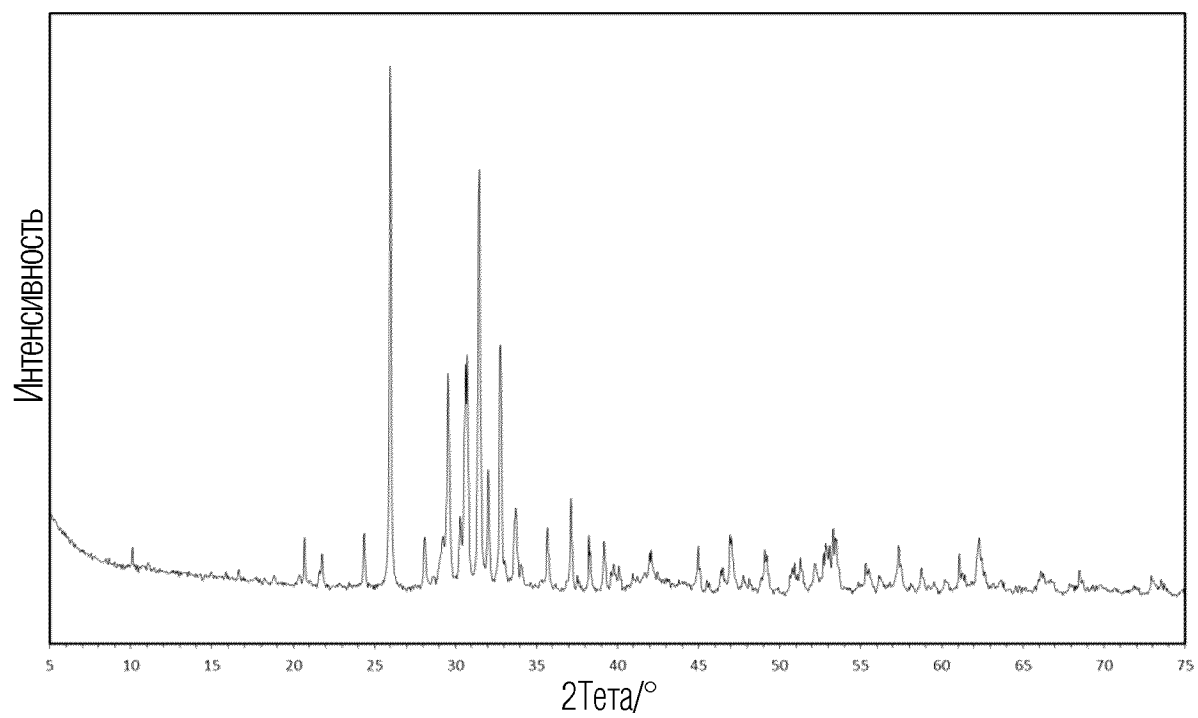
ФИГ. 1

XRD $\text{MgFe}_2(\text{PO}_4)_2$ 

ФИГ. 2

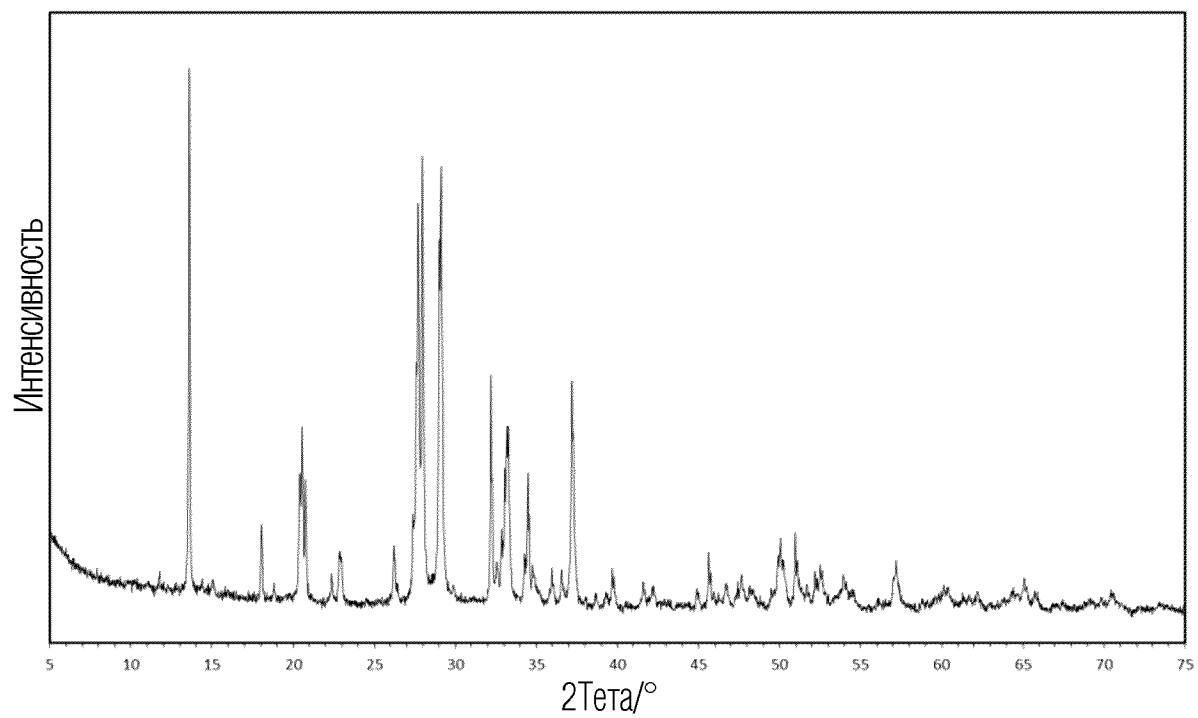
2/5

XRD $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$



ФИГ. 3

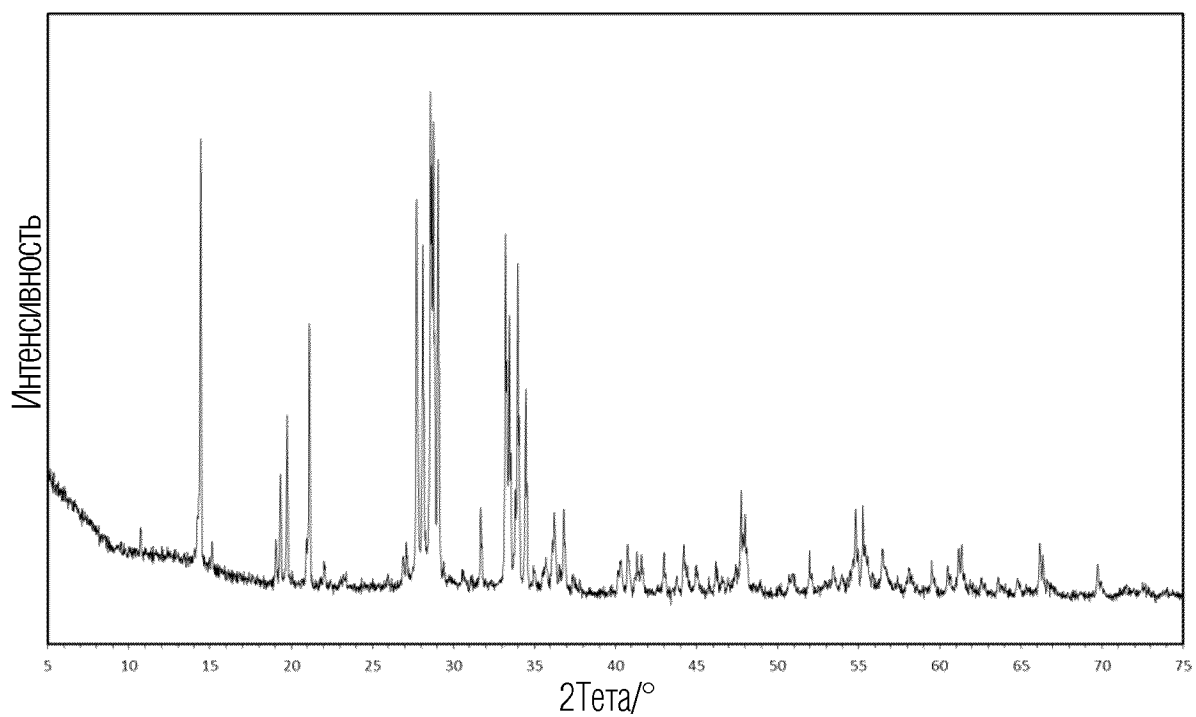
XRD KFePO_4



ФИГ. 4

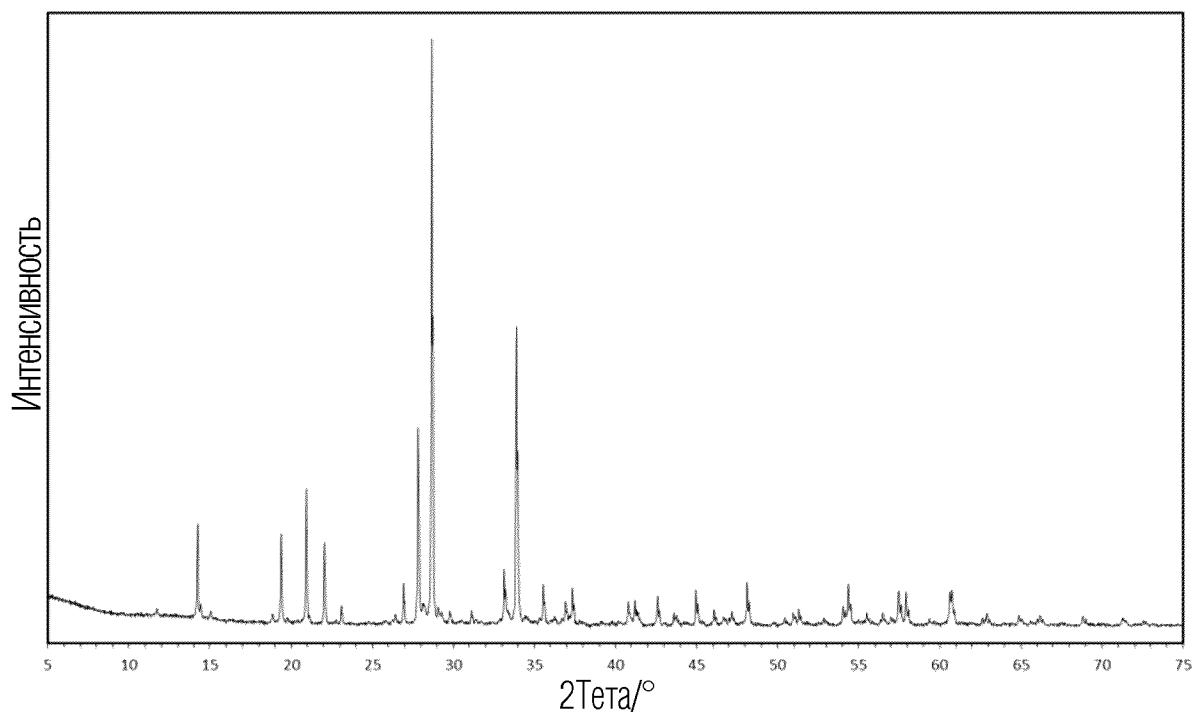
3/5

XRD $\text{KFe}_{0,90}\text{Zn}_{0,10}\text{PO}_4$



ФИГ. 5

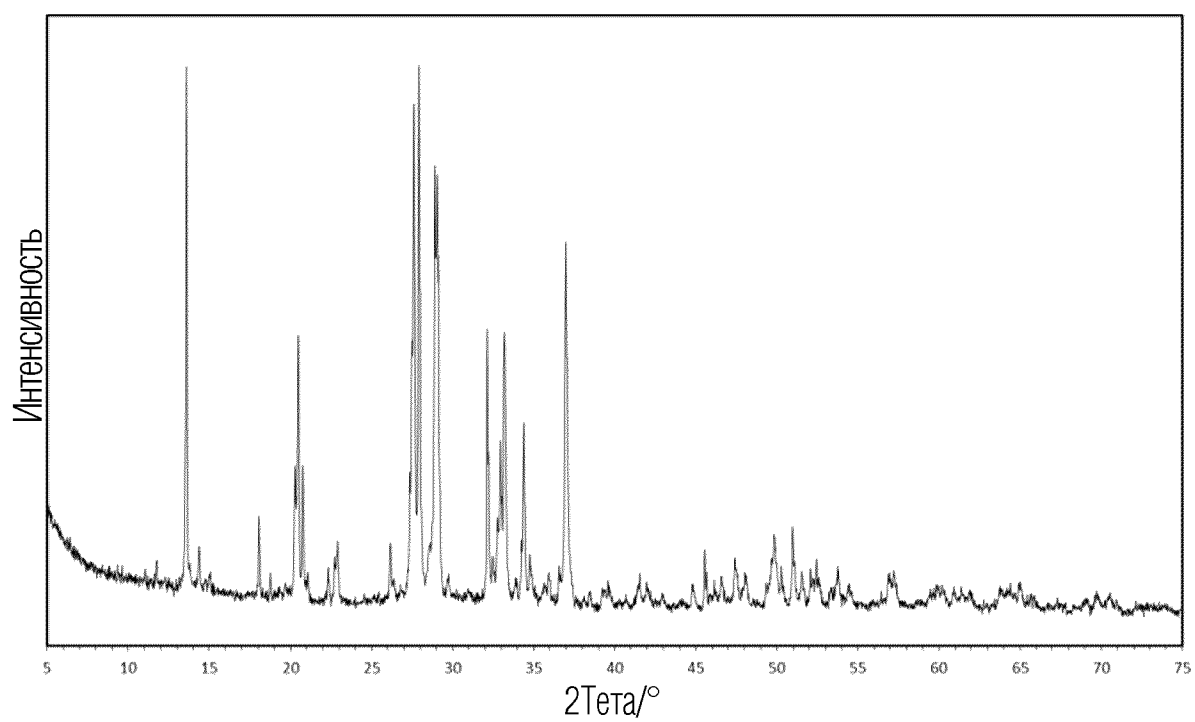
XRD $\text{KFe}_{0,75}\text{Zn}_{0,25}\text{PO}_4$



ФИГ. 6

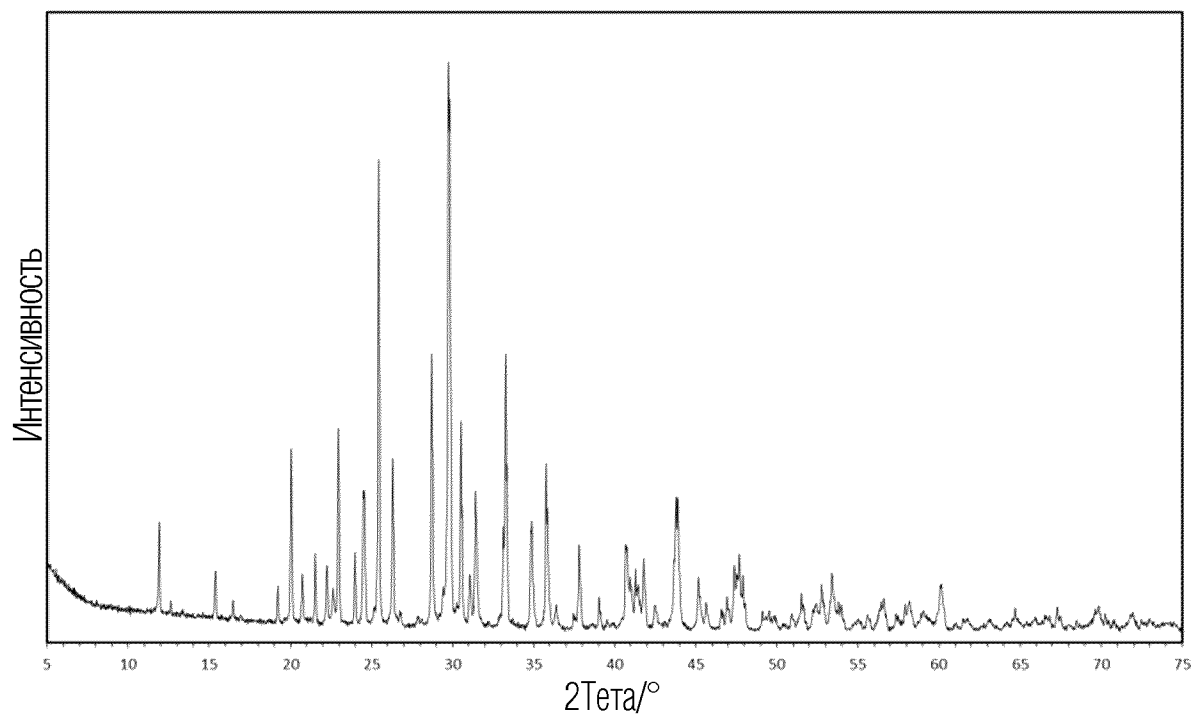
4/5

XRD $\text{KFe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{PO}_4$

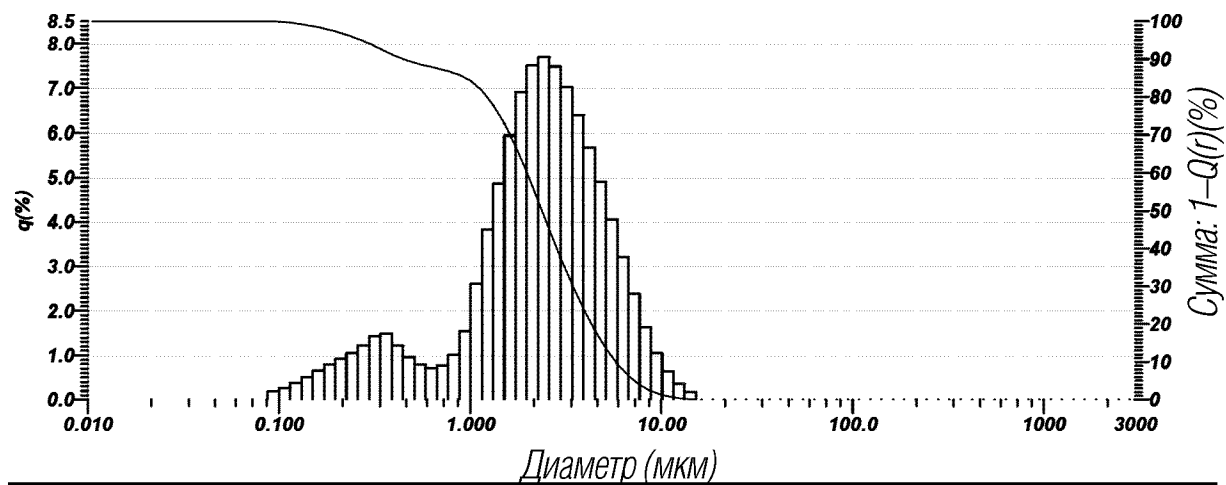


ФИГ. 7

XRD BaFeP_2O_7



ФИГ. 8



ФИГ. 9