

1

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55490

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 01.IV.1966 (P 113 827)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 30.V.1968

Kl. 12 n, 37/12

12n, 37/12 H

MKP C 01 g

37/12

UKD 661.876.21

Współtwórcy wynalazku: Czesława Bandrowska, Andrzej Królikowski,
Daniel Zmuda

Właściciel patentu: Instytut Chemii Nieorganicznej, Gliwice (Polska)

Urządzenie do wytwarzania bezwodnika kwasu chromowego

1

Przedmiotem wynalazku jest urządzenie do wytwarzania w sposób ciągły bezwodnika chromowego działaniem stężonego kwasu siarkowego na dwuchromian sodowy.

Produkcja przemysłowa bezwodnika chromowego opierająca się na działaniu stężonego kwasu siarkowego na dwuchromian sodowy posługuje się urządzeniami do pracy okresowej. Przebieg tej produkcji polega na przeprowadzaniu reakcji w temperaturze 100 — 150°C w ogrzewanych zbiornikach z mieszałkami oraz na rozdziale produktów reakcji w stanie stopionym na podstawie różnic ciężaru właściwego. Rozdział przeprowadza się w temperaturze 190 — 200°C. Po odstaniu cieczy bezwodnik chromowy stanowi warstwę dolną jako cięższy, a wodorosiarczan sodowy warstwę górną. Rozdział ten przeprowadza się albo w tym samym zbiorniku, w którym przeprowadzono reakcję albo w specjalnych odstojnikach, do których przelewa się mieszaninę reakcyjną ogrzaną do wymaganej temperatury i ewentualnie podgrzewa ją dalej.

Francuski opis patentowy nr 890. 757 podaje rozwiązanie urządzenia do pracy w sposób ciągły. Urządzenie to składa się z cylindrycznego pionowego zbiornika ogrzewanego z zewnątrz, w którym jest zawieszony współśrodkowy cylinder otwarty od dołu zaopatrzony w mieszało. Przez króćce w pokrywie wprowadza się do środkowego cylindra oba substraty, które reagują ze sobą pod wpływem mieszania i ogrzewania. Mieszanina poreakcyjna

2

znajdująca się poniżej strefy reakcji ma się według opisu patentowego natychmiast rozwarstwiać, przy czym frakcja lżejsza wznosi się w przestrzeni o przekroju pierścieniowym między cylindrem środkowym, a ścianą naczynia i odpływa króćcem przelewowym umieszczonym w górnej części zbiornika. Cięższa frakcja może być odbierana zamkniętym króćcem znajdującym się przy dnie zbiornika, bądź przelewa się przez drugi króciec przelewowy znajdujący się niżej od poprzedniego w części zbiornika oddzielonej przegrodą sięgającą pionowo prawie że do dna.

Urządzenie to w praktyce zawodzi z następujących przyczyn. Zgodnie z założeniem zbiornik wypełnia się cieczą tworzącą nieprzerwany słup od strefy reakcyjnej włącznie aż do dna. Górną warstwę cieczy wewnątrz środkowego cylindra stanowi świeżo wprowadzany kwas mieszający się z kryształami dwuchromianu. Mieszanina ta ma niższą temperaturę i ogrzewa się powoli. Na skutek niższej temperatury świeża mieszanina reakcyjna ma wyższy ciężar właściwy i ma skłonność do wnikania w głąb gorętszej cieczy znajdującej się poniżej. Powoduje to tendencję do rozciągania się strefy reakcyjnej w dół do strefy, w której ciecz winna znajdować się w spokoju w celu rozwarstwania się.

Przy tym zachodzi również zjawisko wręcz odwrotne, gdy wraz z kryształami dwuchromianu dostaną się większe ilości powietrza pod powierzchnie

cieczy. Powstają wówczas pęcherzyki, a nawet piana, które zmniejszają ciężar właściwy danej partii cieczy. Zdarza się, że reakcja i ostateczne rozpuszczanie kryształów zachodzą poniżej dolnej krawędzi środkowego cylindra, spieniona mieszanina poreakcyjna zostaje uniesiona jako lżejsza do przestrzeni pierścieniowej, którą winna się wznosić frakcja wodorosiarczanu sodowego, a z niej górnym króćcem przelewowym mieszanina nie rozdzielona opuszcza urządzenie.

Ponadto konstrukcja znanego urządzenia nie uwzględnia możliwości powstawania osadów na skutek reakcji ubocznych zachodzących na gorących ścianach naczyń, zwłaszcza przy zastoju cieczy. Osady jak trójtlenek chromowy lub bezwodny siarczan sodowy zatykają wąskie przejścia przeznaczone dla przepływu stopu, zwłaszcza przejście między dnem i ścianą zbiornika, a przegradą oddzielającą przestrzeń, w której jest króciec wypływowy.

Urządzenie według wynalazku, podobnie jak urządzenie znane, jest ogrzewanym z zewnątrz cylindrycznym zbiornikiem z mieszadłem. Nie wykazuje ono wad urządzenia znanego dzięki temu, że ma komorę reakcyjną oddzieloną od słupa rozwarstwiającej się cieczy strefą pośrednią nie wypełnioną cieczą, a ponadto nie ma ono wąskich przejść dla cieczy, które mogłyby ulegać zatkaniu.

W urządzeniu według wynalazku komorę reakcyjną stanowi górna część naczyń cylindrycznego powyżej półki rozdzielającej to naczynie na mniejszą część górną i większą dolną. W półce znajduje się otwór współśrodkowy nieco większy niż potrzebny do przeprowadzenia wału mieszadła. Przez otwór ten przecieka mieszanina reakcyjna. Korzystne okazało się ukształtowanie półki w postaci stożka ściętego z większą podstawą w dole, dzięki czemu otwór przelewowy znajduje się w komorze reakcyjnej na pewnej wysokości. Mieszadło ma łopatki powyżej półki, czyli w komorze reakcyjnej, oraz tuż poniżej półki, czyli w strefie pośredniej.

Dolną granicę strefy pośredniej stanowi powierzchnia cieczy wypełniającej dolną część naczyń. O poziomie tej powierzchni decyduje umieszczenie przelewu, który przypada mniej więcej w połowie wysokości naczyń. Króciec przelewowy prowadzi z części naczyń oddzielonej pionową ścianką zamkniętej od góry. Ścianka ta ma dolną krawędź na znacznej wysokości powyżej dna, gdyż oddzielona część naczyń służy do zbierania lżejszej górnej frakcji, a króciec przelewowy do odbioru tej frakcji czyli wodorosiarczanu sodowego. Do odbioru frakcji cięższej czyli bezwodnika chromowego służy wyłącznie króciec zamykany umieszczony w dnie lub w ścianie tuż przy dnie. Okazało się korzystne stosowanie dna pochylego, gdyż sprzyja ono stałemu przepływowi bezwodnika i chroni przed jego zastojem i rozkładem termicznym.

Substraty podczas mieszania i ogrzewania w strefie reakcyjnej ulegają reakcji, a w miarę ich doprowadzania mieszanina reakcyjna przelewa się do strefy poniżej. Tam ścieka po mieszadle, którego łopatki przerzucają ją na ogrzaną ścianę. Podczas ściekania po ogrzanej ścianie następuje doskonałe

wydzielenie z cieczy pęcherzyków powietrza oraz ostateczne wykończenie reakcji, gdyby nie została dokończona w strefie reakcyjnej, jak również nagrzanie mieszaniny poreakcyjnej mniej więcej do tej samej temperatury, która panuje poniżej w części wypełnionej cieczą.

Dzięki temu w części wypełnionej cieczą panuje względny spokój pozwalający na rozwarstwianie, przy czym warstwa lżejsza, jak już zaznaczono, wznosi się w oddzielonej części i wypływa górnym króćcem przelewowym, a cięższa odbiera się z dołu. Szczególnie ważne okazało się zapewnienie specjalnym króćcem odpowietrzenia strefy pośredniej, gdyż to warunkuje należyty rozdział między strefą reakcyjną, a słupem cieczy, który zapewnia strefa pośrednia nie wypełniona cieczą i znajdującą się pod ciśnieniem atmosferycznym.

Urządzenie według wynalazku przedstawione jest na rysunku schematycznym w przekroju osiowym.

Cylindryczny zbiornik 1 jest zaopatrzony w płaszczyznę izolacyjno-grzejną. Podział uzwojeń grzejnika elektrycznego 3 umożliwia regulację temperatury poszczególnych stref wysokości, ażeby zapewnić temperaturę reakcji 100 — 170°C oraz najkorzystniejszą temperaturę cieczy rozwarstwiającej się około 195°. Półka 4 zaopatrzona jest w otwór 5 służący do przelewu, a zarazem do przeprowadzenia wału 6 mieszadła, którego łopatki 7 znajdują się ponad półką w komorze reakcyjnej 8, a łopatki 9 poniżej półki w strefie pośredniej 10. Króćce w pokrywie 11 służą do doprowadzania substratów, króciec 12 łączy strefę pośrednią z atmosferą, króciec 13 służy do odbioru lżejszej frakcji i znajduje się w części oddzielonej ścianką 14 a króciec 15 zaopatrzony w organ odcinający służy do odbioru frakcji cięższej. Dno 16 jest pochyle. Urządzenie jest zaopatrzone w szereg termometrów 17.

Zastrzeżenia patentowe

1. Urządzenie do wytwarzania bezwodnika kwasu chromowego działaniem stężonego kwasu siarkowego na dwuchromian sodowy, o postaci pionowego cylindrycznego zbiornika zaopatrzonego w ogrzewanie z zewnątrz, mieszadło i króćce wypływowe na różnych poziomach do oddzielnego odbioru bezwodnika chromowego i wodorosiarczanu sodowego w stanie stopionym **znamiennie tym**, że składa się z części górnej pełniacej funkcję komory reakcyjnej (8) ograniczonej od dołu półką (4) z otworem (5) do spływu mieszaniny reakcyjnej, z części środkowej stanowiącej strefę pośrednią (10) odpowietrzoną króćcem (12) ograniczoną od dołu powierzchnią cieczy, o poziomie której decyduje umieszczenie króćca przelewowego (13) mniej więcej w połowie wysokości zbiornika oraz z części dolnej rozdzielonej pionową ścianką (14) oraz króćca (15) umieszczonego w dnie lub tuż ponad dnem, przy czym mieszadło ma łopatki (7) umieszczone w komorze reakcyjnej (8) i łopatki (9) w strefie pośredniej (10) tuż pod półką (4).

2. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że ma dno (16) pochyle.
3. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że grzejnik elektryczny (3) ogrzewający całość urządzenia podzielony jest na szereg uzwojeń w celu

- umożliwienia odrębnej regulacji temperatury w poszczególnych strefach urządzenia.
4. Urządzenie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że półka (4) ma kształt stożka ściętego skierowanego większą podstawą w dół.

