

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Juni 2011 (30.06.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/076574 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C01G 37/00 (2006.01) C01G 37/14 (2006.01)
C01G 37/02 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/069219
- (22) Internationales Anmeldedatum:
8. Dezember 2010 (08.12.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
09180375.9 22. Dezember 2009 (22.12.2009) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): LANXESS Deutschland GmbH [DE/DE]; 51369 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRIEDRICH, Holger [DE/ZA]; No. 16 Protea Park, Pioneer Park, Private Bag X6600, 2940 Newcastle (ZA). ORTMANN, Rainer [DE/DE]; Gartenweg 17, 50859 Köln (DE). STENGER, Matthias [DE/DE]; Grabenstr. 21, 40789 Monheim (DE). BOLL, Matthias [DE/DE]; Miltzstraße 1, 51061 Köln (DE). VAN ROOYEN, Daniel [ZA/ZA]; 43 Libra Avenue, Signal Hill, PO Box 21022, 2940 Newcastle (ZA). KALIDEEN, Naveen [ZA/ZA]; 24 Windswaeltjie Avenue, Aviary Hills, PO Box 23980, 2940 Newcastle (ZA).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: LANXESS Deutschland GmbH; 51369 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AMMONIUM DICHROMATE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMMONIUMDICHROMAT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing ammonium dichromate, comprising the following steps: c) thermal decomposition of an alkali metal-ammonium chromate double salt, especially a sodium-ammonium chromate double salt or the hydrates thereof, at a temperature of up to 200°C, especially between 75 and 190°C, forming ammonium dichromate, and d) separation of the ammonium dichromate from the decomposition product obtained in step c), by crystallisation. Said method is characterised in that the alkali metal-ammonium chromate double salt corresponds to formula $M_x(NH_4)_yCrO_4$ or the hydrates thereof, wherein M is Na or K, especially preferably Na, x is a number between 0.1 and 0.9, preferably between 0.4 and 0.7, y is a number between 1.1 and 1.9, preferably between 1.3 and 1.6, and the sum of x and y is 2.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Ammoniumdichromat, enthaltend die Schritte c) Thermische Zersetzung eines Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzes, insbesondere eines Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes oder deren Hydrate bei einer Temperatur bis zu 200 °C, insbesondere von 75 bis 190 °C unter Bildung von Ammoniumdichromat und d) Abtrennen des Ammoniumdichromates aus dem nach Schritt c) erhaltenen Zersetzungsprodukt, durch Kristallisation, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalz der Formel $M_x(NH_4)_yCrO_4$ entspricht oder deren Hydrate, worin M für Na oder K steht, wobei Na besonders bevorzugt ist, x für eine Zahl von 0,1 bis 0,9, vorzugsweise von 0,4 bis 0,7, y für eine Zahl von 1,1 bis 1,9, vorzugsweise von 1,3 bis 1,6 und die Summe von x und y für 2 steht.



WO 2011/076574 A1

Verfahren zur Herstellung von Ammoniumdichromat

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniumdichromat ausgehend von Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzen.

5 Chrom(III)-oxid ist ein vielseitiges Produkt mit einer breiten Anwendungspalette. So kann es als Pigment zum Einfärben von unterschiedlichen Anwendungsmedien, wie beispielsweise Baustoffen, Kunststoffen, Farben & Lacken, Gläsern oder Keramiken verwendet werden. Für dieses Anwendungsgebiet ist ein möglichst niedriger Gehalt an wasserlöslichen Verunreinigungen gefordert.

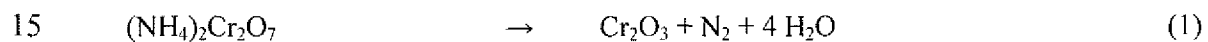
10 Darüber hinaus wird Chrom(III)-oxid auch in Schleifmitteln und hochtemperaturbeständigen Werkstoffen verwendet. Für den Einsatz von Chrom(III)-oxid in hochtemperaturbeständigen Werkstoffen ist ein möglichst niedriger Alkalimetall-Gehalt gewünscht, um die bei hohen Temperaturen und der Anwesenheit von Alkalimetall-Ionen begünstigte Oxidation von Cr(III) zu Alkalimetallchromat so weit als möglich zu unterdrücken.

15 Ein weiteres wichtiges industrielles Einsatzgebiet für Chrom(III)-oxid ist die Verwendung als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Chrommetall und/oder chromhaltigen Hochleistungslegierungen. Hier können in aller Regel nur Chrom(III)-oxide eingesetzt werden, die sich durch einen niedrigen Schwefel-Gehalt und einen niedrigen Kohlenstoff-Gehalt auszeichnen. Der Begriff „schwefelarmes Chrom(III)-oxid“ wird daher häufig als Synonym für „Chrom(III)-oxid für metallurgische Zwecke“ verwendet.

20 Chrom(III)-oxid kann nach dem Stand der Technik mit verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Meist wird es bei höheren Temperaturen aus sechswertigen Chromverbindungen hergestellt, wobei unterschiedliche Reinheitsgrade erreicht werden können. Als Ausgangsverbindungen des sechswertigen Chroms werden Chromsäure, Ammoniumchromate oder Alkalichromate verwendet. Die Reaktion kann mit oder ohne Zusatz eines Reduktionsmittels
25 durchgeführt werden. Als Reduktionsmittel dienen organische oder anorganische Reduktionsmittel wie Sägespäne, Melasse, Celluloseablaugen, Acetylen, Methan, Schwefel und dessen Verbindungen, Phosphor, Kohlenstoff, Wasserstoff und dergleichen. Derartige Verfahren sind in zahlreichen Schutzrechten beschrieben. Beispielhaft seien dazu nur die US 1,893,761 und DE-A-20 30 510 erwähnt. Die US 1,893,761 offenbart die Herstellung von Chrom(III)-oxid
30 durch die Reduktion von Alkalimetallchromaten mit organischen Substanzen. Bei der Verwendung von Kohlenstoff oder organischen Verbindungen als Reduktionsmittel kann der Prozess so geführt werden, dass schließlich Natriumcarbonat als Nebenprodukt erhalten wird, wie bereits in US 1,893,761 erwähnt. Dieses kann gegebenenfalls in den Produktionsprozess von

Natriumdichromat zurückgeführt werden, wenn das Natriumdichromat über einen oxidativen alkalischen Aufschluss ausgehend von Chromerz hergestellt wird. Allerdings enthält das auf diese Weise erhaltene Chrom(III)-oxid einen hohen Kohlenstoff-Anteil, der es für die metallurgische Anwendung ungeeignet macht. Die DE-A-20 30 510 beschreibt ein Verfahren zur
5 kontinuierlichen Herstellung von sehr reinem, schwefelarmem Chrom(III)-oxid, durch Reduktion von Alkalichromaten mit Wasserstoff bei höheren Temperaturen sowie eine dafür geeignete Vorrichtung. Die Reaktionstemperatur beträgt zwischen 1000-1800 °C, vorteilhafterweise zwischen 1100-1400 °C, und das erhaltene Produkt wird mit Hilfe einer alkalisch eingestellten Dispersion vom Abgas getrennt. Nachteilig bei all diesen Verfahren, die mit einem
10 Reduktionsmittel arbeiten, ist jedoch, dass durch den Einsatz des Reduktionsmittels zwangsläufig ein Nebenprodukt anfällt, das aufgearbeitet werden muss.

Die thermische Zersetzung von reinem Ammoniumdichromat führt dagegen selbst zu keinem nennenswerten Zwangsanfall eines Nebenproduktes, da sie im Idealfall nach der Reaktionsgleichung (1)



verläuft und ab einer Temperatur von ca. 200°C abläuft. Allerdings gehen die heute praktizierten technischen Verfahren zur Herstellung von Ammoniumdichromat von Alkalidichromaten – meist Natriumdichromat – aus. Dabei wird das Natriumdichromat mit Ammoniumchlorid oder Ammoniumsulfat zum Ammoniumdichromat und Natriumchlorid beziehungsweise zum
20 Ammoniumdichromat und Natriumsulfat umgesetzt. Chrom(III)-oxid für metallurgische Zwecke wurde früher industriell hergestellt, indem man in einem Ofen eine Mischung aus Ammoniumdichromat und Natriumchlorid kalzinierte, die durch in-situ-Reaktion von Natriumdichromat und Ammoniumchlorid in praktisch stöchiometrisch äquivalenten Mengen erhalten wurde. Die Kalzinierungstemperatur sollte über 700 °C liegen, um sicherzustellen, dass
25 das Reaktionsgemisch einen hohen Chrom(III)-oxid-Anteil aufweist; bei einer zu hohen Temperatur erhöht sich allerdings das Risiko der Schlackenbildung im Ofen, und die Temperatur wird daher im allgemeinen unter 850 °C gehalten.

Die Verwendung von Ammoniumsulfat anstelle von Ammoniumchlorid ist häufig bevorzugt, da das Ammoniumchlorid aufgrund seiner niedrigen Sublimationstemperatur bei der Kalzinierung als NH₃ und HCl absublimiert und so in die Abluft gelangen kann. Aus diesem Grunde hat der
30 Einsatz von Ammoniumchlorid heute keine wirtschaftliche Bedeutung mehr. Der Nachteil des Einsatzes von Ammoniumsulfat liegt allerdings darin, dass auf diese Weise Schwefel in den Produktionsprozess eingeschleppt wird, obwohl ein Chrom(III)-oxid mit möglichst niedrigem Schwefel-Gehalt gewünscht ist.

In der DE-A-26 35 086 (US-A-4235862) ist ein Verfahren zur Herstellung eines schwefelarmen Chrom(III)-oxides offenbart, das durch Glühen eines Gemisches von Alkalidichromat und Ammoniumsulfat bei einer Kalziniertemperatur von 800 bis 1100 °C und Abtrennen des gebildeten Chrom(III)-oxides von gebildetem Alkalisalz gekennzeichnet ist, wobei pro Mol Alkalichromat 0.7 bis 0.89, vorzugsweise 0.7 bis 0.84 Mol Ammoniumsulfat eingesetzt werden. Die Aufarbeitung des Chrom(III)-oxids nach der Glühung erfolgt in konventioneller Weise durch Auswaschen von wasserlöslichen Salzen und Trocknen. Nach diesem Verfahren können Schwefelgehalte im Chrom(III)-oxid von 50 bis 100 ppm erreicht werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass zur Erzielung niedriger Schwefelgehalte die Ausgangssubstanzen nicht im stöchiometrischen Verhältnis gemischt werden dürfen und Ammoniumsulfat im deutlichen 5
10
15
20
Unterschuss eingesetzt wird. Daraus resultieren niedrige Umsätze im Bereich von ca. 90 %, und die Einhaltung einer hohen Glühtemperatur ist erforderlich. Das aufgrund des Überschusses vorhandene Alkalidichromat zersetzt sich thermisch zu Alkalichromat, Chrom(III)-oxid und Sauerstoff. Somit entsteht bei der Reaktion neben einer großen Mengen Alkalisulfat (zum Beispiel Natriumsulfat) auch immer Alkalichromat (zum Beispiel Natriumchromat), welches beim späteren Auswaschen in die Mutterlauge oder Waschflüssigkeit gelangt und dann abgetrennt werden muss, um es gegebenenfalls in den Prozess zurückzuführen. Die Mutterlauge enthält dann aber auch den Zwangsanfall an Alkalisulfat, der aufwendig gereinigt werden muss, da er stets mit Alkalichromat verunreinigt ist. Außerdem haben sich in der Praxis die zur Herstellung von schwefelarmem Chrom(III)-oxid vorgeschlagenen Bedingungen als schwierig durchführbar erwiesen, da der Natriumsulfatgehalt der Reaktionsmischung bei den erforderlichen hohen Temperaturen zu Zusammenbackungen führt (Schmelztemperatur von Natriumsulfat ca. 885 °C) und damit zu Störungen im Produktionsablauf.

Zur Herstellung von Chrom(III)-oxid mit niedrigeren Schwefel-Gehalten offenbart die 25
30
35
US 4,296,076 ein Verfahren, bei dem unter anderem Natriumdichromat und Ammoniumchlorid beziehungsweise Natriumdichromat und Ammoniumsulfat eingesetzt werden. Im Gegensatz zur DE-A-26 35 086 wird dabei im Wesentlichen ein stöchiometrisches Verhältnis gewählt oder vorzugsweise ein Überschuss der Ammoniumverbindung eingesetzt. In einem ersten Reaktionsschritt werden die Ausgangsverbindungen zu Ammoniumdichromat und Natriumchlorid beziehungsweise Ammoniumdichromat und Natriumsulfat umgesetzt. In den offenbarten Beispielen findet dieser Reaktionsschritt bei 400 bis 800 °C statt, anschließend die wässrige Aufarbeitung und dann noch ein zweiter Glühprozess bei einer Temperatur über 1100 °C. Nach diesem Verfahren werden Schwefel-Gehalte im Chrom(III)-oxid von unter 40 ppm erreicht. Bei diesem Verfahren fallen allerdings große Mengen Natriumchlorid beziehungsweise Natriumsulfat an, die aufwendig gereinigt werden müssen. Außerdem ist der Einsatz der genannten Ammoniumverbindungen, insbesondere von Ammoniumchlorid, nicht unproblematisch, weil sie sehr leicht sublimieren und somit in die Abgasluft gelangen können.

Ein anderes im Stand der Technik beschriebenes Verfahren zur Herstellung von qualitativ hochwertigem Chrom(III)-oxid wird in RU 2 258 039 offenbart. Zwar wird auch hier Ammoniumdichromat – gewonnen durch Umsetzung von Natriumdichromat mit Ammoniumsulfat in wässriger Phase – für die Herstellung von Chrom(III)-oxid eingesetzt, 5
allerdings wird das bei der Umsetzung zwangsweise anfallende Natriumsulfat aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, so dass ein relativ reines, das heißt schwefelarmes, Ammoniumdichromat thermisch zum Chrom(III)-oxid zersetzt wird. Es fällt also stets Natriumsulfat als Nebenprodukt an, das aufwändig gereinigt werden muss, da es mit Cr(VI) verunreinigt ist. Die Kalzinierung ausgehend von dem Ammoniumdichromat erfolgt einstufig bei 10
einer Temperatur von 440 – 1400 °C in einem Trommelofen. Diese Verfahrensweise hat sich allerdings als nachteilig herausgestellt, da sie zu einem hohem Cr(VI)-haltigen Feinanteil führt, der teilweise unvollständig zersetzt ist und separat abgeschieden werden muss und erneut der Kalzinierung zugeführt werden muß, so dass sich viel Material im Rückführprozess befindet.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Chrom(III)oxid insbesondere für metallurgische 15
Zwecke das die genannten Nachteile nicht aufweist,

enthält die Schritte

- a) thermische Zersetzung von Ammoniumdichromat bei einer Temperatur von 200 bis 650 °C, insbesondere von 210 bis 550 °C, vorzugsweise von 210 bis 430 °C und
- 20 b) anschließende Kalzinierung des aus dem Schritt a) erhaltenen Zersetzungsproduktes bei einer Temperatur von 700 bis 1400 °C, insbesondere von 800 bis 1300 °C

dadurch gekennzeichnet, dass Schritt a) in einem indirekt beheizten Reaktor und Schritt b) in einem direkt beheizten Reaktor erfolgt.

25 **Schritt a)**

Die thermische Zersetzung des Ammoniumdichromates gemäß Schritt a) erfolgt bei dem Verfahren vorzugsweise bei einer Temperatur von 200 bis 650 °C, besonders bevorzugt von 210 bis 550 °C, ganz besonders bevorzugt bei 210 bis 430 °C, insbesondere über einen Zeitraum von 5 bis 300 Minuten, besonders bevorzugt von 30 bis 240 Minuten. Die thermische Zersetzung kann 30
beispielsweise in einem indirekt beheizten Drehrohrofen, Kammerofen

oder in einer Wirbelschicht erfolgen. Besonders bevorzugt wird ein indirekt beheizter Drehrohrofen für die thermische Zersetzung des Ammoniumdichromates verwendet.

Das bevorzugt eingesetzte Ammoniumdichromat besitzt einen Na-Gehalt von kleiner 2 Gew.-%, insbesondere kleiner 1 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner 0.5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt kleiner 0.2 Gew.-%, gerechnet als Na-Metall.

Vorzugsweise erfolgt die thermische Zersetzung gemäß Schritt a) unter Normaldruck oder unter vermindertem Druck.

Das nach dem Schritt a) erhaltene Zersetzungsprodukt kann noch gewaschen werden, bevor es dem Schritt b) zugeführt wird. In der Regel ist eine solche Wäsche jedoch nicht notwendig. Vorteilhafterweise wird erst das nach dem Schritt b) erhaltene Chrom(III)-oxid gewaschen.

Schritt b)

Die thermische Behandlung bei erhöhter Temperatur, also die Kalzinierung, des aus dem Schritt a) erhaltenen Zersetzungsproduktes gemäß Schritt b) erfolgt bei einer Temperatur von 700 bis 1400 °C, besonders bevorzugt von 800 bis 1300 °C. Vorzugsweise erfolgt dies über eine Zeit von mehr als 20 Minuten, besonders bevorzugt von mehr als 30 Minuten. Für die Kalzinierung bei derart hohen Temperaturen kennt der Fachmann eine Vielzahl von direkt beheizbaren Reaktoren. Bevorzugt seien an dieser Stelle nur Ringherdöfen, insbesondere aber Drehrohröfen erwähnt.

Die Verweilzeit des zu kalzinierenden Materials liegt je nach Ausgestaltung und Länge des Ofens vorzugsweise bei 30 Minuten bis 4 Stunden. Die Kalzinierung erfolgt vorzugsweise an Luft oder in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff oder in einer Atmosphäre aus Luft, die ggf. mit Sauerstoff angereichert ist.

In einer besonders bevorzugten Variante des Verfahrens werden vor der thermischen Zersetzung des Ammoniumdichromates gemäß Schritt a) und/oder vor der Kalzinierung gemäß Schritt b) ein oder mehrere Alkalimetallhalogenide oder Ammoniumhalogenide oder Erdalkalimetallhalogenide, insbesondere die Fluoride, Chloride, Bromide oder Iodide von Natrium oder Kalium oder Ammonium, oder Alkalimetallhydroxide, insbesondere Natriumhydroxid, oder Kaliumhydroxid, oder Chromsäure in einer Menge von 0.01 Gew.-% bis 3.0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0.02 Gew.-% bis 1.0 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Ammoniumdichromat beziehungsweise des erhaltenen Zersetzungsproduktes zugesetzt. Durch derartige Zusätze können die anwendungstechnischen Eigenschaften, insbesondere die Erhöhung der Schüttdichte des erhaltenen Chrom(III)-oxid beeinflusst werden.

Das nach der Kalzierung gemäß Schritt b) erhaltene Chrom(III)-oxid wird vorzugsweise abgekühlt und gegebenenfalls gemahlen. In einer besonders bevorzugten Variante des

Verfahrens wird das kalzinierte Produkt nach Schritt b) mit Wasser ausgelaugt, wobei eine Mutterlauge entsteht, und gewaschen, wobei Waschwasser entsteht und anschließend wieder getrocknet. Die Wäsche kann analog zu der unten im Schritt d) beschriebenen Vorgehensweise erfolgen. Durch die Auslaugung und Wäsche können im Chrom(III)-oxid noch vorhandene wasserlösliche Verunreinigungen (wasserlösliche Salze) – im wesentlichen Natriumchromat, welches durch Oxidation von Chrom(III)-oxid bei hohen Temperaturen entstanden ist – nach bekannten Verfahren ein- oder mehrstufig mit Wasser oder wässrigen Medien ausgewaschen und der Feststoff von der Flüssigkeit abgetrennt werden. Es gelten die bevorzugten Ausführungsformen für die Fest-/Flüssig-Trennung und das Waschen wie sie unten unter Schritt d) angegeben sind.

Das nach Schritt b) erhaltene Chrom(III)-oxid verfügt in der Regel über gute Filtrations- und Wascheigenschaften. Das nach der Fest-/Flüssig-Trennung erhaltene feuchte Chrom(III)-oxid wird anschließend vorzugsweise noch getrocknet. Das ggf. getrocknete Chrom(III)-oxid wird vorzugsweise einer Mahlung unterzogen.

Für den gegebenenfalls durchzuführenden Trocknungsschritt kennt der Fachmann eine Vielzahl von geeigneten Aggregaten. Es seien an dieser Stelle nur Kanal-, Band-, Etagen-, Walzen-, Trommel-, Röhren-, Schaufel-, Sprühtrockner (Zerstäubungstrockner mit Scheiben oder Düsen), Wirbelbettrockner oder diskontinuierlich arbeitende Kammer-Horden-Trockner erwähnt.

Je nach gewähltem Trocknungsaggregat kann es erforderlich sein, dass sich noch ein Mahlschritt anschließt. Aber auch wenn keine Wäsche und Trocknung des kalzinierten Produktes erfolgt ist, kann eine Mahlung vorteilhaft sein. Vorzugsweise wird das kalzinierte und gegebenenfalls gewaschene und gegebenenfalls getrocknete Produkt noch einer Mahlung unterzogen. Hierzu sind Mahlaggregate unterschiedlicher Bauart geeignet, wie zum Beispiel Walzenmühlen, Kollergänge, Pendelmühlen, Hammermühlen, Stiftmühlen, Turbomühlen, Kugelmühlen oder Strahlmühlen. Wenn das kalzinierte Produkt gewaschen wurde, so kann besonders vorteilhaft ein Mahltrockner verwendet werden, bei dem die Trocknung und Mahlung in nur einem Arbeitsschritt erfolgt. Die Wahl des geeigneten Mahlaggregates richtet sich unter anderem nach dem jeweiligen Anwendungsgebiet für das hergestellte Chrom(III)-oxid.

Wenn das kalzinierte Chrom(III)-oxid aus Schritt b) mit Wasser ausgelaugt beziehungsweise gewaschen wird, so enthalten die Mutterlaugen und die jeweiligen Waschwässer in beiden Fällen im wesentlichen Alkalichromat, insbesondere Natriumchromat beziehungsweise Alkalidichromat, insbesondere Natriumdichromat. Die Mutterlaugen und die jeweiligen Waschwässer aus der erfindungsgemäßen Herstellung von Ammoniumdichromat, enthaltend die Schritte c) und d) können zudem auch noch Ammoniumdichromat enthalten. Diese Wertstoffe können wieder in den Produktionsprozess zurückgeführt werden, indem sie beispielsweise für die Herstellung von Natriumdichromat oder – ganz besonders bevorzugt – für die Herstellung eines Natrium-

Ammoniumchromat-Doppelsalzes eingesetzt werden, insbesondere wie sie unten beschrieben ist. Besonders bevorzugt werden Mutterlaugen und Waschwässer, welche bei der Fest-/Flüssig-Trennung und Wäsche des Ammoniumdichromates und/oder kalzinierten Produktes anfallen, wieder für die Herstellung von Natriumdichromat oder eines Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzes, insbesondere Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes eingesetzt. Ganz
5 besonders bevorzugt werden sie für die Herstellung eines Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzes eingesetzt.

Das nach dem Verfahren hergestellte Chrom(III)-oxid ist hochrein. Es eignet sich folglich hervorragend für metallurgische Zwecke wie die Herstellung von Chrommetall oder
10 chromhaltigen Hochleistungslegierungen, insbesondere durch Reduktion in Gegenwart von Aluminiummetall über das aluminothermische Verfahren, und für die Herstellung von hochtemperaturbeständigen Werkstoffen, es kann aber auch als Farbpigment für pigmentäre Anwendungen eingesetzt werden, da es auch einen sehr niedrigen Gehalt an wasserlöslichen Salzen aufweist.

Das nach dem Verfahren anfallende Chrom(III)-oxid ist hochrein und insbesondere sehr schwefelarm. Als „schwefelarm“ im Sinne dieser Erfindung gelten Chrom(III)-oxide, die einen Schwefelgehalt von weniger als 200 ppm, vorzugsweise weniger als 50 ppm, ganz besonders
15 bevorzugt weniger als 40 ppm, aufweisen. Als „natriumarm“ im Sinne dieser Erfindung gelten Chrom(III)-oxide, die einen Natriummetallgehalt – gerechnet als Natriummetall – von weniger als 1500 ppm, vorzugsweise weniger als 500 ppm, aufweisen.
20

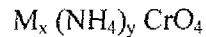
Der Vorteil des Verfahrens gegenüber dem aus RU 2 258 039 C1 liegt insbesondere daran, dass die Staubmenge reduziert wird und so nicht im Kreis gefahren muß.

Das nach dem Verfahren hergestellte Chrom(III)-oxid kann, als Farbpigment, Schleifmittel sowie als Ausgangsmaterial für die Herstellung von hochtemperaturbeständigen Werkstoffen,
25 Chrommetall oder chromhaltigen Hochleistungslegierungen, insbesondere durch Reduktion in Gegenwart von Aluminiummetall über das aluminothermische Verfahren verwendet werden.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniumdichromat, enthaltend die Schritte

c) thermische Zersetzung eines Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzes, insbesondere eines Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes oder deren
30 Hydrate bei einer Temperatur von bis zu 200 °C, insbesondere von 75 bis 190 °C unter Bildung von Ammoniumdichromat und

- d) Abtrennen des Ammoniumdichromates aus dem nach Schritt c) erhaltenen Zersetzungsprodukt, durch Kristallisation, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalz der Formel



5 entspricht

oder deren Hydrate, worin

M für Na oder K steht, wobei Na besonders bevorzugt ist,

x für eine Zahl von 0,1 bis 0,9, vorzugsweise von 0,4 bis 0,7

y für eine Zahl von 1,1 bis 1,9, vorzugsweise von 1,3 bis 1,6 und

10 die Summe von x und y für 2 steht.

Schritt c):

Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalze sind beispielsweise in CN1418821 bekannt zur Herstellung von schwefelfreiem Chromoxid durch Kalzinierung bei 650 – 1200 °C ausgehend von einem 1 : 1 Alkalimetall-Ammoniumchromat- Doppelsalz.

15 Auch aus Acta Phys.-Chim. Sin, 21(2) 2005, S. 218-220 ist das Doppelsalz $NaNH_4CrO_4 \cdot 2H_2O$ bekannt, das in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit den Gitterparametern $a = 841.3(5)$ pm, $b = 1303.9(8)$ pm und $c = 621.9(4)$ pm sowie $Z = 4$ kristallisiert und isostrukturell zu $NaNH_4SO_4 \cdot 2H_2O$ ist (siehe Acta Cryst., B28 1972, S. 683-93). Dort wird jedoch lediglich die Thermolyse des 1:1 Natrium-Ammoniumchromat Doppelsalzes analytisch untersucht.

20 Bevorzugt ist es, dass das Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalz, insbesondere das Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalz ein molares Ammonium : Alkalimetall-, insbesondere Ammonium : Natrium-Verhältnis ≥ 2 aufweist.

Der optimale Temperaturbereich richtet sich unter anderem danach, ob die thermische Zersetzung beispielsweise im festen Zustand oder in wässriger Lösung durchgeführt wird.

25 Bevorzugt findet die thermische Zersetzung des Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalz, insbesondere Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes bei einer Temperatur von 75 bis 190 °C statt. Die bevorzugte Reaktionszeit liegt bei 15 bis 240 Minuten.

Vorzugsweise erfolgt die thermische Zersetzung gemäß Schritt c) unter Normaldruck oder unter vermindertem Druck.

Vorzugsweise findet die thermische Zersetzung gemäß Schritt c), insbesondere des Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes im festen Zustand statt, insbesondere bei einer Temperatur von 120 bis 190 °C, besonders bevorzugt von 120 bis 170 °C. Die thermische Zersetzung des Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes zu Ammoniumdichromat und Natriumdichromat oder Ammoniumdichromat und Natriumchromat im festen Zustand muss nicht notwendigerweise vollständig ablaufen. Bevorzugt erfolgt die thermische Zersetzung solange, bis sich weniger als 98 %, jedoch mehr als 50 %, insbesondere mehr als 75 %, des ursprünglich vorhandenen Monochromates aus dem Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalz in Dichromat umgewandelt haben. In diesem Zusammenhang lässt sich der so genannte „Absäuerungsgrad“ bestimmen, der bei 0 % liegt, sofern noch 100 % an Monochromat vorliegen und bei 100 % liegt, sofern 100 % in Dichromat umgewandelt sind. Der Absäuerungsgrad wird vorzugsweise über Titration bestimmt.

Bei einer unvollständigen thermischen Zersetzung enthält das aus dem Schritt c) erhaltene Zersetzungsprodukt in der Regel neben Natrium-, Ammonium- und Dichromat-Ionen auch noch Monochromat-Ionen. Wenn die thermische Zersetzung des Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzes bei zu hohen Temperaturen und/oder zu langen Reaktionszeiten erfolgt, dann kann ein Teil des gebildeten Ammoniumdichromates weiter reagieren. Das Ammoniumdichromat kann sich dabei in ein röntgenamorphes Produkt zersetzen, welches sich beim Lösen in Wasser nicht mehr auflöst. Es bleibt als brauner, flockiger, ungelöster Rückstand zurück. Dieser stört aber grundsätzlich nicht das Herstellungsverfahren, was weiter unten näher erläutert wird.

Vorzugsweise findet die thermische Zersetzung gemäß Schritt c), insbesondere des Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzes in wässriger Lösung bei einer Temperatur von 75 bis 110 °C statt. Diese Art der Zersetzung hat gegenüber der bereits beschriebenen thermischen Zersetzung des Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzes im festen Zustand den wesentlichen Vorteil, dass die thermische Zersetzung in wässriger Lösung bei niedrigeren Temperaturen abläuft und zum anderen wird die weitere thermische Zersetzung zu unerwünschten Nebenprodukten gehemmt. Vorzugsweise wird die thermische Zersetzung so lange betrieben, bis sich weniger als 98 %, jedoch mehr als 50 %, insbesondere mehr als 75 % des ursprünglich vorhandenen Monochromates in Dichromat umgewandelt haben.

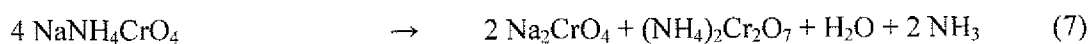
Bei einer unvollständigen thermischen Zersetzung kann das aus dem Schritt c) erhaltene Zersetzungsprodukt neben Natrium-, Ammonium- und Dichromat-Ionen in der Regel auch noch Monochromat-Ionen enthalten. Bei der wässrigen thermischen Zersetzung kann der wässrigen Lösung, zusätzlich auch noch Chromsäureanhydrid CrO_3 zugesetzt werden, wodurch die Umwandlung von Monochromat in Dichromat beeinflusst werden kann.

Wenn die thermische Zersetzung der Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalze in festem Zustand stattfindet, ist es bevorzugt, wenn das erhaltene feste Zersetzungsprodukt in Wasser gelöst wird,

bevor es dem Schritt d) zugeführt werden kann. Dazu wird vorzugsweise warmes Wasser verwendet, insbesondere mit einer Temperatur von 30 bis 100 °C. Wenn die thermische Zersetzung des Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes in einer wässrigen Lösung stattfindet, dann liegt meist ohnehin bereits eine warme wässrige Lösung vor, die dem Schritt d) zugeführt werden kann.

Besonders bevorzugt wird aber die wässrige Lösung des Zersetzungsproduktes nach Schritt c) noch aufkonzentriert, bevor sie dem Schritt d) zugeführt wird. Dies erfolgt besonders bevorzugt durch Eindampfen. Das Eindampfen kann unter Normaldruck erfolgen, in der Regel wird es jedoch unter vermindertem Druck vorgenommen. Der Fachmann kennt dazu eine Vielzahl von technischen Apparaten bei denen durch Wärmezufuhr Wasser aus einer Lösung verdampft und weggeführt werden kann, so dass die zurückbleibende Lösung eine höhere Konzentration an gelösten Ionen besitzt. Es sollen an dieser Stelle nur Blasenverdampfer, Röhrenverdampfer oder Dünnschichtverdampfer erwähnt werden. Bevorzugt werden Verdampferanlagen mit Gemischvorwärmung, mit Brüdenkompression oder Mehrkörper-Verdampfungsanlagen eingesetzt.

Die thermische Zersetzung des Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes gemäß Schritt c) ist mit der Freisetzung von Ammoniak verbunden, wie durch die Reaktionsgleichungen (7) am Beispiel des 1:1 Doppelsalzes veranschaulicht wird.



Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren so betrieben, dass man den bei der thermischen Zersetzung des Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzes, insbesondere des Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes freigesetzten Ammoniak als Gas oder wässrige Lösung zurück gewinnt und wieder für die Herstellung des Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes einsetzt. Das freigesetzte Ammoniak-Gas wird vorzugsweise in Form einer wässrigen Ammoniak-Lösung kondensiert und dann entweder direkt als Ammoniak-Lösung oder gegebenenfalls nach erneuter Aufspaltung in gasförmigen Ammoniak und Wasser wieder für die Herstellung des Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzes, insbesondere Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes einsetzt.

Schritt d)

Aus dem aus dem Schritt c) erhaltenen Zersetzungsprodukt, vorzugsweise in Form einer wässrigen Lösung des Zersetzungsproduktes, welche gegebenenfalls noch aufkonzentriert wurde, wird nun Ammoniumdichromat auskristallisiert und der erhaltene Feststoff vorzugsweise von der Mutterlauge abgetrennt. Unter Kristallisation im Sinne dieser Erfindung wird das Abscheiden eines kristallinen Feststoffes aus einer Lösung verstanden.

Die Kristallisation des Ammoniumdichromates kann über Verdampfungskristallisation, Kühlungskristallisation oder Vakuumkristallisation erfolgen. Der Fachmann kennt eine Vielzahl von Kristallisationsapparaten, die nach diesen Prinzipien arbeiten. Vorzugsweise wird aus einer wässrigen Lösung des Zersetzungsproduktes nach Schritt c) durch Kühlkristallisation Ammoniumdichromat abgeschieden, das vorzugsweise durch Fest-Flüssig-Trennung von der Mutterlauge abgetrennt und gegebenenfalls noch gewaschen wird. Bei der Kühlungskristallisation wird vorzugsweise die warme wässrige Lösung des Zersetzungsproduktes gemäß Schritt c) auf eine Temperatur von 50 bis -10 °C, insbesondere 40 bis -5 °C, abgekühlt.

Gegebenenfalls kann es vorteilhaft sein, die Kristallisation des Ammoniumdichromates durch Impfen, das heißt durch Zusatz von als Kristallisationskeimen wirkenden Kristallbruchstücken oder Kristallpulver, auszulösen und zu beschleunigen.

Aus dem nach der Kristallisation des Ammoniumdichromates erhaltenen Fest-/Flüssig-Gemisch wird das feste Ammoniumdichromat von der Mutterlauge vorzugsweise abgetrennt. Für die Fest-/Flüssig-Trennung kennt der Fachmann eine Vielzahl von geeigneten Aggregaten und Verfahren. Es ist unerheblich, ob die Fest-/Flüssig-Trennung kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgt. Ebenso ist es unerheblich, ob sie mit Druck oder unter Vakuum durchgeführt wird.

Bei den kontinuierlich arbeitenden Filtrationsaggregaten sind beispielsweise Vakuum-Trommelfilter oder Vakuum-Bandfilter besonders bevorzugt. Von den diskontinuierlich arbeitenden Filtrationsaggregaten werden Filterpressen besonders bevorzugt.

Die bevorzugte Weiterverwendung der aus der Fest-/Flüssigtrennung erhaltene Mutterlauge und Washwässer ist bereits oben beschrieben.

Wenn die thermische Zersetzung des Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes im Schritt c) zu röntgenamorphem Produkt führt, welches beim Lösen des Zersetzungsproduktes in Wasser als ungelöster Rückstand zurückbleibt, kann dieser von der Lösung abfiltriert werden, bevor die Kristallisation des Ammoniumdichromates beziehungsweise das Eindampfen der wässrigen Lösung des Zersetzungsproduktes erfolgt. In der Praxis ist dieser separate Trennungsschritt jedoch gar nicht notwendig, da dieser ungelöste Rückstand auch nach der Kristallisation des Ammoniumdichromates im Rahmen der bevorzugt durchgeführten und oben bereits beschriebenen Fest-/Flüssig-Trennung zusammen mit dem Ammoniumdichromat abgetrennt werden kann.

Der abgetrennte unlösliche Rückstand kann vorzugsweise zusammen mit dem Ammoniumdichromat auch dem Schritt a) oder separat dem Schritt b) zugeführt werden. Er wird schließlich auch zu Chrom(III)oxid umgesetzt.

In diesem Zusammenhang ist es vorteilhaft, dass das nach der Fest-/Flüssig-Trennung erhaltene feuchte Ammoniumdichromat entweder direkt der thermischen Zersetzung gemäß Schritt a) zugeführt wird oder zuvor noch gewaschen und/oder getrocknet wird. Vorzugsweise wird das nach der Fest-/Flüssig-Trennung erhaltene feuchte Ammoniumdichromat gewaschen, bevor es gegebenenfalls getrocknet wird und dann der thermischen Zersetzung im Schritt a) zugeführt wird. Durch die Wäsche kann die noch anhaftende Mutterlauge weitgehend verdrängt werden und so der Alkalimetall-Gehalt des erhaltenen Ammoniumdichromates deutlich abgesenkt werden, wodurch der Reinheitsgrad deutlich ansteigt. Die Wäsche wird vorzugsweise auf dem gleichen Aggregat durchgeführt, das auch für die Fest-/Flüssig-Trennung eingesetzt wurde.

Die bevorzugte Weiterverwendung der aus der Wäsche des Ammoniumdichromates erhaltenen Waschwässer ist bereits oben beschrieben.

Vorzugsweise wird der feuchte Filterkuchen direkt der Kalzinierung zugeführt, dessen Handhabung im trockenen Zustand wesentlich schwieriger und anspruchsvoller ist als im feuchten Zustand. Deshalb ist es in einem technischen Verfahren vorteilhaft, auf die Trocknung des feuchten Ammoniumdichromates zu verzichten und den feuchten Filterkuchen direkt der thermischen Zersetzung im Schritt a) zuzuführen.

Für den gegebenenfalls durchzuführenden Trocknungsschritt kennt der Fachmann eine Vielzahl von geeigneten Aggregaten. Es seien an dieser Stelle nur Kanal-, Band-, Etagen-, Walzen-, Trommel-, Röhren-, Schaufel-, Sprühtrockner (Zerstäubungstrockner mit Scheiben oder Düsen), Wirbelbettrockner oder diskontinuierlich arbeitende Kammer-Horden-Trockner erwähnt.

Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Ammoniumdichromat, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalz, dadurch hergestellt wird, dass man NH_3 , vorzugsweise in einem 1.0 bis 5.0fachen, besonders bevorzugt in einem 1.4 bis 4.5fachen, molaren Überschuss, bezogen auf Alkalidichromat, insbesondere $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, worin M für Na oder K steht, insbesondere für Na, bei einer Temperatur von 55 bis 95 °C, zu einer wässrigen Lösung von Alkalidichromat, insbesondere $\text{M}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder deren Hydraten, insbesondere von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugebt.

In S.W. Johnson „Chemische Notizen“ Journal für praktische Chemie, 62(1) 1854, S. 261-264, wird eine Verbindung der Formel $\text{K}(\text{NH}_4)\text{Cr}_2\text{O}_7$ durch Umsetzung von NH_3 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in der Kälte hergestellt.

Bevorzugt ist das Verfahren zur Herstellung von dem in Schritt c) eingesetztem Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalz, der Formel



oder deren Hydrate, worin

M für Na oder K, insbesondere für Na steht,

x für eine Zahl von 0,1 bis 0,9, vorzugsweise von 0,4 bis 0,7

y für eine Zahl von 1,1 bis 1,9, vorzugsweise von 1,3 bis 1,6 und

5 die Summe von x und y für 2 steht, dadurch gekennzeichnet, dass man NH_3 , vorzugsweise in einem 1.0 bis 5.0fachen, besonders bevorzugt in einem 1.4 bis 4.5fachen, molaren Überschuss, bezogen auf Alkalimetalldichromat, insbesondere auf $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, vorzugsweise bei einer Temperatur von 55 bis 95 °C zu einer wässrigen Lösung von Alkalimetalldichromat, insbesondere $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugibt.

10 Bevorzugt ist es, dass für das Verfahren zur Herstellung von Chrom(III)oxid das eingesetzte Ammoniumdichromat nach dem erfindungsgemäßen Verfahren enthaltend wenigstens die Schritte c) und d) hergestellt wird, wie sie oben in ihrer allgemeinen oder bevorzugten Ausführungsform beschrieben sind. Diese Kombination von Verfahrensschritten zur Herstellung von hochreinem, schwefelarmem Chrom(III)oxid weist gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren zahlreiche Vorteile auf. Ein wesentlicher Vorteil ist, dass sich als Nebenprodukte Natriumchromat und/oder Natriumdichromat und Ammoniumdichromat bilden, 15 welche problemlos wieder in den Herstellungsprozess zurückgeführt werden können. Somit fällt kein Nebenprodukt an, das aus dem Prozess ausgeschleust und aufwändig gereinigt werden muss, da es mit Cr(VI) verunreinigt ist.

Anhand der nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert, ohne dass dadurch eine Einschränkung der Erfindung bewirkt werden soll.

20

Beispiele

Herstellung des Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes

Bei 60 °C wurde eine 70%ige Lösung von Natriumdichromat Dihydrat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) durch Lösen in Wasser hergestellt. Dann wurde ein 2.7facher molarer Überschuss an Ammoniak in Bezug auf Natriumdichromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) in Form einer 25%igen wässrigen Ammoniaklösung zugetropft, wobei die Temperatur bis auf 72 °C anstieg und das Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalz in der oben beschriebenen Kristallstruktur ausfiel. Schließlich wurde die warme Suspension filtriert, der Filterkuchen mit 99%igem Ethanol gewaschen und bei 100 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Eine Analyse des erhaltenen Feststoffes ergab ein Ammonium : Natrium Verhältnis von 2.55 und unter Berücksichtigung der Bedingung $x+y=2$ ergibt sich $y=1.44$ und $x=0.56$, so dass die reale Zusammensetzung des Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes $\text{Na}_{0.56}(\text{NH}_4)_{1.44}\text{CrO}_4$ betrug.

Das auf diese Weise hergestellte Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalz wurde als Ausgangsmaterial für die unten beschriebenen Beispiele 1 bis 4 eingesetzt.

Beispiel 1

50 g des oben beschriebenen Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes wurden in 85 ml Wasser in der Wärme gelöst. Dann wurde die Lösung bis zum Sieden erhitzt und so lange eingedampft, bis 76.7 g Lösung übrig blieben. Während des Eindampfens wies der Dampf stets einen alkalischen pH-Wert auf. Die 76.7 g Lösung wiesen am Siedepunkt einen pH-Wert von 6.5 auf und wurden langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei im Laufe der Zeit Ammoniumdichromat auskristallisierte. Nach ca. 16 Stunden wurden die Ammoniumdichromat-Kristalle von der Mutterlauge abfiltriert und mit 15 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung wurden 12.75 g Ammoniumdichromat erhalten, das einen Natrium-Gehalt von 0.093 Gew.-% aufwies. Die bei der Filtration erhaltene Mutterlauge besaß einen Natrium-Gehalt von 100.4 g/l und einen Ammonium-Gehalt von 42.7 g/l. Sie wies einen pH-Wert von 6.8 auf.

Beispiel 2

50 g des oben beschriebenen Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes wurden in 100 ml Wasser unter Erwärmen gelöst. Dann wurde die Lösung bis zum Sieden erhitzt und so lange eingedampft, bis 71.9 g Lösung übrig blieben. Während des Eindampfens wies der Dampf stets einen alkalischen pH-Wert auf. Die 71.9 g Lösung wiesen am Siedepunkt einen pH-Wert von 6.5 auf und wurden langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei im Laufe der Zeit Ammoniumdichromat auskristallisierte. Nach ca. 16 Stunden wurden die Ammoniumdichromat-Kristalle von der Mutterlauge abfiltriert und nicht gewaschen. Nach Trocknung wurden 20.31 g

Ammoniumdichromat erhalten, das einen Natrium-Gehalt von 1.94 Gew.-% aufwies. Die bei der Filtration erhaltene Mutterlauge besaß einen Natrium-Gehalt von 115.9 g/l und einen Ammonium-Gehalt von 30.0 g/l. Sie wies einen pH-Wert von 6.2 auf.

Beispiel 3

5 Das oben beschriebene Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalz wurde als Feststoff bei 130 °C über einen Zeitraum von 165 Minuten zersetzt. Das Zersetzungsprodukt wies einen Absäuerungsgrad von 88 % auf. 50.1 g dieses Zersetzungsproduktes wurden in 55 ml Wasser in der Wärme gelöst. Dann wurde die Lösung bis zum Sieden erhitzt und so lange eingedampft, bis
10 81.1 g Lösung übrig blieben. Die 81.1 g Lösung wiesen am Siedepunkt einen pH-Wert von 6.2 auf und wurden langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei im Laufe der Zeit Ammoniumdichromat auskristallisierte. Nach ca. 16 Stunden wurden die Ammoniumdichromat-Kristalle von der Mutterlauge abfiltriert und mit 15 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung wurden 7.99 g Ammoniumdichromat erhalten, das einen Natrium-Gehalt von 0.071 Gew.-% aufwies. Die bei der Filtration erhaltene Mutterlauge besaß einen Natrium-Gehalt von 81.4 g/l
15 und einen Ammonium-Gehalt von 30.2 g/l. Sie wies einen pH-Wert von 6.1 auf.

Beispiel 4

Das oben beschriebene Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalz wurde als Feststoff bei 140°C über einen Zeitraum von 95 Minuten zersetzt. Das Zersetzungsprodukt wies einen Absäuerungsgrad von 81 % auf. 50.0 g dieses Zersetzungsproduktes wurden in 40 ml Wasser bei
20 75 °C gelöst. Die Lösung wurde ohne weitere Eindampfung langsam auf +8 °C abgekühlt, wobei im Laufe der Zeit Ammoniumdichromat auskristallisierte. Nach ca. 16 Stunden wurden die Ammoniumdichromat-Kristalle von der Mutterlauge abfiltriert und mit 15 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknung wurden 15.72 g Ammoniumdichromat erhalten, das einen Natrium-Gehalt von 0.037 Gew.-% aufwies. Die bei der Filtration erhaltene Mutterlauge besaß einen Natrium-Gehalt
25 von 86.1 g/l und einen Ammonium-Gehalt von 31.0 g/l. Sie wies einen pH-Wert von 6.6 auf.

Beispiel 5

Das aus den obigen Beispielen erhaltene Ammoniumdichromat wurde jeweils in einem indirekt beheizten Ofen im Temperaturbereich von 235-260 °C langsam und schonend unter Normaldruck zersetzt. Das erhaltene Zersetzungsprodukt wies noch einen Cr(VI)-Gehalt von 1.54 % auf.
30 Dieses Zersetzungsprodukt wurde dann bei einer Temperatur von 820 °C eine Stunde in einem direkt beheizten Ofen kalziniert. Das erhaltene Chrom(III)-oxid wurde mit Wasser ausgelaugt, von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser gewaschen und vom Waschwasser getrennt. Schließlich wurde es noch getrocknet und gemahlen. Erhalten wurde ein schwefelarmes und natriumarmes Chrom(III)oxid, das sich für verschiedene Anwendungsbereiche eignet.

Beispiel 6

Das in Beispiel 5 beschriebene Zersetzungsprodukt wurde bei einer Temperatur von 1250 °C eine Stunde in einem direkt beheizten Ofen kalziniert. Das erhaltene Chrom(III)-oxid wurde mit Wasser ausgelaugt, von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser gewaschen und vom Waschwasser getrennt. Schließlich wurde es noch getrocknet und gemahlen. Erhalten wurde ein schwefelarmes und natriumarmes Chrom(III)oxid, das sich für metallurgische Anwendungen eignet.

Vergleichsversuch

10

Analog Beispiel 3 der vorliegenden Erfindung wurde ein 1:1 Doppelsalz der Formel $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 130°C über einen Zeitraum von 165 Minuten zersetzt. 50 g des erhaltenen Zersetzungsproduktes wurden in 55 ml Wasser in der Wärme gelöst. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und solange eingedampft bis 78.8 g Lösung übrig waren. Die Lösung wurde langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach 16 Stunden wurden die erhaltenen Kristalle abfiltriert und mit 15 ml Wasser gewaschen. Die Kristalle wurden nach dem Trocknen analysiert. Nach dieser Verfahrensweise (V1) und einer weiteren Verfahrensweise (V2) wurden folgende Ergebnisse, insbesondere Na-Gehalte erhalten:

20

Beispiel	Eindampfen bis x g Lösung X	Abgekühlt auf (T/°C)	Waschen ja/nein	Na-Gehalt Gew-%
V1	78.8	20°C (RT)	ja	15.51
V2	86.3	8°C	nein	13.80

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Ammoniumdichromat, enthaltend die Schritte
- 5 c) Thermische Zersetzung eines Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzes, insbesondere eines Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalzes oder deren Hydrate bei einer Temperatur bis zu 200 °C, insbesondere von 75 bis 190 °C unter Bildung von Ammoniumdichromat und
- d) Abtrennen des Ammoniumdichromates aus dem nach Schritt c) erhaltenen Zersetzungsprodukt, durch Kristallisation,
- dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalz der
- 10 Formel
- $$M_x (NH_4)_y CrO_4$$
- entspricht
- oder deren Hydrate, worin
- M für Na oder K steht, wobei Na besonders bevorzugt ist,
- 15 x für eine Zahl von 0,1 bis 0,9, vorzugsweise von 0,4 bis 0,7
- y für eine Zahl von 1,1 bis 1,9, vorzugsweise von 1,3 bis 1,6 und
- die Summe von x und y für 2 steht.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalz ein molares Ammonium : Alkalimetall-Verhältnis ≥ 2
- 20 aufweist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Zersetzung des Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzes im festen Zustand bei einer Temperatur von 120 bis 190 °C, insbesondere von 120 bis 170 °C, stattfindet.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Zersetzung
- 25 des Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalzes in wässriger Lösung bei einer Temperatur von 75 bis 110 °C stattfindet.

5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine wässrige Lösung des Zersetzungsproduktes gemäß Schritt c) vor dem Schritt d) durch Eindampfen aufkonzentriert wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Alkalimetall-Ammoniumchromat-Doppelsalz, insbesondere Natrium-Ammoniumchromat-Doppelsalz dadurch hergestellt wird, dass man NH_3 bei einer Temperatur von 55 bis 95°C zu einer wässrigen Lösung von Alkalimetalldichromat oder deren Hydraten, insbesondere von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugibt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/069219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C01G37/00 C01G37/02 C01G37/14
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LIU, ZHANG: "thermal decomposition of NaNH ₄ CrO ₄ ", ACTA-PHYSICA-CHIMICA SINICA, vol. 21, no. 2, 2005, pages 218-220, XP002585556, Peking * abstract	1-6
A	S.W. JOHNSON: "chemische Notizen", JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE, vol. 62, no. 1, 1854, pages 261-264, XP002585557, the whole document	1

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search 28 February 2011	Date of mailing of the international search report 04/03/2011
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Gerwann, Jochen

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C01G37/00 C01G37/02 C01G37/14 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C01G		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LIU, ZHANG: "thermal decomposition of NaNH ₄ CrO ₄ ", ACTA-PHYSICA-CHIMICA SINICA, Bd. 21, Nr. 2, 2005, Seiten 218-220, XP002585556, Peking * Zusammenfassung -----	1-6
A	S.W. JOHNSON: "chemische Notizen", JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE, Bd. 62, Nr. 1, 1854, Seiten 261-264, XP002585557, das ganze Dokument -----	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
28. Februar 2011		04/03/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gerwann, Jochen