



Patent dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 10.XI.1966 (P 117 289)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Opublikowano: 31.X.1968

Kl. 12 n, 37/12

MKP C 01 g 34/12

UKD 661.876.21

Współtwórcy wynalazku: Janusz Dziadur, Stanisław Luty

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Alwernia”, Kwaczała (Polska)

### Sposób wytwarzania trójtlenku chromu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trójtlenku chromu na drodze reakcji dwuchromianu metalu alkalicznego z kwasem siarkowym według równania (1):



Znane są liczne sposoby prowadzenia powyższej reakcji. Jeden ze sposobów, tak zwany „sposób suchy” polega na działaniu kwasem siarkowym na kryształy lub zmielony stop dwuchromianu sodowego. Mieszanie reakcyjną ogrzewa się stopniowo do coraz wyższej temperatury, stale mieszając, przy czym w temperaturze 170°C topi się wodorosiarczany sodowy, a po dalszym podwyższeniu temperatury do 198°C topi się trójtlenek chromu. Stopiony trójtlenek chromu tworzy dolną ciekłą warstwę i może być łatwo oddzielony w czystej postaci od stopionego wodorosiarczany sodowego, który zawiera tylko niewielkie ilości związków tróji sześciowartościowego chromu.

W tak zwanym „sposobie mokrym”, wychodzi się z roztworów wodnych dwuchromianu sodowego, do których dodaje się kwas siarkowy w dużym nadmiarze. Wytrącony surowy trójtlenek chromu odsącza się i myje. Uzyskany produkt jest w znacznym stopniu zanieczyszczony i musi być oczyszczany przez rekryształizację lub innym sposobem. „Sposób mokry” jest bardzo zawiły i daje tylko umiarkowane wydajności, głównie z powodu dużej rozpuszczalności trójtlenku chromu w ługach pokrystalicznych.

2

Znane są również kombinacje obu powyższych sposobów. Z wodnego roztworu dwuchromianu wytrąca się dużym nadmiarem kwasu siarkowego surowy kwas chromowy, który odsącza się, otrzymując produkt zawierający obok wody domieszki wodorosiarczany i wolnego kwasu siarkowego. Następnie surowy trójtlenek chromu stapia się i oczyszcza od domieszek przez rozdział ciekłych warstw. Proces ten przebiega zadawalająco tylko wtedy, gdy zawartość wolnego kwasu siarkowego jest niewielka, najlepiej wtedy, gdy cały kwas jest związany w postaci wodorosiarczany. Do zobojętnienia wolnego kwasu siarkowego stosuje się dodatek stechiometrycznej ilości dwuchromianu sodowego, co wymaga przeprowadzenia uprzednio dokładnej analizy.

„Sposób mokry” jak również znany „sposób kombinowany” są bardzo zawiłe i mało wydajne. Z tego powodu „sposób suchy” jest uważany za najlepszy i jest najczęściej stosowany w praktyce przemysłowej. Największą niedogodnością tego sposobu jest konieczność stosowania jako substancji wyjściowej stałego dwuchromianu, wytwarzanego bądź drogą krystalizacji i suszenia, bądź przez odparowanie roztworu dwuchromianu, aż do uzyskania stopu, o zawartości rzędu 70% CrO<sub>3</sub>, odlewanie stopu i następnie jego rozdrabnianie. Operacje te są bardzo kłopotliwe, gdyż gęsty, ciekły dwuchromian łatwo krzepnie, zatykając zawory spustowe, odlewanie i rozdrabnianie dwuchromianu stanowią

zagrożenie dla zdrowia pracowników, a ponadto każda z tych dodatkowych operacji stanowi źródło zanieczyszczeń dwuchromianu, a pośrednio trójtlenku chromu.

Do jednej ze znanych prób uproszczenia procesu wytwarzania trójtlenku chromu należy działanie na roztwory dwuchromianu kwasem siarkowym i następnie odparowywanie roztworu aż do uzyskania stopu wodorosiarczynu i trójtlenku chromu. Próba ta nie zdaje praktycznie egzaminu, ponieważ roztwory w czasie odparowywania pienia się niezwykle silnie, tak że podgęszczanie może być prowadzone jedynie przy minimalnym wypełnieniu aparatów wyparnych, wskutek czego nie uzyskuje się spodziewanych efektów.

Sposób według wynalazku umożliwia uniknięcie wyżej wymienionej wady.

Opiera się on na niespodziewanym stwierdzeniu, że przy wprowadzaniu kwasu siarkowego do roztworu dwuchromianu ogrzanego do temperatury powyżej 130°C pienienie nie następuje.

Sposobem według wynalazku roztwór dwuchromianu, np. roztwór dwuchromianu sodowego, o stężeniu około 850 gramów  $\text{CrO}_3$  na litr, otrzymany korzystnie przez działanie na chromian sodowy kwasem siarkowym i oddzielenie siarczynu sodowego, podgęszcza się wstępnie, aż do osiągnięcia temperatury wrzenia powyżej 130°C, korzystnie temperatury 145–150°C i dopiero wtedy wprowadza się kwas siarkowy w ilości około 90% w stosunku do ilości stechiometrycznej. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się aż do stopienia trójtlenku chromu, po czym dodaje się dalszą porcję kwasu siarkowego w ilości takiej, ażeby wyrównać lub przekroczyć stosunek stechiometryczny kwasu siarkowego do dwuchromianu. Korzystne jest przy tym, aby łączna ilość kwasu siarkowego wprowadzonego do procesu była wyższa o 20% od ilości stechiometrycznej. Z mieszaniny poreakcyjnej odprowadza się trójtlenek chromu w znany sposób, po uprzednim rozdzieleniu jej przez odstanie na ciekłe fazy  $\text{CrO}_3$  i  $\text{NaHSO}_4$ .

Zastosowanie nadmiaru kwasu powoduje poprawienie płynności wodorosiarczynu, co z kolei ułatwia rozdział ciekłych warstw i przyczynia się do uzyskania produktu o wyższym stopniu czystości.

Proces można prowadzić w sposób periodyczny lub ciągły.

Dzięki zastosowaniu sposobu według wynalazku

unikną się pośrednich operacji wytwarzania stałego rozdrobnionego dwuchromianu metalu alkalicznego.

5     Przykład. 1000 l. roztworu dwuchromianu sodowego, o zawartości 850 g  $\text{CrO}_3$  na litr, odparowuje się aż do uzyskania temperatury 148°C i dodaje 765 kg 98%-owego kwasu siarkowego. Po czym odparowuje dalej aż do temperatury 197°C.  
10     Następnie dodaje się 200 kg 98%-owego kwasu siarkowego, miesza i pozostawia aż do rozdzielenia się faz ciekłych. Dolną warstwę stopniowego trójtlenku chromu odpuszcza się do bębnow blaszanych lub na płatkownicę, a wodorosiarczyn sodowy odpuszcza się jako produkt uboczny. Otrzymuje się około 750 kg trójtlenku chromu o zawartości 99,5%  $\text{CrO}_3$ , 0,2%  $\text{SO}_4$  i 0,1%  $\text{Cl}$ .

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trójtlenku chromu na drodze reakcji dwuchromianu metalu alkalicznego z kwasem siarkowym **znamienny tym**, że kwas siarkowy wprowadza się do roztworu wodnego dwuchromianu metalu alkalicznego ogrzanego do temperatury powyżej 130°C, korzystnie 145–150°C przy czym kwas siarkowy dodaje się najpierw w ilości mniejszej od stechiometrycznej korzystnie wynoszącej 90% w stosunku do ilości stechiometrycznej, a uzyskaną mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do stopienia powstałego trójtlenku chromu, po czym do stopu wprowadza się ponownie kwas siarkowy w ilości takiej, ażeby wyrównać lub przekroczyć stosunek stechiometryczny kwasu siarkowego do dwuchromianu, a z mieszaniny poreakcyjnej odprowadza się trójtlenek chromu w znany sposób, po uprzednim rozdzieleniu jej przez odstanie na ciekłe fazy trójtlenku chromu i kwaśnego siarczynu metalu alkalicznego.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dwuchromian sodowy w postaci roztworu otrzymanego korzystnie przez działanie kwasu siarkowego na chromian sodowy i oddzielenie siarczynu sodowego.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w obydwu etapach procesu wprowadza się łącznie 20%-owy nadmiar stechiometryczny kwasu siarkowego.