

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **88113908.3**

Int. Cl.4: **C25B 1/14 , C01D 9/04**

Anmeldetag: **26.08.88**

Priorität: **04.09.87 DE 3729669**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.03.89 Patentblatt 89/10

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

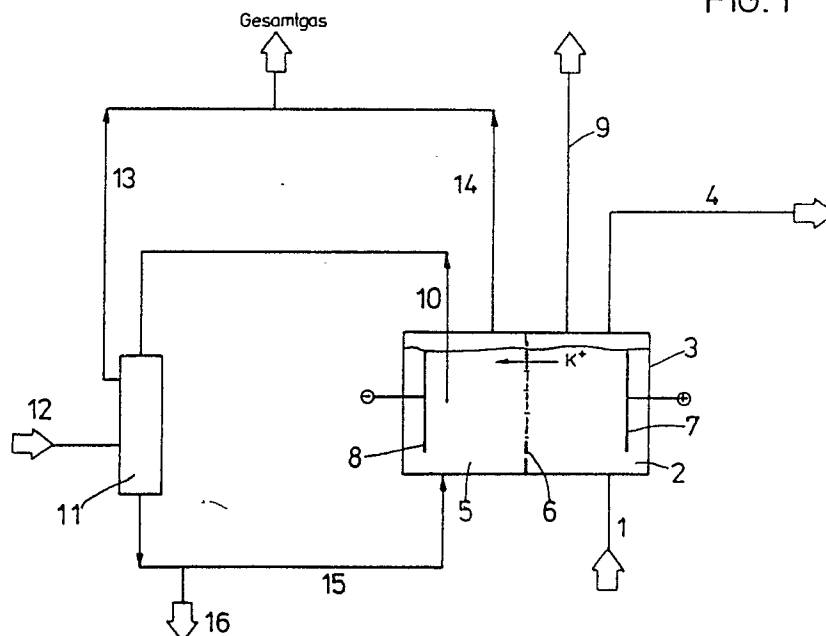
Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: **Kochanek, Wolfgang, Dr.**
Herxheimer Strasse 7
D-6719 Weisenheim(DE)
Erfinder: **Leutner, Bernd, Dr.**
Taunusstrasse 17
D-6710 Frankenthal(DE)

Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallnitraten.

Zur Herstellung von Alkalimetallnitraten wird dem Anodenraum (2) einer Elektrolysezelle (3), der vom Kathodenraum (5) durch eine permselektive Kationenaustauschermembran (6) getrennt ist, Alkalichloridlösung zugeführt. In den Kathodenraum (5) wird gleichzeitig eine Salpetersäure-Alkalinitratlösung zugeführt, deren Alkalinitratkonzentration mindestens 10 Gew.% und deren HNO_3 -Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gew.% beträgt. Aus dem Kathodenraum (5) wird eine Lösung abgezogen, deren pH-Wert 5 nicht übersteigt.

FIG.1



EP 0 305 910 A1

Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallnitraten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkalinitraten durch Elektrolyse von Alkalichloridlösungen in einer Membranzelle unter Zuführung von Salpetersäure.

Alkalinitrate, insbesondere Natrium- und Kaliumnitrat werden für zahlreiche technische Zwecke sowie als Düngemittel verwendet. Sie können aus natürlichen Vorkommen isoliert, aber auch synthetisch erzeugt werden.

Prinzipiell lassen sie sich rein chemisch durch Umsetzung von Alkalicarbonaten oder -hydroxiden mit Salpetersäure bzw. Stickoxiden herstellen (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 15, 3. Auflage, 1964, Seiten 54 bis 61) oder durch Umsetzung der entsprechenden Chloride mit Salpetersäure. Letztere Verfahren sind technisch jedoch u.a. wegen der Korrosionsprobleme nicht einfach zu beherrschen.

Aus der japanischen Patentveröffentlichung 1694/1969 ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkalinitraten bekannt, bei der man eine im Gleichgewicht befindliche Lösung von Alkalichloriden und Salpetersäure unter Gewinnung von Chlor und Wasserstoff elektrolysiert. Bei diesem Verfahren erhält man jedoch keine chloridfreien Nitrates, und auch das Chlor ist mit Stickoxiden verunreinigt, die durch kathodische Reduktion der Salpetersäure gebildet werden.

In der US-Patentschrift 4,465,568 schließlich ist ein Verfahren zur Herstellung einer Kaliumnitrat-Natriumnitrat-Mischung angegeben, bei dem man eine Sole aus Natriumchlorid/Kaliumchlorid in den Anolytraum einer Elektrolysezelle einführt, der durch eine permselektive Kationenaustauschermembran vom Kathodenraum getrennt ist. Aus dem Kathodenraum wird eine Kalium-Natrium-Hydroxid enthaltende Lösung abgezogen, die außerhalb der Zelle mit Salpetersäure zu den entsprechenden Nitraten umgesetzt wird. Dieses Verfahren besteht letztlich aus zwei Stufen, nämlich der Erzeugung einer wäßrigen Hydroxidlösung durch Alkalichlorid-Elektrolyse in einer ersten Stufe und deren Neutralisation mit Salpetersäure in einer zweiten Stufe. Das Verfahren hat den schwerwiegenden Nachteil, daß die zu elektrolysierende Sole vor ihrem Einsatz einer aufwendigen Feinreinigung zwecks Entfernung von Calcium- und Magnesiumsalzen unterzogen werden muß, um ein Ausfällen der entsprechenden Hydroxide in der Membran zu verhindern. Andernfalls würde die Membran in kürzester Zeit verstopfen.

Diese externe Neutralisation wird in der Patentschrift als vorteilhaft gegenüber einer Arbeitsweise dargestellt, bei der die Neutralisation der erzeugten Lauge durch direkte Zuführung der Salpetersäure

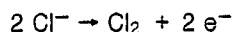
in die Katholytkammer erfolgt, was zurückgeführt wird auf eine Überhitzung in der Zelle, eine gelegentliche Übersäuerung und dgl. Diese Ausführungen zeigen, daß hierbei immer noch bezweckt wird, in dem Kathodenraum einen pH-Wert > 7 einzuhalten.

Theoretisch wäre es auf der anderen Seite wünschenswert, die Elektrolyse und Neutralisation in der Elektrolysezelle selbst vorzunehmen, da die in situ Neutralisation aus thermodynamischer Sicht einen deutlichen Spannungsgewinn erwarten läßt. Es ist prinzipiell bekannt, Elektrolysen unter gleichzeitiger Neutralisation des Katholyten durchzuführen (Chemische Industrie 4/86, Seiten 256-257), jedoch beschränken sich die Ausführungen auf die Herstellung von Salzen nichtreduzierbarer Anionen, wie Na_2SO_4 , NaHSO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , Na_2CO_3 , NaOOCCH_3 und $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Diese Arbeitsweise ist nicht ohne weiteres übertragbar auf die Erzeugung von Alkalimetallnitraten, da Salpetersäure kathodisch zu den verschiedensten Stickstoffverbindungen reduziert wird. Dabei können neben den gasförmigen Verbindungen wie NO_2 , NO , N_2O und N_2 auch Verbindungen entstehen, die im Katholyten gelöst verbleiben, wie NH_4^+ , NH_3OH^+ und NO_2^- . Von diesen Verbindungen sind insbesondere die Verbindungen NO_2 und N_2O unerwünscht, da bei ersterer pro Mol erzeugtem Alkalinitrat besonders viel Salpetersäure - wegen des geringen Wertigkeitswechsels von N^{+5} auf N^{+4} - verbraucht wird. Im Falle des N_2O besteht die Schwierigkeit darin, dieses Gas aus dem Abgasstrom auszuwaschen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallnitraten durch Elektrolyse einer dem Anodenraum einer Elektrolysezelle, der von dem Kathodenraum durch eine permselektive Kationenaustauschermembran getrennt ist, zugeführten Alkalichloridlösung unter Zuführung von Salpetersäure in den Kathodenraum bereitzustellen, bei dem der Anteil der an der Kathode reduzierten Salpetersäure möglichst gering ist und bei dem die Reaktionsprodukte der Salpetersäure leicht aufgearbeitet werden können.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß dem Kathodenraum eine Salpetersäure-Alkalinitratlösung zugeführt wird, deren Alkalinitratkonzentration mindestens 10 Gew.% und deren HNO_3 -Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gew.% beträgt und aus dem Kathodenraum eine Lösung abgezogen wird, deren pH einen Wert von 5 nicht übersteigt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird an der Anode gemäß



Chlor entwickelt, während an der Kathode ein Teil des Nitrates zu N-Verbindungen niedrigerer Oxidationsstufe reduziert wird, nämlich NO_2 , NO_2^- , NO , N_2 , NH_3OH^+ und NH_4^+ .

Das im Anolyten enthaltene Alkalimetallion tritt durch die Kationenaustauschermembran in den Kathodenraum über, wo mit weiterer HNO_3 Alkalinitrat gebildet wird, das mit dem Katholyten aus dem Kathodenraum ausgeschleust wird.

Vorzugsweise enthält die dem Kathodenraum zuzuführende salpetersaure Alkalinitratlösung mindestens 25 Gew.% Alkalinitrat. Nach oben ist der Alkalinitratkonzentration durch die Löslichkeit des Alkalinitrates bei der jeweiligen Temperatur im Kathodenraum eine Grenze gesetzt.

Dadurch, daß dem Kathodenraum keine reine Salpetersäure zugeführt wird sondern im Gemisch mit Alkalinitrat - und zwar das dem herzustellenden Alkalinitrat entsprechende Alkalinitrat - kann die Konzentration der Salpetersäure auf Werte von 0,1 bis 10 Gew.% gehalten werden und damit die korrodierende Wirkung der Katholytlösung niedrig gehalten werden. Auf der anderen Seite ist darauf zu achten, daß der Katholyt bei Verlassen des Kathodenraumes maximal einen pH-Wert von 5 aufweist, d.h. in anderen Worten, daß der Katholyt im Bereich des Kathodenraumes stets sauer ist. Aus diesem Grunde ist man nicht darauf angewiesen, die dem Anolytraum zuzuführende Sole einer Feinreinigung zwecks Entfernung der Calcium- und Magnesium-Ionen bis in den Sub-ppm-Bereich hinein zu unterziehen, da unter den erfindungsgemäßen sauren Bedingungen im Katholyten keine Ausfällung schwerlöslicher Calcium- und/oder Magnesium-Verbindungen in der Membran auftritt.

Man kann das erfindungsgemäße Verfahren in mehreren hintereinandergeschalteten Elektrolysezellen in der Weise durchführen, daß man in die folgende Zelle die der vorangegangenen Zelle entnommene Katholytlösung, gegebenenfalls nach Zusatz von Salpetersäure zur Einstellung einer HNO_3 -Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.%, einführt und aus der letzten Zelle eine konzentrierte Alkalinitratlösung abzieht.

Von besonderem Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren in einer einzigen Zelle durchgeführt, wobei man aus der der Zelle entnommenen Katholytlösung einen Teil Katholytlösung, entsprechend dem in der Zelle gebildeten Alkalinitrat entnimmt und die restliche Lösung nach Einstellung des HNO_3 -Gehaltes von 0,1 bis 10 Gew.% durch Zugabe von frischer Salpetersäure und gegebenenfalls Einstellung des Alkalinitratgehaltes wieder in die Zelle zurückführt. Bei dieser Arbeitsweise ist es zweckmäßig, mit Alkalinitratkonzentrationen der in

den Kathodenraum eingeführten Lösung von mindestens 25 Gew.% zu arbeiten. Falls nach dem erfindungsgemäßen Verfahren festes Alkalinitrat hergestellt werden soll, wird auf diese Weise der Energieaufwand für die Eindampfung der Lösungen minimiert.

Da bei der erfindungsgemäßen Arbeitsweise ein Teil des in Form von Salpetersäure zugeführten Nitrates zu Ammoniumionen reduziert wird, das in der Katholytlösung gelöst ist, ist es zweckmäßig der dem Kathodenraum zuzuführenden Lösung Nitriten zuzusetzen, die sich mit dem Ammoniumion zu Stickstoff umsetzen. Auf diese Weise wird eine Verunreinigung des erzeugten Alkalinitrates durch Ammoniumnitrat vermieden.

Eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in der Figur 1 schematisch am Beispiel der Herstellung von Kaliumnitrat veranschaulicht.

Durch Leitung (1) wird eine wäßrige Kaliumchloridlösung, die mindestens 70 % ihrer Sättigungskonzentration an KCl gelöst enthält, in den Anolytraum (2) der Elektrolysezelle (3) eingeführt und durch Leitung (4) Anolyt abgezogen. Der Anolytraum (2) ist vom Kathodenraum (5) durch eine permselektive Membran (6) getrennt. Die Anode (7) kann z.B. aus mit RuO_2 beschichtetem Titan, die Kathode (8) aus Titan bestehen. Aus dem Anolytraum (2) wird durch Leitung (9) Chlor abgezogen. Aus dem Kathodenraum wird durch Leitung (10) Katholyt abgezogen, der neben Kaliumnitrat und freier Salpetersäure noch durch kathodische Reduktion entstandenes NO_2^- , NH_4^+ und NH_3OH^+ enthält und in den Reaktor (11) eingeführt. In diesen Reaktor (11) wird durch Leitung (12) Salpetersäure mit einer Konzentration von 30 bis 68 Gew.% HNO_3 eingeführt. Durch Komproportionierung des gelösten NO_2^- und NH_4^+ sowie durch Zerfall von Nitrit bildet sich in diesem Reaktor ein im wesentlichen aus N_2 und NO bestehendes Gasgemisch. Diese gasförmigen Reaktionsprodukte werden durch Leitung (13) abgezogen und verlassen mit den durch Leitung (14) aus dem Kathodenraum abgezogenen gasförmigen Reduktionsprodukten NO , N_2O und N_2 die Anlage. Die Katholytlösung wird durch Leitung (15) wieder dem Kathodenraum (5) zugeführt, nachdem durch Leitung (16) ein Teil abgezogen worden ist. Aus der durch Leitung (16) abgezogenen Katholytlösung kann das Kaliumnitrat durch Kühlen und/oder Eindampfen auskristallisiert und gewonnen werden.

In der Figur 2 sind diejenigen Anlageteile, die den Anlagenteilen der Figur 1 entsprechen, mit den gleichen Bezugsnummern dargestellt. Unterschiedliche Anlageteile sind mit dreistelligen Bezugsnummern bezeichnet.

Der wesentliche Unterschied der in Figur 2 veranschaulichten Anlage ist in der andersartigen

Salpetersäurezugabe zum Katholytkreislauf zu sehen.

Die Salpetersäure wird hier nicht direkt in den Reaktor (11) sondern durch Leitung (105) in einen Wäscher (101) eingeführt, und dient zunächst dazu, im Wäscher (101) das den Reaktor (11) verlassende NO zumindest teilweise zu NO₂ zu oxidieren, und fließt dann erst in den Reaktor (11). Das im Wäscher (101) erzeugte NO₂ und N₂O₃ gelangt durch Leitung (102) in den Absorber (103), in dem es in der Katholytlösung absorbiert wird. Dabei wird Nitrit gebildet, das, wie oben erwähnt, mit dem Katholyt-Ammonium zu N₂ reagiert. Durch Leitung (104) wird Stickstoff abgezogen, der noch Reste von NO_x enthalten kann.

Beispiel 1

In den Anodenraum einer durch eine perfluorierte Kationenaustauschermembran des Sulfonsäuretyps geteilten elektrochemischen Zelle werden 800 g/h einer bei 15 °C gesättigten KCl-haltigen Sole eingespeist, deren pH-Wert mit HCl auf 1,5 eingestellt wurde (vgl. Figur 1). An der Anode mit einer geometrischen Oberfläche von 100 cm² aus Titanstreckmetall, die mit Rutheniumoxid beschichtet ist, werden bei 86 °C und einer Stromstärke von 20 Ampere stündlich 8,3 l Chlor entwickelt, das noch etwa 0,5 Vol.% Sauerstoff enthält. Dem Kathodenraum der Zelle werden bei 85 °C pro Stunde 4,5 l einer 47,0 gew.-%igen wäßrigen KNO₃-Lösung zugeführt, die 2,5 Gew.% freie HNO₃ enthält. An der aus Titanstreckmetall bestehenden Kathode mit einer geometrischen Oberfläche von 100 cm² werden dabei pro Stunde etwa 2,2 l eines im wesentlichen aus NO und N₂ bestehenden Gasgemisches mit einem NO : N₂-Verhältnis von etwa 1 : 1,4 gebildet. Dem die Zelle verlassenden Katholyten werden pro Stunde etwa 101 g einer 60 gew.-%igen Salpetersäure zugeführt, wodurch die beim Durchgang durch die Zelle an HNO₃ verarmte Lösung vor erneutem Eintritt in die Zelle wieder auf den ursprünglichen Säuregehalt (2,5 Gew.% HNO₃) gebracht wird. Das im Anschluß an die Stelle der Salpetersäurezugabe gebildete Gas, das aus NO und N₂ im ungefähren Volumen-Verhältnis von 1:3 besteht, wird mit dem die Zelle verlassenden Kathodengas vereinigt, so daß die Anlage ein Gasgemisch der folgenden Zusammensetzung verläßt.

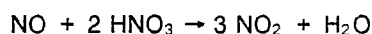
42 Vol.% NO
0,7 Vol.% N₂O
55 Vol. % N₂
1,8 Vol.% H₂

Stündlich werden hinter der Zelle dem Katholytkreislauf 152 g Katholyt entnommen, der neben

dem gebildeten KNO₃ noch 0,3 g NH₄⁺/kg Lösung enthält. Dieser Austrag enthält 48,3 Gew.% KNO₃, so daß sich eine auf K⁺ bezogene Permselectivität der Membran von 97,3 % errechnet.

Beispiel 2

Unter sonst gleichen Bedingungen, wie in Beispiel 1 beschrieben, werden die den Kathodenraum verlassenden Gase im Gegenstrom mit der eingesetzten 60 %igen Salpetersäure, wie in Figur 2 veranschaulicht, gewaschen. Dabei wird das im Kathodengas enthaltende NO zu NO₂ oxidiert, wobei sich gemäß



durch Reduktion der Salpetersäure zwei weitere Mole NO₂ bilden, so daß am Ausgang des Wäschers in etwa folgende Gaszusammensetzung erhalten wird

< 0,2 Vol.% NO
60,3 Vol.% NO₂
38 Vol.% N₂
0,3 Vol.% N₂O
1,2 Vol.% H₂

Dieses Gas wird in einem zweiten Wäscher in dem den Kathodenraum verlassenden Katholyten absorbiert, wobei das im Katholyten gelöste NH₄⁺ mit dem bei der Absorption gebildeten NO₂⁻ zu N₂ umgesetzt wird. Diesen Wäscher verläßt demgemäß ein an N₂ reicheres Gemisch mit etwa folgender Zusammensetzung:

< 0,2 Vol.% NO
< 0,5 Vol.% NO₂
>97,0 Vol.% N₂
< 0,7 Vol.% N₂O
< 1,7 Vol.% H₂

Durch die vorgestellte Stoffstromführung wird erreicht, daß der NO_x-Gehalt im Abgas deutlich abnimmt, wobei gleichzeitig der NH₄⁺-Gehalt des Katholyten gesenkt werden kann. So beträgt der NH₄⁺-Gehalt im KNO₃-Austrag der Anlage nur noch 0,06 g NH₄⁺/kg Lösung.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkalimetallnitraten durch Elektrolyse einer dem Anodenraum einer Elektrolysezelle, der vom Kathodenraum durch eine permselective Kationenaustauschermembran getrennt ist, zugeführten Alkalichloridlösung

sung unter Zuführung von Salpetersäure in den Kathodenraum, dadurch gekennzeichnet, daß dem Kathodenraum eine Salpetersäure-Alkalinitratlösung zugeführt wird, deren Alkalinitratkonzentration mindestens 10 Gew.% und deren HNO_3 -Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gew.% beträgt und aus dem Kathodenraum eine Lösung abgezogen wird, deren pH einen Wert von 5 nicht übersteigt. 5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalinitratkonzentration mindestens 25 Gew.% beträgt. 10

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man der aus dem Kathodenraum abgezogenen Lösung Alkalinitrat in einer solchen Menge entnimmt, wie diese im Kathodenraum erzeugt wird, und den restlichen Teil nach Einstellung der HNO_3 -Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.% durch Zugabe frischer Salpetersäure in einer Reaktionszone und Abtrennung der hierbei gebildeten Gase wieder in den Kathodenraum zurückführt. 15 20

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die die Reaktionszone verlassenden Gase mit der frischen Salpetersäure in Kontakt bringt, bevor man diese in die Reaktionszone einführt. 25

5. Verfahren nach Ansprüchen 3 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die frische Salpetersäure eine Konzentration von 30 bis 68 Gew.% aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die mit Salpetersäure behandelten Gase mit dem den Kathodenraum verlassenden Katholyten auswäscht. 30

35

40

45

50

55

5

FIG. 1

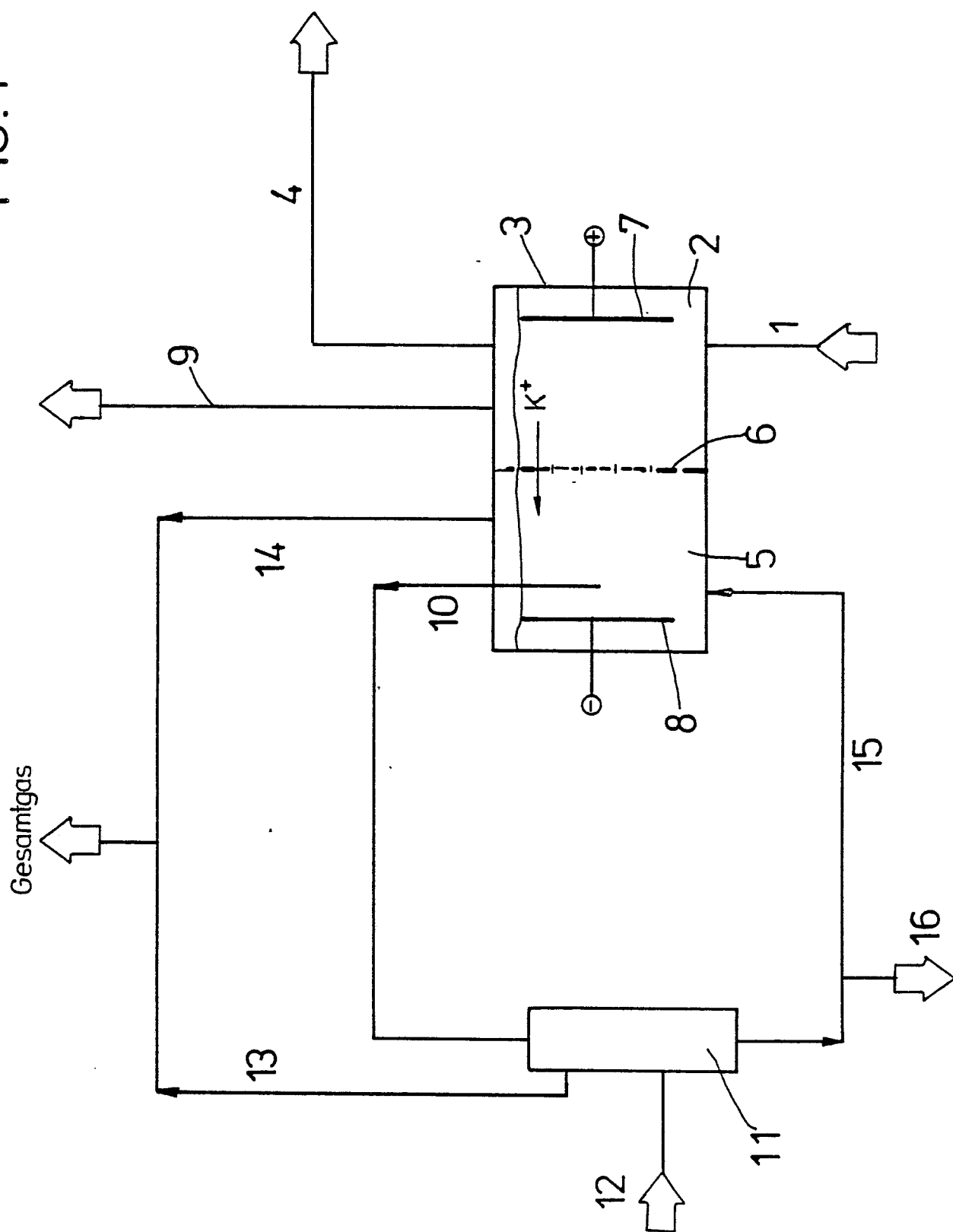
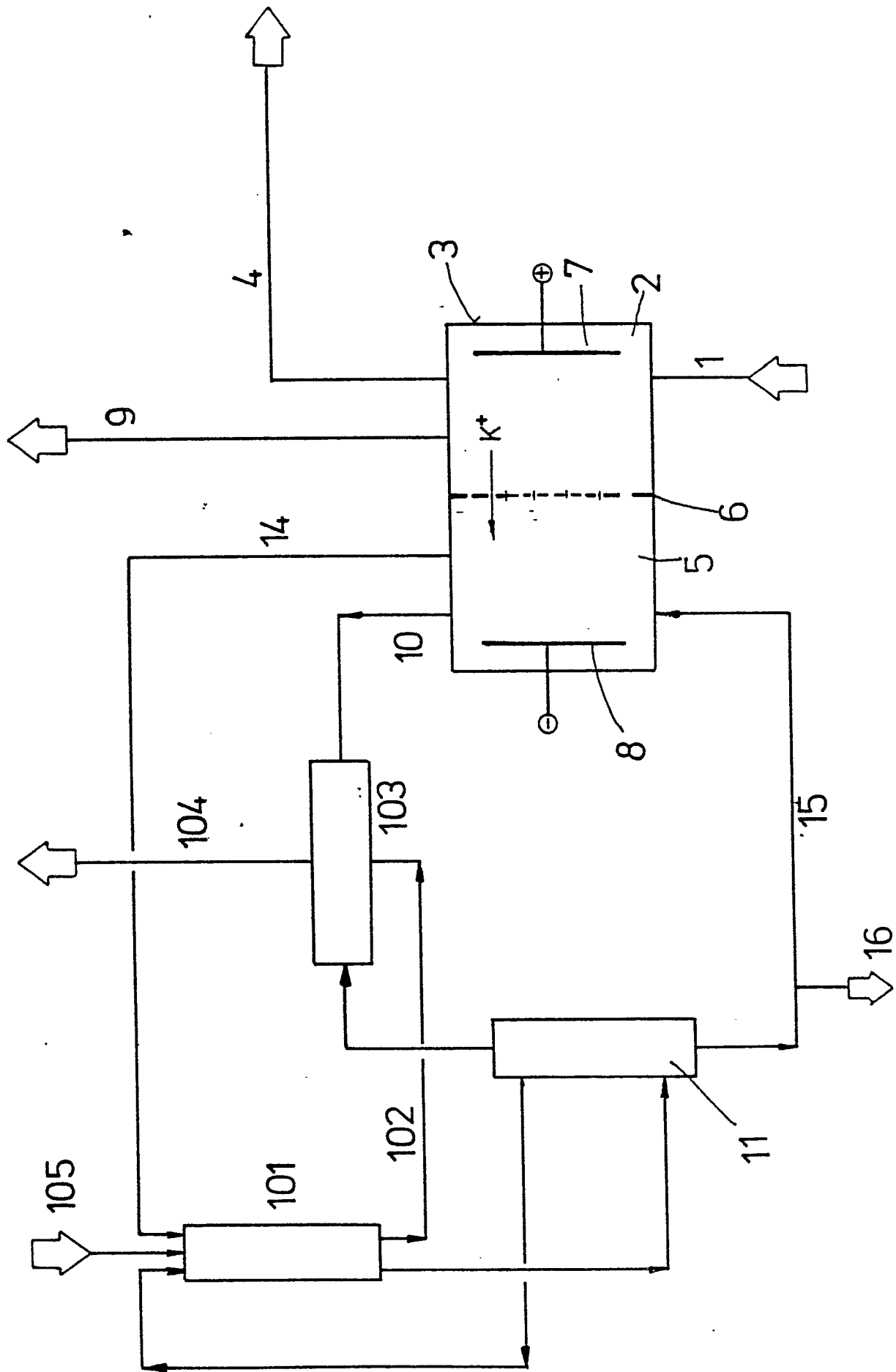


FIG. 2





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 88113908.3														
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
A	CH - A - 474 449 (EDISON) * Beispiele 2,3 * --	1	C 25 B 1/14 C 01 D 9/04														
D,A	US - A - 4 465 568 (DOTSON et al.) * Zusammenfassung * --	1															
P,A	EP - A1 - 0 254 361 (ENICHEM) * Anspruch 1 * ----	1															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
			C 25 B														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 09-12-1988	Prüfer LUX														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</td><td>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : nichtschriftliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : nichtschriftliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : nichtschriftliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	