

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 713 928 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.05.1996 Patentblatt 1996/22

(51) Int. Cl.⁶: **C25B 1/14**

(21) Anmeldenummer: **95118544.6**

(22) Anmeldetag: **24.11.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI NL

(30) Priorität: **24.11.1994 DE 4441937**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• **Eisen, Hans Jürgen**
D-67071 Ludwigshafen (DE)

• **Tragut, Christian, Dr.**
D-67157 Wachenheim (DE)

(74) Vertreter: **Geissler, Bernhard, Dr. jur., Dipl.-Phys.**
et al
Patent- und Rechtsanwälte
Bardehle . Pagenberg . Dost . Altenburg .
Frohwitter . Geissler & Partner
Postfach 86 06 20
81633 München (DE)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Natriumnitrit**

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung von Natriumnitrit aus Lösungen mit Natriumnitrat wird das Natriumnitrat durch elektrochemische Reduktion zu Natriumnitrit umgewandelt und danach abgetrennt. Dabei werden an der Kathode einer Elektrolysezelle Nitrationen selektiv zu Nitriten reduziert. Hierbei können der Anoden und Kathodenraum der Elektrolysezelle mittels einer Kationenaustauschmembran oder eines Diaphragmas getrennt sein. Die Elektrolyse kann auch in einer ungeteilten Zelle durchgeführt werden. Die Natriumnitrat enthaltende Lösung wird vorzugsweise durch eine Kathode hindurchgeführt, die aus einer porösen Elektrode großer Oberfläche und großer katalytischer Aktivität besteht.

EP 0 713 928 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Natriumnitrit aus Lösungen mit Natriumnitrat. Ein Verfahren dieser Art ist aus der DE-A1 31 25 616 bekannt. Bei diesem Verfahren wird die aus der alkalischen Wäsche von Stickoxidgasen der Salpetersäure-Niederdruckanlage stammende Natriumnitritlösung (ca. 25-35% NaNO_2 , 2-6% NaNO_3 , geringe Mengen NaHCO_3 und Na_2SO_3 , ca. 58-72% H_2O) zunächst in einem Anschwemmfilter filtriert, um feste Rückstände wie Kieselsäure etc. zu entfernen. Die filtrierte sogenannte Rohlösung wird in Verdampfern bei Kristallisation von Natriumnitrit weitgehend eingengt. Dabei fällt eine Kristallisatmaische an mit einem Feststoffgehalt von ca. 15-24% Natriumnitrit, welcher sich durch Sedimentation in einem Eindickbehälter auf ca. 40-60% erhöht. Das auskristallisierte Natriumnitrit-Salz wird auf Schubzentrifugen aus der Maische abgetrennt, konditioniert und anschließend getrocknet, gekühlt und zum Versand gebracht.

Ein Teil des zentrifugenfeuchten Natriumnitrit-Salzes wird in filtrierter Natriumnitrit-Rohlösung zu einer ca. 40%igen Lösung aufgelöst. Ein weiterer Teil wird mit Kondenswasser zu einer ca. 40%igen salpeterarmen Natriumnitrit-Lösung aufgelöst. Die an den Zentrifugen anfallenden Mutterlaugen gelangen über eine sogenannte Inversionsanlage zur Herstellung von Natriumnitrat (Natronsalpeter). Dieses bekannte Verfahren hat mehrere Nachteile.

Zur Vermeidung von Qualitätsbeeinträchtigungen bei Natriumnitrit durch Auskristallisieren von Natriumnitrat sowie durch anhaftendes Natriumcarbonat darf bei diesem Verfahren die eingesetzte Rohlösung nur soweit eingedampft werden, daß das Verhältnis von $\text{NaNO}_2/\text{NaNO}_3$ in der salzfreien Mutterlauge nicht kleiner als 3 ist. Somit muß soviel wertvolles Natriumnitrit verworfen werden, wie es der dreifachen stöchiometrischen Menge des in den Prozeß eingebrachten Natriumnitrats entspricht. Außerdem erlaubt die Spezifikation der salpeterarmen Natriumnitrit-Lösung nur einen Natriumnitrat-Gehalt von max. 0,3%. Das macht die Herstellung aus gewaschenem Natriumnitrit-Salz und Kondenswasser erforderlich; d.h. Natriumnitrit muß erst auskristallisiert, über Zentrifugen abgetrennt und gewaschen und schließlich wieder in Wasser aufgelöst werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die vorgenannten Nachteile zu überwinden und ein Verfahren zu schaffen, das eine erheblich höhere Ausbeute an Natriumnitrit bei geringeren Kosten ermöglicht.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Natriumnitrat durch elektrochemische Reduktion zu Natriumnitrit umgewandelt und danach abgetrennt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich im wesentlichen dadurch vom bekannten Verfahren, daß bei ihm die filtrierte Rohlösung der elektrochemischen Reduktion (im folgenden kurz ECR genannt) des

eingebrachten Natriumnitrats zu Natriumnitrit unterzogen wird, bevor die Abtrennung von Natriumnitrit erfolgt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die filtrierte Natriumnitrit-Rohlösung für die Elektrolyse auf -10 °C abgekühlt. Zur Beseitigung des Na-Hydrogencarbonats und -carbonats kann vorher mit wenig Salpetersäure der pH-Wert vorsichtig leicht abgesenkt werden, gerade soweit, daß keine Nitroseentwicklung eintritt. Dabei werden Na-Hydrogencarbonat und Na-Carbonat in Na-Nitrat überführt.

Die Elektrolyse erfolgt derart, daß an der Kathode einer Elektrolysezelle Nitrationen selektiv zu Nitriten reduziert werden. Durch die Konstruktion der Zelle muß dabei sichergestellt werden, daß die in der Salzlösung vorhandenen Nitriten an der Anode nicht zum Nitrat oxidiert werden. Eine Reduktion des Nitrats zu niedrigeren Oxidationsstufen des Stickstoffs als im Nitrit muß durch Wahl der geeigneten Kathode sowie durch geeignete Elektrolysebedingungen vermieden werden.

Die anodische Oxidation des Nitrits kann gemäß einer Ausbildung der Erfindung durch die Trennung von Anoden- und Kathodenraum mittels einer Kationenaustauschermembran oder eines Diaphragmas vermieden werden. In diesem Fall befindet sich im Anodenraum die wäßrige Lösung einer Mineralsäure mit einer typischen Konzentration von 2% bis 5%, vorzugsweise Schwefel- oder Salpetersäure, die eine ausreichend hohe Leitfähigkeit des Anolyten gewährleistet. An der Anode wird Wasser zu Sauerstoff und Hydroniumionen umgesetzt, die durch das Diaphragma, bzw. die Kationenaustauschermembran in den Kathodenraum gelangen können. Die Anode selbst wird in der dafür üblichen Art und Weise realisiert, z. B. als Streckmetallelektrode mit einer niedrigen Sauerstoffüberspannung.

Gemäß einer anderen Ausbildung der Erfindung kann die Elektrolyse auch in einer ungeteilten Zelle durchgeführt werden. Dann muß durch Auswahl des Elektrodenmaterials und der Elektrolysebedingungen sichergestellt werden, daß keine Oxidation des Nitrits an der Anode erfolgen kann, zum Beispiel durch Eisenanoden in alkalischer Elektrolytlösung.

Der Kathodenraum wird erfindungsgemäß von der umzusetzenden Natriumnitrit und Natriumnitrat enthaltenden Salzlösung durchströmt. An der Kathode wird das Nitration zum Nitrit reduziert, wobei unter Verbrauch von Hydroniumionen Wasser entsteht. Diese Kathode besteht aus einer porösen Silberelektrode großer Oberfläche und großer katalytischer Aktivität, die eine selektive Reduktion des Nitrats zum Nitrit bei einer hohen Stromdichte ermöglicht.

Die Elektrode kann gemäß einer besonders vorteilhaften Ausbildung der Erfindung aus einer mit elektrischem Kontakt versehenen Schüttung eines Metallpulvers oder aus einer Sintermetallplatte bestehen. Metallpulver wie auch Sintermetallplatte können durch alkalisches Auslaugen einer Silber-Aluminium- oder Silber-Erdalkalilegierung nach Art der Herstellung eines Raney-Katalysators gewonnen werden. Diese Legierung wird vor dem Auslaugen durch Mahlen bzw.

Herstellung einer porösen Sintermetallplatte in die entsprechende Form gebracht.

Während der Elektrolyse wird die Elektrode von der Nitrit-/Nitratlösung durchströmt. Die Durchströmung kann senkrecht oder parallel zur Stromrichtung erfolgen und gewährleistet einen ausreichend hohen Stoffübergang an der Elektrodenoberfläche bis zu niedrigsten Nitratkonzentrationen. Dadurch kann die Elektrolyse in einem Schritt soweit durchgeführt werden, daß der Nitratgehalt des umgesetzten Katholyten der geforderten Spezifikation von nitratarmer Lösung entspricht.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich nicht nur zur Verbesserung des bekannten Verfahrens zur Herstellung von Natriumnitrit, sondern auch zur Herstellung von Nitrit aus Nitratlösungen, die beispielsweise aus natürlichen Salpetervorkommen gewonnen werden.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind einerseits darin zu sehen, daß die Nitrit-Ausbeute maximal ist. Zum einen bleibt das in der Rohlösung angelieferte Natriumnitrit fast quantitativ erhalten, zum anderen wird durch die elektrochemische Reaktion (ECR) des Natriumnitrats die äquivalente Menge Natriumnitrit zusätzlich erzeugt. Dadurch erhöht sich die auf den eingesetzten Stickstoff bezogene verfügbare Natriumnitrit-Menge gegenüber dem bekannten Verfahren beträchtlich, und zwar um mindestens 30%.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene salpeterfreie (nitratfreie) Natriumnitritlösung kann direkt zu Natriumnitritlösung 40%ig und Natriumnitrit-Salz weiterverarbeitet werden. Dies kann in einem Zug geschehen, dergestalt, daß in einer ausreichend hohen Konzentrationsstufe beim Eindampfen (Duplexe, Triplex) Natriumnitritlösung ausgekreist und mit Lösung aus der Elektrolyse auf die gewünschte Natriumnitrit-Konzentration eingestellt wird und die restliche Natriumnitritlösung im Kristaller zu Salz konzentriert wird. Kristallisation, Separation, Trocknung, Kühlung und Konditionierung des Natriumnitrit-Salzes geschehen verfahrenstechnisch wie beim bekannten Verfahren.

Ein Blockschema, das den Ablauf eines solchen Verfahrens unter Einsatz der Erfindung darstellt, ist der Zeichnung zu entnehmen. Dort wird an der mit dem Pfeil 1 gekennzeichneten Stelle eine Natriumnitrit-Rohlösung, die noch 2 bis 6 Gew.-% Natriumnitrat enthält, der Filtration 2 zugeführt. Nach der Filtration wird ein Teil dieser Lösung direkt der erfindungsgemäßen Elektrolyse 3 zugeführt. Die hierbei entstehende Natriumnitritlösung wird teilweise in einer Konzentrationsstufe 4 eingedampft und dann mit einem über Leitung 5 nach der Elektrolyse 3 abgezweigten Strom in einem Mischer 6 gemischt. Die entstehende salpeterarme Nitritlösung (S) mit einem Gehalt von 39 bis 41 Gew.-% Natriumnitrit wird bei 7 abgezogen. Ein Teil der in der Konzentrationsstufe 4 entstehenden Lösung wird über eine Leitung 8 einer Kristallisationsstufe 9 zugeführt. Das hierbei entstehende Salz wird in der Trennstufe 10 abgetrennt. Die dabei verbleibende Mutterlauge wird über die Leitung 11 in die Kristallisationsstufe 9 zurückgeführt. Das in der Trennstufe 10 abgetrennte Natriumnitrit-Salz wird in der

Trockenstufe 12 getrocknet, gekühlt und konditioniert und bei 13 abgezogen. Ein Teil der filtrierten Rohlösung wird über die Leitung 14 einer weiteren Konzentrationsstufe 15 zugeführt. Die hier entstehende Nitritlösung, die noch einen Natriumnitratgehalt von 6 bis 10 Gew.-% besitzt, wird in einem Mischer 16 mit einer Teilmenge der nach der Filtration 2 durch Leitung 17 abgezogenen Nitrit-Rohlösung vermischt. Die dabei entstehende Nitrit-Lösung weist einen Natriumnitritgehalt von 39 bis 41 Gew.-% und einen Natriumnitratgehalt von 2 bis 4 Gew.-% auf. Sie wird bei 21 abgezogen. Ein Teil der bei der Konzentrationsstufe 4 anfallenden Nitritlösung wird über Leitung 19 einem Mischer 20 zugeführt, wo sie über Leitung 18 mit einer Teilmenge filtrierter Rohlösung vereinigt wird. Dabei entsteht eine Nitritlösung mit 39 bis 41 Gew.-% Natriumnitrit und 1 bis 2 Gew.-% Natriumnitrat, die bei 21 abgezogen wird.

Aus der vorstehenden Beschreibung ist zu ersehen, daß weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens in der vereinfachten Herstellung von Natriumnitrit-Lösungen sowie salpeterhaltiger Natriumnitrit-Lösungen liegen. Letztere lassen sich durch Verschnitt der aufkonzentrierten ECR-Lösung mit filtrierter Rohlösung herstellen. Die salpeterfreie Qualität kann durch Verschnitt von dünner mit aufkonzentrierter ECR-Lösung gewonnen werden. Alle Variationen sind möglich. Das heißt: Alle Natriumnitrit-Lösungs-Qualitäten sind in der Flüssigphase des Verfahrens zu produzieren, wodurch der aufwendige Weg über den Feststoff, welcher Zentrifugen, Löseeinrichtungen, etc. erfordert, entfällt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Natriumnitrit aus Lösungen mit Natriumnitrat, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Natriumnitrat durch elektrochemische Reduktion zu Natriumnitrit umgewandelt und danach abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an der Kathode einer Elektrolysezelle Nitrationen selektiv zu Nitriten reduziert werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Anoden- und Kathodenraum der Elektrolysezelle mittels einer Kationenaustauschermembran oder eines Diaphragmas getrennt sind.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ungeteilten Zelle eine Anode verwendet wird, die das Nitrit nicht oxidiert, vorzugsweise eine Eisenanode in einer alkalischen Lösung.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse in einer Zelle durchgeführt wird, in die die Natriumnitrat enthaltende Lösung durch eine Kathode eingeführt

wird, die aus einer porösen Elektrode großer Oberfläche und großer katalytischer Aktivität besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus einer mit elektrischem Kontakt versehenen Schüttung eines Silbermetallpulvers besteht. 5
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchströmung der Kathode parallel oder rechtwinklig zur Stromrichtung erfolgt. 10
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus einer Sintermetallplatte besteht. 15
9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpulverschüttung oder Sintermetallplatte durch alkalisches Auslaugen einer Silber-Aluminium- oder Silber-Erdalkalilegierung gewonnen wird. 20
10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle zur Durchführung der Elektrolyse mit einer Kathode versehen ist, die aus einer porösen Elektrode großer Oberfläche und großer katalytischer Aktivität besteht. 25
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode aus einer Sintermetallplatte besteht. 30
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallplatte durch alkalisches Auslaugen einer Silber-Aluminium- oder Silber-Erdalkalilegierung hergestellt worden ist. 35

40

45

50

55

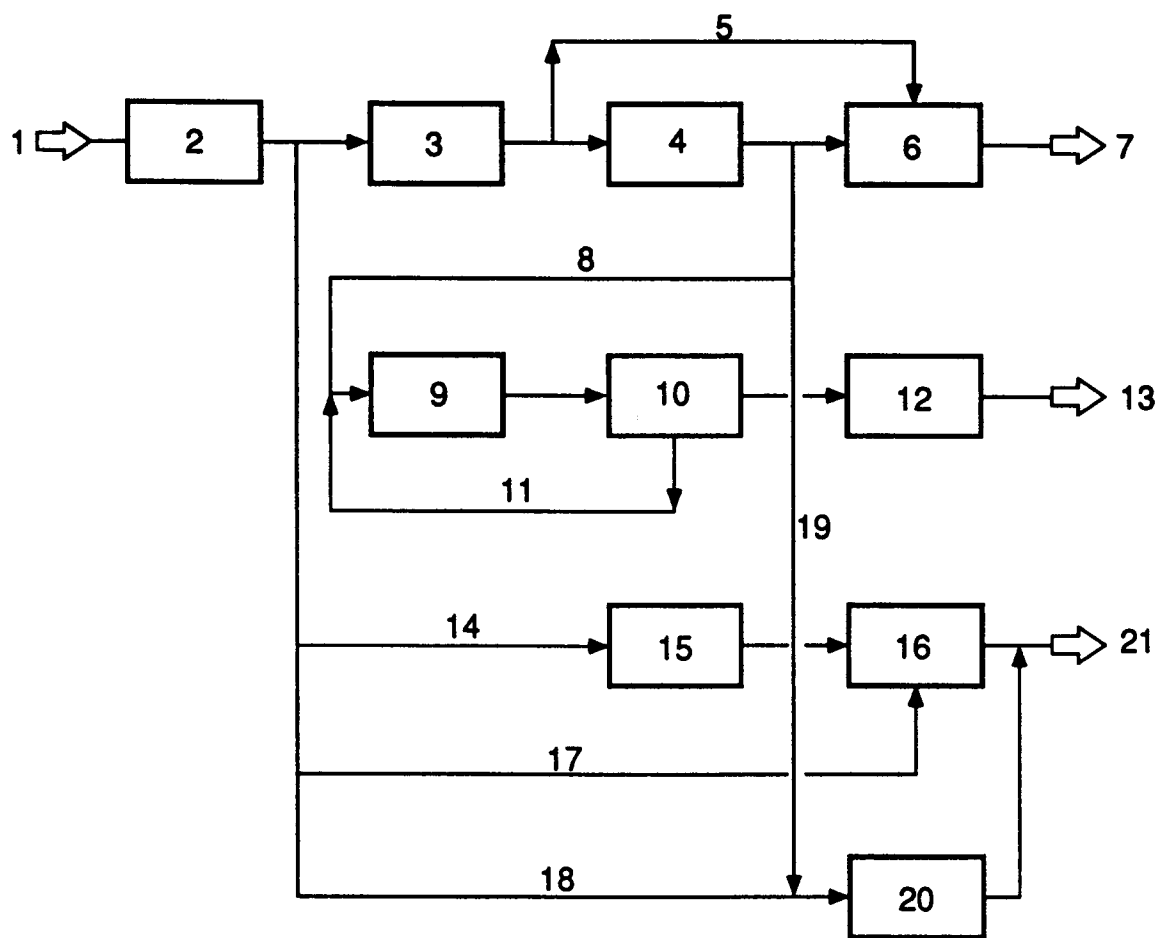


FIG. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 8544

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	FR-A-2 438 010 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 30.April 1980 * Seite 27 - Seite 30; Beispiele 1-9 * * Seite 41 - Seite 42; Ansprüche 1-10 * ---	1-3	C25B1/14
X	US-A-2 273 799 (MILTON JANES) 17.Februar 1942 * Seite 1, Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 41 * ---	1,2,4,5,7,10	
A	DE-A-174 737 (C.F.BOEHRINGER & SÖHNE) 27.November 1903 * Seite 2, Zeile 107 - Zeile 114 * ---	1	
A	EP-A-0 305 910 (BASF) 8.März 1989 * Spalte 4, Zeile 30 - Zeile 34 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15.Februar 1996	Prüfer Groseiller, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)