(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
10. Dezember 2009 (10.12.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/146986 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01G 47/00 (2006.01) *C01P 6/80* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/055174

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. April 2009 (29.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 026 910.7 5. Juni 2008 (05.06.2008) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **H.C. STARCK GMBH** [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **OLBRICH, Armin** [DE/DE]; Alte Dorfstr. 20, 38723 Seesen (DE). **JAHN, Matthias** [DE/DE]; Eulenburg 7, 38642 Goslar (DE). **MEESE-MARKTSCHEFFEL, Juliane** [DE/DE]; Theodor-Heuss-Ring 2, 38642 Goslar (DE). **ZERTANI, Rüdiger** [DE/DE]; Kirchhofstr. 34, 38642 Goslar (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, 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)*

WO 2009/146986 A1

(54) **Title**: PROCESS FOR PRODUCING PURE AMMONIUM PERRHENATE

(54) **Bezeichnung**: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON REINEM AMMONIUMPERRHENAT

(57) **Abstract**: The invention relates to a process for producing pure ammonium perrhenate by reacting perrhenic acid with ammonia, and also to high-purity ammonium perrhenate.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinem Ammoniumperrhenat durch Umsetzung von Perrheniumsäure mit Ammoniak, sowie hochreines Ammoniumperrhenat.

Verfahren zur Herstellung von reinem Ammoniumperrhenat

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von reinem Ammoniumperrhenat durch Umsetzung von Perrheniumsäure mit Ammoniak, sowie hochreines Ammoniumperrhenat.

In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Vol. 23, Seiten 202-203 ist ein Verfahren zur Herstellung reiner Perrheniumsäure beschrieben, indem ein technisches Ammoniumperrhenat unter Stickstoff thermisch zunächst zu Rheniumdioxid zersetzt wird. Anschließend wird das Rheniumdioxid unter Zugabe von Sauerstoff und Wasser thermisch zu reiner Perrheniumsäure umgewandelt. Hieraus wird dann mit Ammoniak direkt reines Ammoniumperrhenat hergestellt.

Es ist bekannt, dass die Umwandlung von Rheniumdioxid zu Perrheniumsäure über intermediär gebildetes flüchtiges Dirheniumheptoxid (Re_2O_7) erfolgt, welches beim Einleiten in Wasser oder der Co-Kondensation zusammen mit Wasser Perrheniumsäure bildet. Wenn man nun den oben beschriebenen Prozess gemäß dem Stand der Technik anwendet, so kann der Fachmann ableiten, dass typische kationische Verunreinigungen, wie beispielsweise Alkalimetalle oder Übergangsmetalle im technischen Ammoniumperrhenat als nichtflüchtige Alkaliperrhenate oder Schwermetallperrhenate im Sublimationsrückstand verbleiben und die Reinigungsmethode somit sehr effektiv sein sollte. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, dass keine Überführung des Ausgangsmaterials oder des Rückstandes in die Vorlage, in der die Perrheniumsäure aufgefangen wird, erfolgen kann. Das Letztere ist unter praktischen Bedingungen nur sehr schwer zu realisieren. Dieser Sachverhalt wird auch der Grund dafür sein, dass die vorgeschaltete Zersetzung des technischen Ammoniumperrhenates zu Rheniumdioxid offenbar notwendig ist. Es ist bekannt, dass praktisch alle Verunreinigungen des Ammoniumperrhenates, sowohl kationischer als auch anionischer Natur durch (mehrfache) Umkristallisation entfernt werden können. Eine Ausnahme stellt dabei das Kalium dar, welches sich über das letztgenannte Verfahren aus dem Ammoniumperrhenat nicht entfernen lässt.

Der aus dem Stand der Technik bekannte Prozess zur Herstellung reiner Perrheniumsäure beschäftigt sich nahezu ausschließlich mit der Entfernung dieses Elements. Dieser Prozess beinhaltet zwei thermische Stufen und ist daher sehr aufwendig.

Leszczynska-Sejda u.a. beschreiben in „Hydrometallurgy", Vol. 89 (2007), Seiten 289-296, ein Verfahren zur Herstellung von Perrheniumsäure über einen Ionenaustauscherprozess. Durch Kationenaustausch werden dabei Ammoniumperrhenat-Lösungen in Perrheniumsäure umgewandelt. Die resultierende Reinheit der Perrheniumsäure ist relativ gut. Allerdings ist der beschriebene Austauscherprozess recht aufwendig und die Austauscherzyklen müssen

sehr oft durchlaufen werden um hinreichend ammoniumfreie Perrheniumsäure zu erhalten. Weiterhin weist die primär erhaltene Perrheniumsäure unter Anwendung bestgeeigneter Ionenaustauscher eine sehr niedrige Rheniumkonzentration von etwa 17 g/l auf. Um konzentrierte Rheniumsäure von etwa 300 g pro Liter Rhenium zu erhalten ist es notwendig, die Dünnsäure durch Verdampfen des großen Wasserüberschusses aufzukonzentrieren. Zur Vermeidung erheblicher Rheniumverluste muss bei 60°C im Vakuumverdampfer gearbeitet werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher ein einfaches Verfahren zur Herstellung eines reinen Amminiumperrhenats zur Verfügung zu stellen, welches sich durch eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute auszeichnet, wesentlich weniger Energie benötigt und somit umweltfreundlicher als die herkömmlichen Verfahren ist.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass kathodisch aus Nitrationen erzeugte Nitritionen mit Ammoniumionen zu Wasser und molekularem Stickstoff reagieren und sich auf diese Weise eine Suspension von Ammoniumperrhenat in Gegenwart von Salpetersäure in eine konzentrierte Perrheniumsäure-Lösung umwandeln lässt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von reinem Ammoniumperrhenat, enthaltend folgende Schritte:

a) Erzeugung einer wässrigen Suspension enthaltend technisches Ammoniumperrhenat,
b) Versetzen der Suspension mit einer stöchiometrischen Menge an Salpetersäure,
c) Einbringen der Suspension aus Schritt b) in Kathodenraum einer durch eine Kationenaustauschermembran in Kathodenraum und Anodenraum geteilten Elektrolysezelle,
d) kathodische Reduktion der Salpetersäure zu salpetriger Säure im Kathodenraum durch Anlegen einer geeigneten Spannung,
e) Reaktion der salpetrigen Säure mit den Ammonium-Ionen des Ammoniumperrhenats unter Bildung einer wässrigen Perrhenium-Säure,
f) Entfernung der Kalium-Ionen aus der wässrigen Perrhenium-Säure aus Schritt e), und
g) Erzeugung von reinem Ammoniumperrhenat aus Perrhenium-Säure unter Zugabe von mindestens stöchiometrischer Menge Ammoniak.

Unter technischem Ammoniumperrhenat wird ein Ammoniumperrhenat (NH_4ReO_4) verstanden, welches Verunreinigungen, solche wie K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Mo, Si bis zu 100

ppm und darüber enthält. Eine besonders unerwünschte Verunreinigung im Ammoniumperrhenat und in den daraus hergestellten Endprodukten wie Perrheniumsäure, Rheniumoxide (ReO_2, ReO_3) und Rheniummetall stellt das Kalium dar.
In Abhängigkeit vom Kalium-Gehalt in rheniumhaltigen Ausgangsmaterialien, kann hier (in der konzentrierten Perrheniumsäure) ein bestimmter Anteil des Kaliums bereits als unlösliches Kaliumperrhenat aus der konzentrierten Perrheniumsäure entfernt werden.

Bei dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Ammoniumperrhenat-haltige Suspension mit einer stöchiometrischen Menge an Salpetersäure versetzt und anschließend in den Kathodenraum einer durch eine Kationenaustauschermembran in Kathoden- und Anodenraum geteilten Elektrolysezelle eingeleitet. Die Elektrolysezelle (10) ist schematisch in Figur 1 dargestellt. Als Kationenaustauschermembran können alle handelsüblichen Membranen verwendet werden, wie z. B. die perfluorierten (NAFION®) Membranen von Dupont, wie sie auch in der Chloralkalielektrolyse eingesetzt werden. Die Konzentration der Salpetersäure in der Suspension kann 0,5 bis 10 mol/l betragen, bevorzugt 0,5 bis 8 mol/ l, besonders bevorzugt 0,5 bis 7 mol/l, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 mol/l. Gute Ergebnisse werden erreicht bei einer Konzentration an Salpetersäure von 2 bis 4 mol/l. Die Zufuhr der Salpetersäure kann batchweise oder kontinuierlich erfolgen. Die kontinuierliche Zufuhr der Salpetersäure hat den Vorteil, dass die jeweils benötigte Menge automatisch an den durch die Elektrolyse fließenden Strom angepasst wird und der gesamte Prozess optimal kontrolliert werden kann.
In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Suspension mit Hilfe einer Pumpe durch den Kathodenraum zirkuliert. Dadurch können die Elektrolysezelle und der Vorratsbehälter auf unterschiedlichen Temperaturen gehalten werden und die Standzeit der Kationenaustauschermembran kann beträchtlich verlängert werden. Die Temperatur in der Elektrolysezelle kann im Allgemeinen im Bereich von 20 bis 100 °C liegen. Die Temperaturen oberhalb 80°C führen jedoch zur verstärkten Korrosion in der Elektrolysezelle und verringern dadurch deren Lebensdauer.
Vorzugsweise beträgt die Temperatur in der Elektrolysezelle 20-80°C, bevorzugt 30-70°C.
Bei einer besonders bevorzugten Temperatur in der Elektrolysezelle von 40-60°C bleibt die die Korrosion weitgehend aus.
Die Temperatur der Suspension im Vorratsbehälter sollte 50°C nicht unterschreiten um eine hinreichend hohe Zersetzungsgeschwindigkeit der Ammoniumionen zu erreichen. Vorzugsweise beträgt die Temperatur im Vorratsbehälter > 60°C, bevorzugt > 70°C, besonders bevorzugt > 80°C und insbesondere bevorzugt > 95°C.

Eine sehr wichtige Rolle bei dem Prozess gemäß der Erfindung spielt die Stromdichte bei der die kathodische Reduktion der Salpetersäure (HNO_3) zur salpetrigen Säure (HNO_2) erfolgt, beziehungsweise mit der Elektrolysezelle betrieben wird. Die Reduktion der Salpetersäure kann bei Stromdichten von 100 bis 4000 A/m² durchgeführt werden. Die Stromdichten oberhalb von 4000 A/m² schränken das Betriebsverhalten der Kathionenaustauschermembran sehr ein. Vorzugsweise wird die Reduktion bei Stromdichten von 100 bis 3000 A/m², bevorzugt bei 300 bis 2000 A/m² durchgeführt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Reduktion bei einer Stromdichte von 500 bis 1000 A/m² durchgeführt. In diesem Bereich werden besonders lange Standzeiten der Kationenaustauschermembran erreicht.

Nach dem Elekrolysevorgang wird in der Elektrolysezelle gemäß der Erfindung direkt eine wässrige Perrheniumsäure, die bis zu 300 ppm Kalium und andere Verunreinigungen enthalten kann, erzeugt. Für bestimmte Einsatzbereiche, beispielsweise in Katalysatoren, ist die Qualität der so erhaltenen Perrheniumsäure bereits ausreichend und diese kann direkt oder nach einer anschließenden vollständigen Umsetzung mit Ammoniak als vorgereinigtes Ammoniumperrhenat verwendet werden. Für andere Anwendungen, insbesondere für die Weiterverarbeitung zu Rheniummetallpulvern durch Wasserstoffreduktion von reinstem Ammoniumperrhenat, ist die Qualität noch nicht ausreichend, da der Kaliumgehalt solcher Perrheniumsäure noch zu hoch ist.

Eine weitere Abreicherung des Kaliums kann gemäß der Erfindung über zwei verschiedene Verfahren besonders vorteilhaft durchgeführt werden. Das eine Verfahren, welches in Figur 2 dargestellt ist, basiert auf einer fraktionierten Fällung des Ammoniumperrhenates mit Ammoniak aus der mit Kaliumionen verunreinigten Perrheniumsäure. Es ist bekannt, wenn aus einer kaliumhaltigen Perrheniumsäure mit stöchiometrischen oder überstöchiometrischen Mengen an Ammoniak Ammoniumperrhenat ausgefällt wird, dass die unerwünschten Kaliumionen sich im Kristallgitter des Ammoniumperrhenats einlagern. Dies hat zur Folge, dass selbst nach Umkristallisation praktisch das gesamte Kalium im Ammoniumperrhenat verbleibt. Wird das Löslichkeitsprodukt von Kaliumperrhenat betrachtet, so müssten die störenden Kaliumionen bei der Fällung des Ammoniumperrhenats eigentlich vollständig in der Mutterlauge verbleiben.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass nahezu die gesamten Kaliumionen, die in der wässrigen Perrheniumsäure enthalten sind, bereits durch Vorfällung von 2-10 % des Ammoniumperrhenats unter Rühren und durch Zugabe der entsprechenden Menge von Ammoniak (NH_3) ausgefällt und somit aus der Lösung entfernt werden.

Vorzugsweise werden 3-10 %, bevorzugt 3-8 %, bevorzugt 3-6 % besonders bevorzugt 2-5 % und insbesondere bevorzugt 2-4 % des gesamten Ammoniumperrhenats vorgefällt. Die nach der Vorfällung verbleibende Ammoniumperrhenat-Fraktion, die 90-98% des Ammoniumperrhenats enthält, wird mit Ammoniak zu hochreinem Ammoniumperrhenat umgesetzt.

Das Ammoniak kann dem Reaktionssystem als konzentrierte wässrige Ammoniak-Lösung (25 % ig) oder gasförmig zugeführt werden. Die Zufuhr des Ammoniaks kann auch als ein Gemisch bestehend aus gasförmigem Ammoniak und einer wässrigen Ammoniak-Lösung erfolgen. Die zuvor beschriebenen Zuführungsformen des Ammoniaks haben den Vorteil, dass dadurch die Reaktionsvolumina klein gehalten werden können und der notwendige Anteil der Vorfällung minimiert wird.

Nach einem weiteren bevorzugten Verfahren, Figur 3, werden die Kaliumionen über Kationenaustauscher in der protonierten Form aus der im ersten Schritt erhältlichen Perrheniumsäure entfernt. Im Gegensatz zum oben beschriebenen Stand der Technik, bei dem stöchiometrische Mengen von Ammoniumionen über Kationenaustauscher entfernt werden und so aus Ammoiumperrhenatlösungen verdünnte Perrheniumsäure entsteht, werden in dem Verfahren gemäß der Erfindung lediglich Spuren von Kalium entfernt. Dadurch werden die sehr aufwendigen Regenerationszyklen auf ein Minimum reduziert. Nach der Entfernung der Kaliumionen mit Hilfe des Ionenaustauschers wird die gereinigte Perrheniumsäure mit einer mindestens stöchiometrischen Ammoniakmenge versetzt, um reinstes Ammoniumperrhenat zu erhalten. Ein Überschuss an Ammoniak von 5 bis 20 % bezogen auf die stöchiometrische Menge ist vorteilhaft um die quantitative Neutralisation der Perrheniumsäure sicherzustellen.

Im Folgenden wird der Gesamtprozess nochmals anhand der Figuren 1 bis 3 näher erläutert. Ein wichtiger Schritt im Gesamtverfahren ist die Umwandlung von Ammoniumperrhenat in Perrheniumsäure, die in Figur 1 dargestellt ist.

Im Reaktor (1), ausgestattet mit Rührer (2) und Wärmetauscher (3) wird unter Rühren durch Zugabe von gesättigter Ammoniumperrhenatlösung über Pumpe (4) und technischem Ammoniumperrhenat als Feststoff (5) eine Suspension hergestellt. Über das Tauchrohr (6) wird mit Pumpe (7) feststoffarme Suspension durch den Wärmetauscher (8) in den Kathodenraum einer durch eine Kationenaustauschermembran (9) zweigeteilten Elektrolysezelle (10) gefördert. Durch den freien Überlauf (11) fließt der Katholyt in den Reaktor (1) zurück. Im Reaktor (1) wird über den Wärmetauscher (3) eine Temperatur von

>50°C aufrechterhalten. Bevor die feststoffarme Suspension mit der Pumpe (7) in die Zelle gefördert wird, erfolgt im Wärmetauscher (8) gegebenenfalls eine Abkühlung auf ≤80°C. Der Anolyt der Elektrolysezelle (10), bestehend aus Perrheniumsäure, wird aus einem Umlaufbehälter (12) mit Pumpe (13) in den Anodenraum der zweigeteilten Elektrolysezelle (10) gefördert und fließt durch den freien Überlauf (14) in den Umlaufbehälter (12) zurück. In diesem wird mittels des Wärmetauschers (15) gekühlt und durch Zugabe von vollentsalztem Wasser über Pumpe (16) werden die Verluste durch Wasserzersetzung und Überführung in den Kathodenraum ausgeglichen. Nach Inbetriebnahme der beiden Kreisläufe wird mit Pumpe (17) Salpetersäure in den Reaktor (1) gefördert und in der Elektrolysezelle (10) der Strom durch Anlegen einer geeigneten Spannung eingestellt. Es wird nun kathodisch Nitrat zu Nitrit reduziert, welches in einer Komproportionierungsreaktion mit den Ammoniumionen des Ammoniumperrhenates und Protonen zu N_2 und H_2O reagiert. Der erzeugte Stickstoff verlässt das System über die Abgasleitung (18). An der Anode entwickelt sich Sauerstoff, welcher das System über die Abgasleitung (19) verlässt. Die so anodisch erzeugten Protonen wandern durch die Kationenaustauschermembran z.B. aus NAFION ® in den Kathodenraum, wo sie für die kathodische Nitratreduktion verbraucht werden. Nach Beendigung der Elektrolyse wird der komplette Katholyt mit Pumpe (20) über eine kleine Drucknutsche (21) in den Vorratsbehälter (22) befördert. Die Drucknutsche (21) dient dazu, eventuell ausgefallenes Kaliumperrhenat bereits hier (23) abzutrennen. Im Vorratsbehälter (22) wird die Perrheniumsäure, die noch bis zu 300 ppm, bzw. 400-500 ppm Kalium (bezogen auf Rhenium) enthalten kann, gesammelt. Mit Pumpe (24) wird diese Perrheniumsäure der Weiterverarbeitung zugeführt. Die Weiterverarbeitung der kaliumhaltigen Perrheniumsäure zu reinstem Ammoniumperrhenat kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen. Bevorzugt wird die Reinigung über eine Vorfällung des Ammoniumperrhenats, Figur 2, durchgeführt. Nach diesem Verfahren wird die kaliumhaltige Perrheniumsäure wird mit Pumpe (24) in den Vorfällungsreaktor (25) gepumpt. Unter Rühren (26) wird die Lösung mit Wärmetauscher (27) abgekühlt. Es wird inter Rühren über die Pumpe (28) soviel Ammoniak hinzudosiert, bis der gewünschte Anteil an Ammoniumperrhenat ausgefällt ist. Anschließend wird die entstehende Suspension mit Pumpe (29) über eine Nutsche (30) in den Hauptreaktor (32) befördert. Das ausgefällte Ammoniumperrhenat wird in den Reaktor (1) über eine geeignete Förderung (31), wie beispielsweise Förderschnecke, zurückgeführt. Im Hauptreaktor (32) wird unter Rühren (33) mittels einer Pumpe (35) Ammoniak zudosiert. Nach beendeter Zugabe des Ammoniaks wird die Mischung weitergerührt und mit Hilfe des Wärmetauschers (34) bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird die Suspension über das Ventil (36) auf die mittels Pumpe (38) unter Vakuum betriebene Filternutsche (37) abgelassen. Die abgesaugte

Mutterlauge kann über Pumpe (39) den früheren Prozessstufen der Rheniumproduktion zugeführt oder über Pumpe (4) wieder dem Reaktor (1) zugeführt werden. Das reinste Ammoniumperrhenat wird über (40) der Nutsche entnommen und beispielsweise durch Reduktion zu reinstem Re-Metallpulver weiterverarbeitet.

Bei einem anderen bevorzugten Verfahren zur Herstellung von reinstem Ammoniumperrhenat, (Figur 3), wird ein Ionenaustauscher verwendet. Nach diesem Verfahren wird die kaliumhaltige Perrheniumsäure nach dem Abkühlen im Reaktor (26) mit der Pumpe (29) durch die Ionenaustauschersäule (42) in den Reaktor (32) befördert. Die Ionenaustauschersäule wird vorher über (41) mit Kationenaustauscher in der protonierten Form gefüllt, sodass die, in der Perrheniumsäure enthaltenen Kaliumionen, gegen H+-Ionen ausgetauscht werden. Die Perrheniumsäure enthält dann weniger als 5 ppm Kalium, bezogen auf Rhenium. Im Hauptreaktor (32) erfolgt dann die Ausfällung des reinsten Ammoniumperrhenates, wie oben beschrieben. Wenn der Ionenaustauscher nicht mehr genügend Kalium aufnimmt, wir er über (43) der Regeneration mit Mineralsäuren zugeführt.

Die Erfindung betrifft auch ein neues Ammoniumperrhenat, welches weniger als 5 ppm Kalium, bevorzugt weniger als 3 ppm Kalium enthält und insbesondere bevorzugt weniger als 1 ppm Kalium enthält. Die erfindungsgemäßen Ammoniumperrhenate können unterschiedliche Morphologien hinsichtlich der Teilchen- bzw. Agglomeratform aufweisen, z.B. plättchenförmig, unregelmäßig geformt, stäbchenförmig oder sphäroidisch sein. Die Ammoniumperrhenate gemäß vorliegender Erfindung zeichnen sich besonders durch die sphäroidische Form der Kristallagglomerate aus. Die Große der Kristallagglomerate kann größer 10 µm, bevorzugt größer 20 µm, besonders bevorzugt größer 30 µm und insbesondere bevorzugt größer 50 µm betragen.

Solche Ammoniumperrhenate können nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Das Ammoniuimperrhenat gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein besonders reines Produkt und wird beispielsweise durch seine Reinheit von mindestens 99,999 % bezogen auf die Gesamtmasse des Produktes charakterisiert.

Die Ammoniumperrhenate gemäß der vorliegenden Erfindung können als Vorstoffe für die Herstellung besonders reiner Rhenium-Verbindungen und Rhenium-Metalls eingesetzt werden. Das Rhenium-Metall eignet sich besonders als Legierungsmetall zur Herstellung von Superlegierungen, sowie für die Beschichtung von Röntgendrehanoden.

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

In dem Reaktor (1), ausgestattet mit Rührer (2) und Wärmetauscher (3), wurde unter Rühren durch Zugabe von 110 kg gesättigter Ammoniumperrhenatlösung über Pumpe (4) und 150 kg technischem Ammoniumperrhenat (5) mit einem Kaliumgehalt von 1000 ppm eine Suspension hergestellt. Über das Tauchrohr (6) wurde mit Pumpe (7) feststoffarme Suspension durch den Wärmetauscher (8) in den Kathodenraum der durch eine Nafionmembran (9) zweigeteilten Elektrolysezelle (10) gefördert. Durch den freien Überlauf (11) gelangte der Katholyt in den Reaktor (1) zurück. Im Reaktor (1) wurde über den Wärmetauscher (3) eine Temperatur von 100°C aufrechterhalten. Im Wärmetauscher (8) erfolgte Abkühlung auf 80°C. Der Anolyt der Elektrolysezelle (10) bestand aus 40% $HReO_4$ und wurde aus einem Umlaufbehälter (12) mit Pumpe (13) in den Anodenraum der zweigeteilten Elektrolysezelle (10) gefördert und floss durch den freien Überlauf (14) in den Umlaufbehälter (12) zurück. In diesem wurde mittels des Wärmetauschers (15) eine Temperatur von 30°C aufrechterhalten. Durch Zugabe von VE-Wasser über Pumpe (16) wurden die Verluste durch Wasserzersetzung und Überführung in den Kathodenraum ausgeglichen. Nach Inbetriebnahme der beiden Kreisläufe wurden mit Pumpe (17) 705 g/h Salpetersäure (50%) in den Reaktor (1) gefördert und in der Elektrolysezelle (10) ein Strom von 300 A durch Anlegen einer Spannung von ca. 4 V eingestellt. Nach 103 Stunden wurde die Elektrolyse beendet und der komplette Katholyt mit Pumpe (20) über eine kleine Drucknutsche (21) in den Vorratsbehälter (22) befördert. Es wurden 359 kg 40%ige Perrheniumsäure mit einem Kaliumgehalt (gK/(gK+gRe)) von 370 ppm erhalten. Diese Perrheniumsäure wurde verwendet für die Weiterverarbeitung zu reinstem Ammoniumperrhenat.

Beispiel 2

50 kg 38%ige Perrheniumsäure aus Beispiel 1a) wurden mit der Pumpe (24) in den Vorfällungsreaktor (25) gepumpt. Unter Rühren (26) wurde die Lösung mit Wärmetauscher (27) auf 25°C abgekühlt. Dann wurden unter Rühren mit Pumpe (28) 0,60 kg Ammoniak (25%) innerhalb von 2 Minuten zudosiert. Anschließend wurde die entstandene Suspension sofort mit Pumpe (29) über die Drucknutsche (30) in den Hauptreaktor (32) befördert. Dort wurden unter Rühren (33) mittels Pumpe (35) 5,4 kg Ammoniak (25%) innerhalb von 1 Stunde zudosiert. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung noch solange weitergerührt,

bis sie mit Hilfe des Wärmetauschers (34) auf 25°C abgekühlt war. Anschließend wurde die Suspension über das Ventil (36) auf die Vakuumfilternutsche abgelassen und filtriert und danach getrocknet. Es wurden 18,9 kg reinstes Ammoniumperrhenat mit einem Kaliumgehalt von 4,9 ppm erhalten. Der Anteil an vorgefälltem Ammoniumperrhenat betrug 2,2 % der insgesamt als Feststoff ausgefällten Menge.

Beispiele 3-5

Beispiele 3-5 wurden analog Beispiel 2 durchgeführt, wobei der Anteil des vorgefällten Ammoniumperrhenates schrittweise erhöht wurde. In der folgenden Tabelle 1 sind die Parameter und die Ergebnisse der Beispiele 2 bis 5 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 1:

	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Stoffstrom 24 [kg] :	50	50	50	50
Vorlage Perrheniumsäure				
HReO4 [%] :	40	40	40	40
K [ppm] :	370	370	370	370
Stoffstrom 28 [kg] :	0,6	0,7	0,8	1,0
Vorfällung mit Ammoniak				
NH_3 [%] :	25	25	25	25
Anteil Vorfällung [%] :	2	4	6	9
Stoffstrom 35 [kg] :	5,4	5,3	5,1	5,0
Hauptfällung mit Ammoniak				
NH_3 [%] :	25	25	25	25
Stoffstrom 40 [kg] :	18,9	18,5	18,0	17,4
Produktaustrag				
K [ppm] :	4,9	3	2	<1

Beispiel 6

50 kg 38%ige Perrheniumsäure aus Beispiel 1a) wurden mit der Pumpe (24) in den Vorfällungsreaktor (25) gepumpt. Unter Rühren (26) wurde die Lösung mit Wärmetauscher (27) auf 25°C abgekühlt. Anschließend wurde die abgekühlte Säure mit Pumpe (29) innerhalb von 0,5 h über die Ionenaustauschersäule (42), die mit 1 Liter saurem Ionenaustauscher gefüllt war, in den Hauptreaktor (32) befördert. Dort wurden unter Rühren (33) und mittels der Pumpe (35) 6 kg Ammoniak (25%) innerhalb von 1 Stunde zudosiert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in den Beispielen 2 bis 5 beschrieben. Es wurden 24 kg reinstes Ammoniumperrhenat mit einem Kaliumgehalt von 4 ppm erhalten.

Vergleichsbeispiel

Gemäß dem beschriebenen Stand der Technik wurden in einem Rohrofen zunächst 2 kg Ammoniumperrhenat mit einem Kaliumgehalt von 1000 ppm unter Stickstoffatmosphäre bei 500 °C zu ReO_2 zersetzt. Anschließend wurde der Ofenausgang mit einer gekühlten mit Wasser gefüllten Vorlage verbunden und der Stickstoff wurde durch den Sauerstoff ersetzt. In der Vorlage bildete sich Perrheniumsäure, die anschließend mit 0,6 kg Ammoniak (25%) zu Ammoniumperrhenat umgesetzt wurde. Nach Filtration und Trocknung wurden 1,9 kg Ammoniumperrhenat hergestellt. Der Kaliumgehalt des so hergestellten Ammoniumperrhenats betrug 25 ppm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von reinem Ammoniumperrhenat enthaltend folgende Schritte:

a) Erzeugung einen wässrigen Suspension enthaltend technisches Ammoniumperrhenat,
b) Versetzen der Suspension mit einer stöchiometrischen Menge an Salpetersäure,
c) Einbringen der Suspension aus Schritt b) in Kathodenraum einer durch eine Kationenaustauschermembran in Kathodenraum und Anodenraum geteilten Elektrolysezelle,
d) Kathodische Reduktion der Salpetersäure zur salpetrigen Säure im Kathodenraum durch Anlegen einer geeigneten Spannung,
e) Reaktion der salpetrigen Säure mit Ammonium-Ionen des Ammoniumperrhenats unter Bildung einer wässrigen Perrhenium-Säure,
f) Entfernung der Kalium-Ionen aus der wässrigen Perrhenium-Säure aus Schritt e),
g) Erzeugung von reinem Ammoniumperrhenat aus Perrhenium-Säure unter Zugabe von mindestens stöchiometrischen Menge Ammoniak.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Konzentration der Salpetersäure in der Suspension 0,5 bis 10 mol/Liter beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Konzentration der Salpetersäure in der Suspension 1 bis 5 mol/Liter beträgt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Suspension über einen Vorratsbehälter mit Hilfe einer Pumpe durch den Kathodenraum zirkuliert wird.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Temperatur in der Elektrolysezelle 20-100°C beträgt.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Temperatur in der Elektrolysezelle 40-60°C beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Temperatur im Vorratsbehälter > 60°C beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Temperatur im Vorratsbehälter > 95°C beträgt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die kathodische Reduktion der Salpetersäure zur salpetrigen Säure bei einer Stromdichte von 100 bis 4000 A/m² durchgeführt wird.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die kathodische Reduktion der Salpetersäure zu salpetrigen Säure bei einer Stromdichte von 500 bis 1000 A/m² durchgeführt wird.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Entfernung von Kalium-Ionen aus der wässrigen Perrhenium-Säure durch Vorfällung von 1-10 % des Ammoniumperrhenats unter Rühren durch Zugabe der entsprechenden Menge von Ammoniak erfolgt.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-10, wobei die Menge an vorgefälltem Ammoniumperrhenat 2 bis 5% der gesamten Ammoniumperrrhenats beträgt.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1-12, wobei das Ammoniak als wässrige NH3-Lösung, gasförmig oder als Kombination aus wässrigen NH3-Lösung und gasförmigen Ammoniak zugegeben wird.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Entfernung von Kaliumionen aus der wässrigen Perrheniumsäure über einen Kationenaustauscher in der protonierten Form erfolgt.

15. Ammoniumperrhenat, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumperrhenat weniger als 5 ppm Kalium enthält.

16. Ammoniumperrhenat nach Anspruch 15, wobei dass das Ammoniumperrhenat weniger als 1ppm Kalium enthält.

17. Verwendung der Ammoniumperrhenats nach Ansprüch 15 oder 16 als Vorstoff zur Herstellung von Rheniumverbindungen und/oder Rhenium-Metall für den Einsatz in Superlegierungen.

18. Verwendung der Ammoniumperrhenats nach Ansprüch 15 oder 16 als Vorstoff zur

Herstellung von Rheniumverbindungen und/oder Rhenium-Metall zur Beschichtung von Röntgendrehanoden.

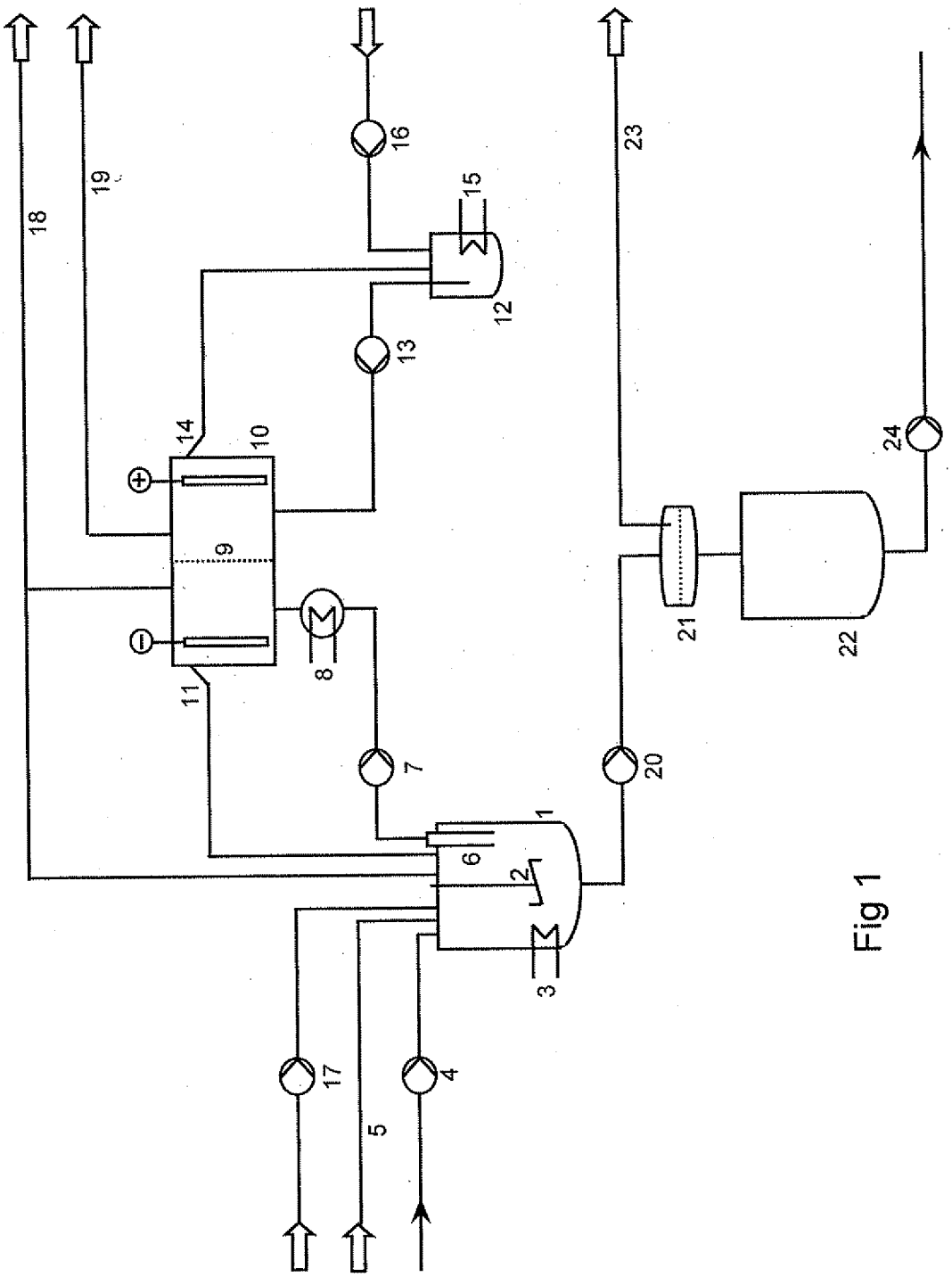


Fig 1

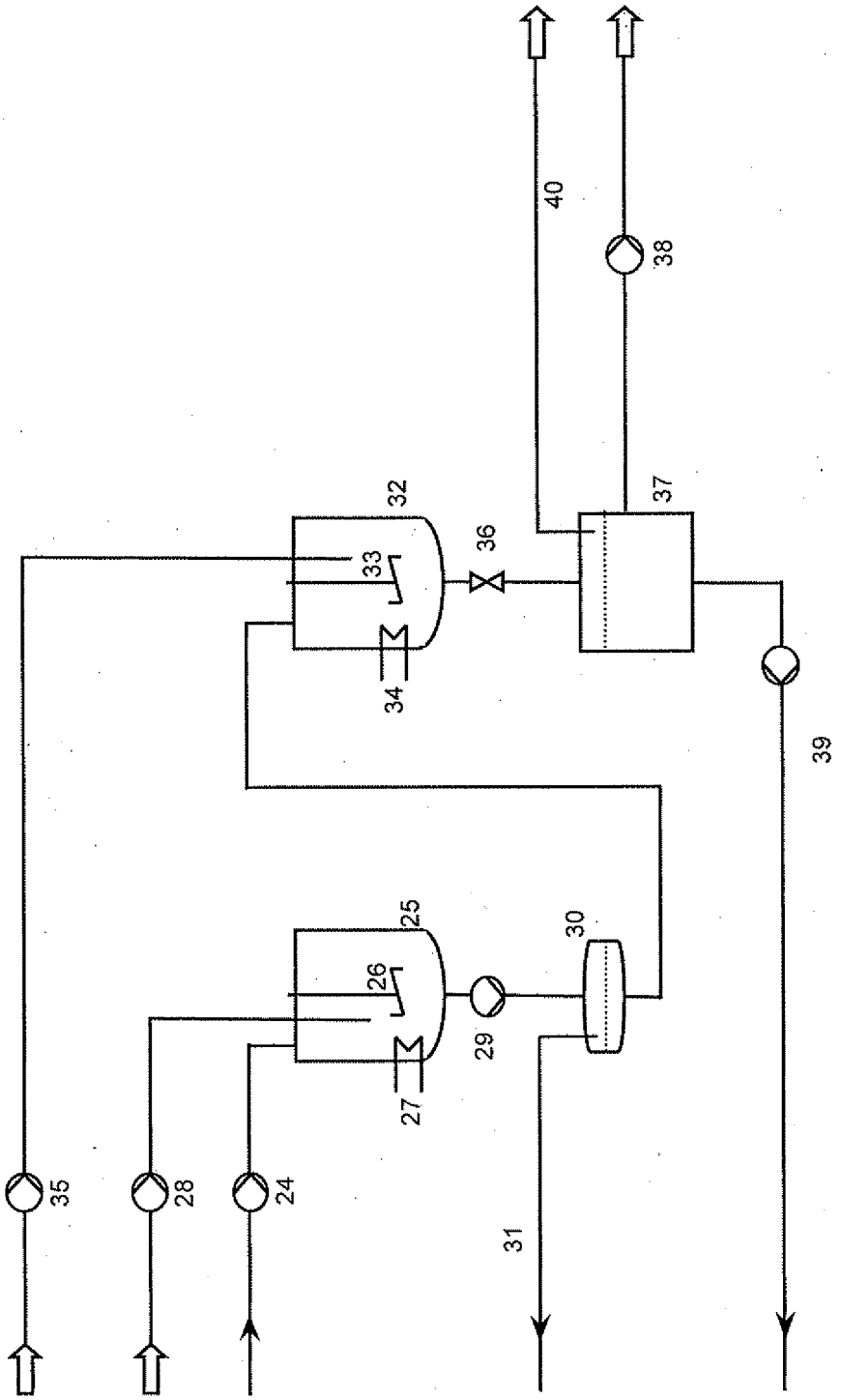


Fig 2

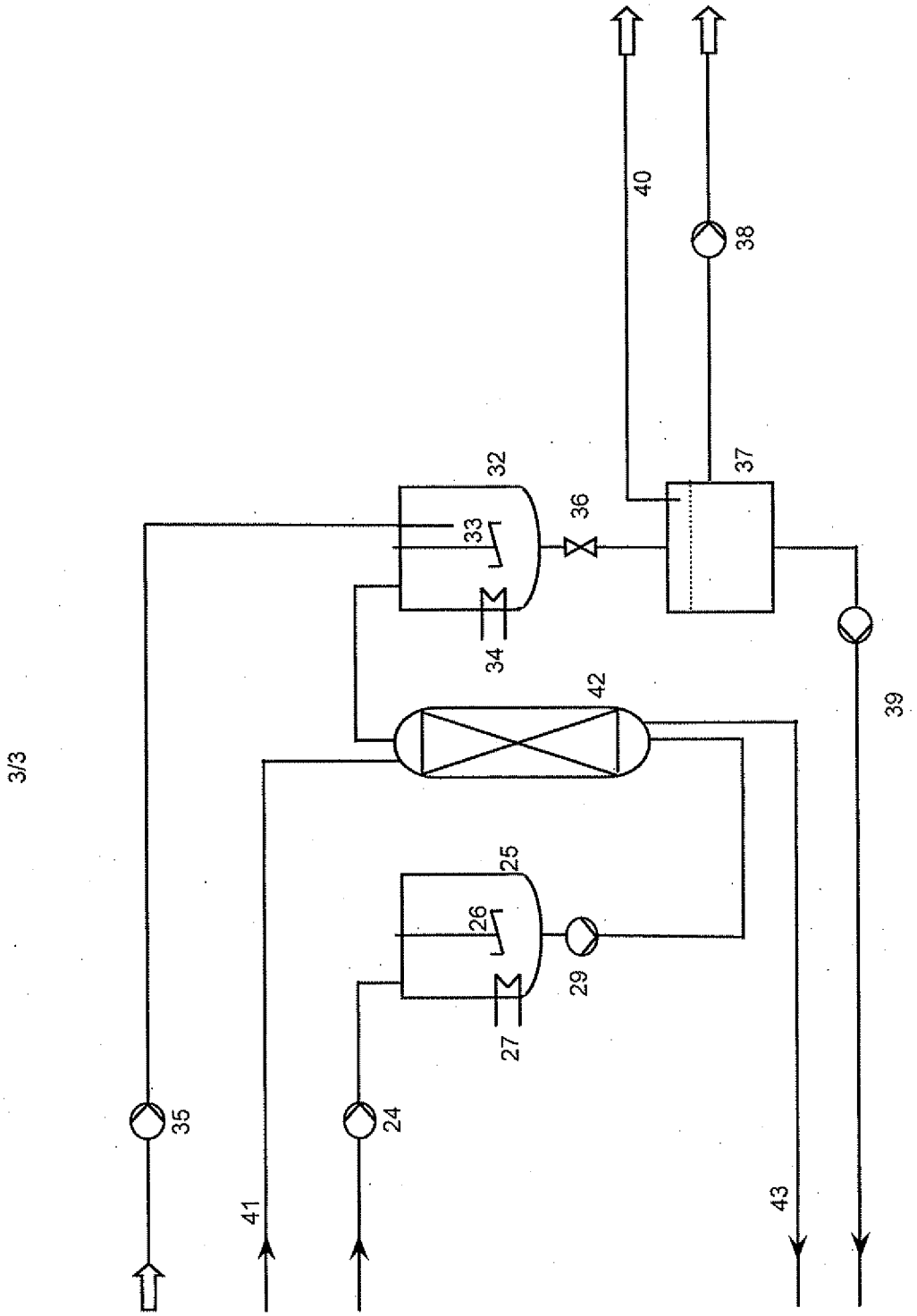


Fig 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/055174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01G47/00
ADD. C01P6/80

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, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	AT 292 629 B (INST NEORGANICHESKOI KHIM AN L [SU]) 10 September 1971 (1971-09-10) page 1, line 1 - page 2, line 4 examples	1,4,5, 15,17,18 1-10,13, 14
Y	DD 200 566 A1 (GERISCH SIEGFRIED) 18 May 1983 (1983-05-18) page 1, paragraph 1 page 4, paragraph 2 - page 7, paragraph 3 example 1 table 3	1-10,13, 14
A		11,12

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 Juli 2009	11/08/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Hartlieb, Ariane

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/055174

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	ELUTIN A V ET AL: "Usage of electrodialysis method for preparing high-purity rhenium chemical compounds" TMS ANNUAL MEETING, XX, XX, 1 January 1997 (1997-01-01), pages 209-215, XP008108640 page 210 - page 211	1-10,13, 14
X	DE 11 85 167 B (CHASE BRASS & COPPER CO) 14 January 1965 (1965-01-14)	15-18
Y	column 1, lines 1-18 column 1, line 52 - column 2, line 29 column 2, line 38 - column 4, line 3 examples	1-10,13, 14
X	DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; PALANT A A ET AL: "Electrochemical production of concentrated solutions of rhenium acid under the effect of alternative current with commercial frequency" XP002538960 Database accession no. E2005439432862 abstract & TSVETNYE METALLY 2005 RUDA I METALLY RU, no. 5-6, 2005, pages 128-130,	1-10,13, 14
A	DE 198 11 765 A1 (HERAEUS GMBH W C [DE]) 19 November 1998 (1998-11-19) column 1, lines 3-7 column 3, lines 53-61	17
A	EP 0 512 633 A (PLANSEE METALLWERK [AT]) 11 November 1992 (1992-11-11) column 1, lines 1-6	18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/055174

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
AT 292629 B	10-09-1971	NONE	
DD 200566 A1	18-05-1983	NONE	
DE 1185167 B	14-01-1965	NONE	
DE 19811765 A1	19-11-1998	NONE	
EP 0512633 A	11-11-1992	AT 397005 B	25-01-1994
		AT 108948 T	15-08-1994
		DE 59200292 D1	25-08-1994
		JP 3345439 B2	18-11-2002
		JP 5151891 A	18-06-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/055174

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01G47/00
ADD. C01P6/80

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, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	AT 292 629 B (INST NEORGANICHESKOI KHIM AN L [SU]) 10. September 1971 (1971-09-10) Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 4 Beispiele	1,4,5, 15,17,18 1-10,13, 14

Y	DD 200 566 A1 (GERISCH SIEGFRIED) 18. Mai 1983 (1983-05-18) Seite 1, Absatz 1 Seite 4, Absatz 2 - Seite 7, Absatz 3 Beispiel 1 Tabelle 3	1-10,13, 14
A		11,12

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. Juli 2009	11/08/2009
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** Hartlieb, Ariane

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/055174

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	ELUTIN A V ET AL: "Usage of electrodialysis method for preparing high-purity rhenium chemical compounds" TMS ANNUAL MEETING, XX, XX, 1. Januar 1997 (1997-01-01), Seiten 209-215, XP008108640 Seite 210 - Seite 211	1-10,13, 14
X	DE 11 85 167 B (CHASE BRASS & COPPER CO) 14. Januar 1965 (1965-01-14)	15-18
Y	Spalte 1, Zeilen 1-18 Spalte 1, Zeile 52 - Spalte 2, Zeile 29 Spalte 2, Zeile 38 - Spalte 4, Zeile 3 Beispiele	1-10,13, 14
X	DATABASE COMPENDEX [Online] ENGINEERING INFORMATION, INC., NEW YORK, NY, US; PALANT A A ET AL: "Electrochemical production of concentrated solutions of rhenium acid under the effect of alternative current with commercial frequency" XP002538960 Database accession no. E2005439432862 Zusammenfassung & TSVETNYE METALLY 2005 RUDA I METALLY RU, Nr. 5-6, 2005, Seiten 128-130,	1-10,13, 14
A	DE 198 11 765 A1 (HERAEUS GMBH W C [DE]) 19. November 1998 (1998-11-19) Spalte 1, Zeilen 3-7 Spalte 3, Zeilen 53-61	17
A	EP 0 512 633 A (PLANSEE METALLWERK [AT]) 11. November 1992 (1992-11-11) Spalte 1, Zeilen 1-6	18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/055174

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
AT 292629	B	10-09-1971	KEINE		
DD 200566	A1	18-05-1983	KEINE		
DE 1185167	B	14-01-1965	KEINE		
DE 19811765	A1	19-11-1998	KEINE		
EP 0512633	A	11-11-1992	AT	397005 B	25-01-1994
			AT	108948 T	15-08-1994
			DE	59200292 D1	25-08-1994
			JP	3345439 B2	18-11-2002
			JP	5151891 A	18-06-1993