

CO₂-Reduktion bei der Herstellung chemischer Grundstoffe – Einsatz von Sauerstoffverzehrkatoden bei der Chlorherstellung

Autoren: D.I. Andreas Bulan, Bayer MaterialScience AG, Prof. Dr.-Ing. Jakob Jörissen TU Dortmund, Johannes Jung, RWTH Aachen, , Dr. Randolph Kiefer, Uhde GmbH, Dr. Helmut Lochhaas, Dyneon GmbH, Dr. Jutta Röttger-Heinz, Bayer MaterialScience AG, Prof. Dr.-Ing, Thomas Turek, TU Clausthal, Dr. Norbert Wagner, DLR Stuttgart

1 Einleitung

Rund 70 Prozent aller Chemieprodukte werden direkt oder indirekt mit Chlor und/oder Natronlauge hergestellt. Die Herstellung dieser chemischen Grundstoffe erfolgt durch die Chlor-Alkali-Elektrolyse (Kochsalz-Elektrolyse), wobei große Mengen an elektrischer Energie eingesetzt werden. Die Verminderung des Energiebedarfs bei der Herstellung dieser essentiellen chemischen Grundstoffe liefert die Möglichkeit, bereits am Beginn der Produktionskette große Mengen an Emissionen zu vermeiden.

Ziel des Projektes ist eine deutliche Reduktion des Bedarfs an elektrischer Energie in der Elektrolyse durch den Einsatz der Sauerstoffverzehrkatoden (SVK)- Technologie und damit die Reduktion von CO₂-Emissionen aus Kraftwerken.

Das Energie-Einsparpotenzial beträgt ungefähr 30 Prozent, was bezogen auf eine Chlorproduktion von rund 4,9 Millionen Tonnen in Deutschland im Jahr 2008 einer Reduktion von circa 2,3 Millionen Tonnen CO₂ pro Jahr entspricht (Basis 624kg CO₂/MWh_{el}, Umweltbundessamt, FG 12.5., Stand April 2009). Weltweit gesehen besteht bei einer Chlorproduktionskapazität von 68 Millionen Tonnen ein Einsparpotenzial von circa 30 Millionen Tonnen CO₂.

2 Projektziel

Zur Energieeinsparung in der Elektrolyse sollten Komponenten der Brennstoffzellen - insbesondere der alkalischen Brennstoffzelle - eingesetzt werden. Ziel des Projektes war es, durch Verwendung von

SVKs die Elektrolysespannung von circa 3 Volt (Standard-Membran-Elektrolyse) auf 2,0 Volt (SVK-Elektrolyse) zu senken. Damit verbunden ist eine Energieersparnis von circa 30 Prozent

Dazu war die Entwicklung von hochaktiven Katalysatoren, geeigneter Verfahren zur SVK-Herstellung und eines entsprechenden Elektrolyseurs notwendig.

Flankiert werden sollte dies durch die Etablierung neuer Test- und Charakterisierungsmethoden zur Bestimmung der elektrochemischen Aktivität der Katalysatoren und den daraus hergestellten SVKs.

Um die Funktionsweise der SVK besser verstehen und damit diese zielgerichteter entwickeln zu können, mussten bestehende Methoden eingesetzt beziehungsweise neuartige elektrochemische Messmethoden entwickelt werden.

Ebenso wurde ein rechnergestütztes Modell zur Abbildung der Abläufe in einer SVK entwickelt. Die Wertschöpfungskette sollte durch die Erarbeitung eines Recycling-Verfahrens für die eingesetzten Komponenten geschlossen werden.

Zudem sollte zur standortspezifischen ökologischen (CO₂-Ökobilanz) und ökonomischen Bewertung der neuen SVK-Technologie eine geeignete Software aufgebaut werden.

2.1 Kompetenz-Netzwerk und Verbundstruktur

Die genannten vielfältigen Aufgaben aus unterschiedlichen Wissensbereichen wie Elektrokatalyse, Brennstoffzelle, Materialwissenschaften usw. erforderten das Zusammenführen des in Deutschland vorhandenen Know-hows, das durch ein Konsortium aus zwölf Partnern aus Universitäten, Instituten und Industrie abgedeckt wurde.

Dieses Know-how zu bündeln, projektzielgemäß zu nutzen und das Interesse aller Beteiligten am Projektfortschritt über die gesamte Projektlaufzeit von vier Jahren zu erhalten, war nur durch einen entsprechenden Erfahrungsaustausch in zahlreichen, zeitnah abgehaltenen Besprechungen, sowie mit einer geeigneten Informationspolitik möglich.

Eine auf die Integration aller Beteiligten ausgelegte Gesamtprojektleitung und die Projektkoordination sind damit neben dem angesprochenen

Know-how nicht zu unterschätzende erfolgsrelevante Faktoren bei einem großen Verbundprojekt.

3. Sauerstoffverzehrkathoden-Technologie

3.1. Umrüstung von Standard-Membran-Elektrolyse auf SVK-Elektrolyse

Entwicklungsziel ist die Umrüstung einer Standard-Membran-Elektrolyse (Abb.1, links) auf SVK-Technologie (Abb1, rechts). Dabei wird die wasserstoffentwickelnde Kathode durch eine Sauerstoffverzehrkathode ersetzt. Zusätzlich wird Sauerstoff für die kathodische Reaktion benötigt, Wasserstoff wird nicht mehr gebildet. Durch die andere Kathoden-Reaktion kann die Elektrolysespannung von circa 3 Volt auf 2 Volt erniedrigt werden.

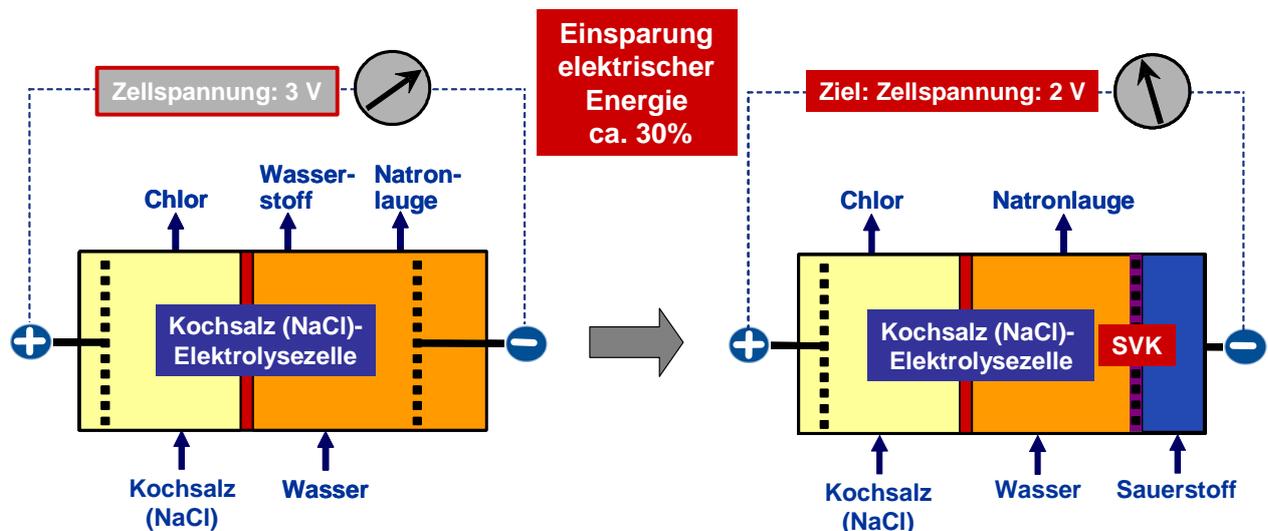


Abb.1: Vergleich der Elektrolysezellen mit Membrantechnologie (links) und SVK-Technologie (rechts)

Eigene Darstellung

3.2 Rohstoffentwicklung

Die für die Chlor-Alkali-Elektrolyse benötigten SVKs sind komplexe Verbundmaterialien mit hohen Anforderungen bezüglich elektrokatalytischer Aktivität, elektronischer Leitfähigkeit, Zugänglichkeit für flüssigen Elektrolyten und gasförmigen Sauerstoff sowie mechanischer Stabilität bei technisch relevanten Elektrodenabmessungen [Moussallem et al., 2008].

Die Sauerstoffverzehrkatode wird im Betrieb 32-prozentiger Natronlauge und reinem Sauerstoff bei 90°C ausgesetzt. Die verwendeten Werkstoffe müssen bei diesen Bedingungen chemisch und physikalisch über Jahre beständig sein. Es wurden daher silberbasierte Katalysatoren entwickelt, die in einer Polytetrafluorethylen (PTFE) – Matrix eingebettet sind. Der Zusatz von PTFE stellt die Zugänglichkeit für Flüssigkeiten und Gase ohne Durchbruch der beiden Phasen sicher, wobei das PTFE zusätzlich eine Binderfunktion übernimmt. Als Katalysatoren kommen Silber direkt oder Silberoxide, aufgebracht auf einen geeigneten Träger, in Frage.

3.3 SVK- Herstellung

Zur Herstellung der SVK wurde auf Herstellprozesse von Brennstoffzellenelektroden zurückgegriffen. Hierbei werden Katalysatoren mit PTFE-Pulvern beziehungsweise -Dispersionen gemischt und verarbeitet. Zur Herstellung der SVK kommen trockene Verfahren (Sprühen, Walzen) oder Nass-Verfahren (Sprühen, Siebdruck, Rakeln), die von einer Suspension der Vorläufer ausgehen in Frage. Diese Katalysator-PTFE-Mischungen werden in der Regel auf Metallnetze aufgetragen, die als Stromkollektoren dienen. Im Rahmen des Projektes wurden von den Partnern unterschiedliche Konzepte zur SVK-Fertigung untersucht und verglichen. Ziel der Entwicklung war es, die hohe Aktivität der Katalysatoren durch den Herstellprozess nicht zu verlieren. Weitere Anforderungen an die SVK waren:

- Niedrige Elektrolysespannung (2,0 Volt)
- Hohe mechanische Stabilität

- Reproduzierbarkeit und Skalierbarkeit der Herstellverfahren
- Gute Verarbeitbarkeit der Katalysatormischung

Im Projekt wurden sowohl Nass- als auch Trockenherstellverfahren, mit denen SVK mit guter Performance herstellbar sind, erarbeitet.

3.4 Charakterisierung, Test, Modellierung

Die zur Herstellung von SVKs benötigten Katalysatoren wurden vor der eigentlichen SVK-Herstellung auf ihre elektrokatalytische Aktivität untersucht. Dazu wurden verschiedene ex-situ Charakterisierungsmethoden, physikalische wie auch elektrochemische Untersuchungsmethoden eingesetzt. Zur Bestimmung der Zusammensetzung, Struktur und Pulvergröße des Katalysatorpulvers wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, energiedispersive Röntgenanalyse (EDX), Röntgenbeugung (XRD) und Photoelektronenspektroskopie eingesetzt.

Um die katalytische Aktivität des Katalysatormaterials, unabhängig von Einflüssen der SVK-Herstellung, zu bestimmen, wurde das Katalysatorpulver durch ein Trockensprühverfahren sehr dünn auf eine elektrochemisch inerte Graphitelektrode, die als Gasdiffusionsschicht fungiert, aufgebracht (Abb.2) und anschließend in einer Halbzelle elektrochemisch charakterisiert.

Zur Bestimmung der elektrochemischen Aktivität wurden die zyklische Voltammetrie und die elektrochemische Impedanzspektroskopie eingesetzt. Aus diesen Messungen können verschiedene elektrochemische Kenngrößen (kinetische Parameter), wie Austauschstromdichte und Tafel-Steigung, bestimmt und die aktivsten Katalysatoren, die zur Herstellung von SVKs geeignet sind, identifiziert werden.

Um die elektrochemische Aktivität der SVKs zu bestimmen, wurden ähnliche Messungen in Halbzellenversuchen zur elektrochemischen Reduktion von Sauerstoff durchgeführt. Anschließend wurden die SVKs in unterschiedlichen Laborzellen in Betrieb genommen und unter technischen Bedingungen betrieben. Die aus diesen Messungen gewonnenen Erkenntnisse fließen in die Herstellung von neuen Katalysatoren und SVKs ein.

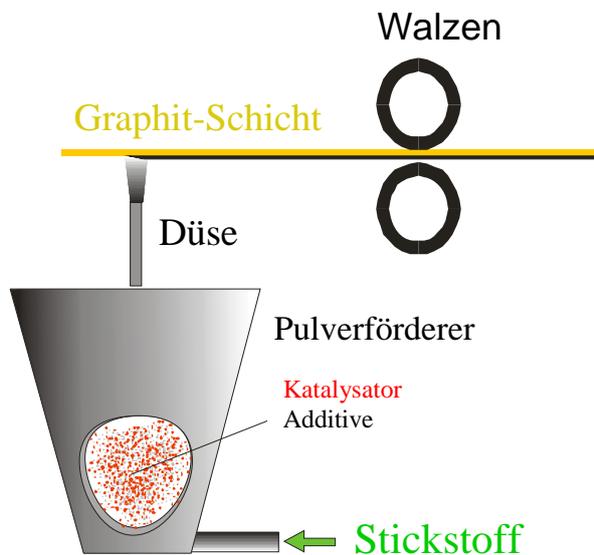


Abb. 2: Trockensprühverfahren zum Aufbringen von Katalysatorpulver auf einen Gasdiffusionslayer (Graphit-Schicht)

Eigene Darstellung

Eine weitere wesentliche Information ist neben der integralen, über die Gesamtfläche der SVK gemittelten Aktivität, die Visualisierung lokaler elektrochemischer Aktivität. Mittels der elektrochemischen Rastermikroskopie konnten die lokalen Aktivitäten für die Sauerstoffreduktion unter produktionsnahen Bedingungen abgebildet werden. Darüber hinaus gelang die Abbildung der Permeabilität der SVK für Sauerstoff bei Variation des Sauerstoffdruckes, so dass die lokale Ausbildung der Dreiphasengrenze, an der die elektrokatalytische Reaktion tatsächlich stattfindet, beobachtet werden kann.

Ein wichtiges Werkzeug für die Weiterentwicklung von Materialien und Prozessen stellt die mathematische Modellierung und Simulation dar. Die Vorgänge in der realen SVK mit ihrem unregelmäßigen Porensystem können mit Modellvorstellungen aus der Brennstoffzellentechnologie mit einer vereinfachten Geometrie abgebildet werden.

Für die Beschreibung der Vorgänge bei der SVK-Elektrolyse muss eine Vielzahl von Teilschritten berücksichtigt werden: Chemische Reaktion am Katalysator, elektronische Leitung, Diffusion von Sauerstoff und Ionen usw. Mit dem erstellten Modell und durch Simulationsrechnungen konnten Beiträge zum Verständnis der Vorgänge an der SVK und damit zur weiteren Optimierung geleistet werden.

Zur Erweiterung der Datenbasis für dieses Modell und als Grundlage zur Verbesserung der SVK-Technologie wurde das Betriebsverhalten von SVKs unter technischen Voraussetzungen charakterisiert. Dazu kamen außer kontinuierlichen Potenzialmessungen und der

Impedanzspektroskopie auch Abschaltmessungen zum Einsatz. Hierbei wird der Zellstrom innerhalb von Mikrosekunden unterbrochen. Aus dem anschließenden Verlauf des Abbaus der beobachteten Überspannungen sind detaillierte Informationen über die Funktionsweise der SVK und der Elektrolysezelle erhältlich. Insbesondere sind mit dieser Methode Rückschlüsse auf Veränderungen der SVK während längerer Betriebszeit oder nach Betriebsstörungen möglich. Die Diskussion der sowohl mittels der Impedanzspektroskopie als auch über Abschaltmessungen erhaltenen Ergebnisse bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen trägt zum besseren Verständnis der Abläufe in einer SVK bei.

3.5 Zelldesign

Zum Betrieb der SVK ist ein Elektrolyseur notwendig. Hierzu musste der Standard-Membran-Elektrolyseur soweit modifiziert werden, dass der Einbau und der Betrieb der SVK möglich war.

Verschiedene Zelldesigns zum Betrieb der SVK wurden untersucht und weiterentwickelt. Hierzu zählten das Gastaschendesign, das Percolator-Design und die Single-Gaspocket. Das bevorzugte Zelldesign ist das Percolator-Design. Hierbei

fließt die Natronlauge von oben nach unten an der SVK vorbei. Als Strömungsbremse für die Natronlauge, die den freien Fall bremsen soll, wird ein PTFE Gewebe (Percolator) eingesetzt. Die Stromversorgung der SVK erfolgt durch Verpressen mit Hilfe einer elastischen, metallischen Matte.

Im Rahmen der Entwicklungsarbeiten wurden die einzelnen Bauteile im Hinblick auf elektrochemische Stabilität, mechanische Haltbarkeit und hydraulische Erfordernisse auslegt und optimiert. Durch eine Vielzahl an Grundlagenuntersuchungen sowie Analysen aus dem laufenden Versuchsbetrieb konnte ein Zelldesign entwickelt werden, das den gestellten Anforderungen entspricht.

Da die Chlor-Herstellung eine hohe Verfügbarkeit aufweisen muss, werden Standzeiten von mehr als vier Jahren gefordert. Die entwickelte SVK-Technologie muss diesbezüglich noch getestet werden, um eine erfolgreiche Vermarktung zu ermöglichen.

3.6 Recycling

Bestandteil der SVK ist neben dem silberhaltigen Katalysator und dem Nickelnetzgewebe (Träger) PTFE. Aufgabe war es, durch Trennung von Silber / Träger / PTFE die Wertstoffe zu recyceln. Es wurde ein geeignetes Trennverfahren für Silber/PTFE und Nickelnetzgewebe entwickelt. Die Trennung von Silber und PTFE gelingt durch Auflösung des Silbers und Überführung in Silbernitrat, das bei der Katalysator-Herstellung wieder eingesetzt wird. PTFE wird thermisch behandelt und die Abbauprodukte dem PTFE-Herstellverfahren wieder zugeführt. Damit kann der Wertschöpfungskreis geschlossen werden.

3.7 Ökologische und ökonomische Bewertung

Im Zuge des anthropogenen Klimawandels sind die ökologischen Anforderungen an industrielle Prozesse gestiegen. Bei der Entwicklung einer neuen Technologie ist es daher notwendig, bereits frühzeitig auch die klimawirksamen Umweltauswirkungen zu ermitteln.

Sowohl die ökologische als auch die ökonomische Bewertung einer Technologie zur Chlorherstellung ist sehr stark vom Standort einer Anlage abhängig. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, dass herkömmliche Chlor-Alkali-Elektrolysen mehrere Produkte liefern: Chlor, Natronlauge und Wasserstoff. Eine Elektrolyse mit SVK-Technologie liefert nur noch Chlor und Natronlauge, benötigt allerdings zusätzlich Sauerstoff.

Für eine ganzheitliche Bewertung der SVK-Technologie spielt daher neben der Elektrolysespannung auch die Infrastruktur an einem Standort eine entscheidende Rolle: Es muss berücksichtigt werden, in welcher Weise Wasserstoff am Standort bisher genutzt wurde und ob eine Sauerstoffversorgung gewährleistet werden kann. Aus diesem Grund wurde im Rahmen des Verbundprojektes ein Softwarewerkzeug zur ganzheitlichen und standortspezifischen Bewertung von Technologien zur Chlorherstellung geschaffen.

Mit Hilfe des Softwarewerkzeuges können beliebige Standorte zur Chlorherstellung abgebildet werden. Neben den herkömmlichen Verfahren (Membran-, Diaphragma- und Amalgamelektrolyse) wird auch

die SVK-Technologie dargestellt. Querschnittstechnologien wie eine Luftzerlegung zur Sauerstoffbereitstellung, ein Dampfreformer zur Wasserstofferzeugung oder eine Eindampfung der Natronlauge können beliebig in der wirtschaftlichen und ökologischen Betrachtung berücksichtigt werden. Außerdem können standortspezifische Parameter wie Energie- und Rohstoffpreise sowie Eigenstromerzeugung bei Bedarf angepasst werden. Der Benutzer kann dann verschiedene Varianten der Chlorherstellung für die Szenarien „Neubau“ und „Umrüstung“ an einem Standort simulieren.

Als Ergebnisse der ökologischen Betrachtung werden die gesamten durch die Chlorherstellung verursachten CO₂-Emissionen ermittelt. Zusätzlich werden CO₂-Emissionen berechnet, die am Standort zum Beispiel durch ein Kraftwerk zur Stromerzeugung oder einen Dampfreformer anfallen. Die wirtschaftliche Analyse liefert die Energie- und sonstigen anfallenden Kosten der verschiedenen Varianten. Darauf aufbauend können Amortisationszeiten verschiedener Optionen berechnet und miteinander verglichen werden. Die Ergebnisse können auf Ihre Sensitivität bezüglich verschiedener Parameter, wie zum Beispiel dem Strompreis, untersucht werden.

Bereits während der Projektlaufzeit wurden erste Szenario-Analysen mit Hilfe des Softwarewerkzeuges durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen die ökologischen und ökonomischen Vorteile der SVK-Technologie. Selbst wenn eine moderne Membranelektrolyse auf SVK-Technologie umgerüstet wird und gleichzeitig ein Dampfreformer den nicht mehr zur Verfügung stehenden Wasserstoff erzeugen muss, ergibt sich eine Reduktion der CO₂-Emissionen um circa 15 Prozent. Wenn ältere Anlagen umgerüstet werden oder der Wasserstoff nicht stofflich ersetzt werden muss, liegen die Einsparungen deutlich höher.

Die wirtschaftliche Betrachtung ist sehr stark abhängig von den angesetzten Energiepreisen und Investitionssummen.

4. Zusammenfassung

Durch Bündelung des in Deutschland vorhandenen Know-hows war es möglich, die SVK-Technologie soweit zu optimieren, dass eine Zellspannung von 2,0 Volt in einem technischen Elektrolyseur erreicht werden konnte.

Die SVK-Technologie stellt ökologisch damit eine Zukunftstechnologie dar, die - zusätzlich unterstützt durch die ökonomischen Vorteile - in die Chlor-Produktion ihren Einzug halten wird.

Literatur

Moussallem, Imad; Jörissen, Jakob; Kunz, Ulrich; Pinnow, Stefan; Turek, Thomas, 2008, Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects, Journal of Applied Electrochemistry 38 (2008) 1177-1194