

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Dr. A. Cominelli - Industrie De Nora

Convegno CNR/AIRI: Il ruolo della chimica nei temi tecnologici dell'energia

21 giugno 2011, Aula Convegni del CNR, Roma (Piazzale Aldo Moro 7)



World Leader in Electrochemical Technology

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Attualmente la produzione industriale di cloro è ottenuta in buona parte per elettrolisi di NaCl (e in parte HCl) con elettrolizzatori a membrana.

I processi di elettrolisi sono "energy intensive": il trend di crescita del costo dell'energia e i piani per la riduzione della CO₂ richiedono miglioramenti tecnologici.

Una riduzione significativa del consumo energetico può essere ottenuta con l'introduzione di elettrodi depolarizzati a diffusione di gas (GDE) al posto dei catodi convenzionali a generazione di idrogeno.

L'applicazione dei GDE nell'industria cloro-soda è già commerciale con la tecnologia HCl-ODC: un impianto da 215,000 t/a di cloro è operativo presso Bayer China Caojing e altri sono in costruzione.

L'applicazione negli elettrolizzatori NaCl-GDE è in corso di sviluppo, con risultati promettenti.

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Ⓝ Processi di elettrolisi industriale a ridotto consumo energetico:

- NaCl-GDE
- HCl-ODC
- Salt splitting

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Ⓝ Processi di elettrolisi industriale a ridotto consumo energetico:

➤ **NaCl-GDE**

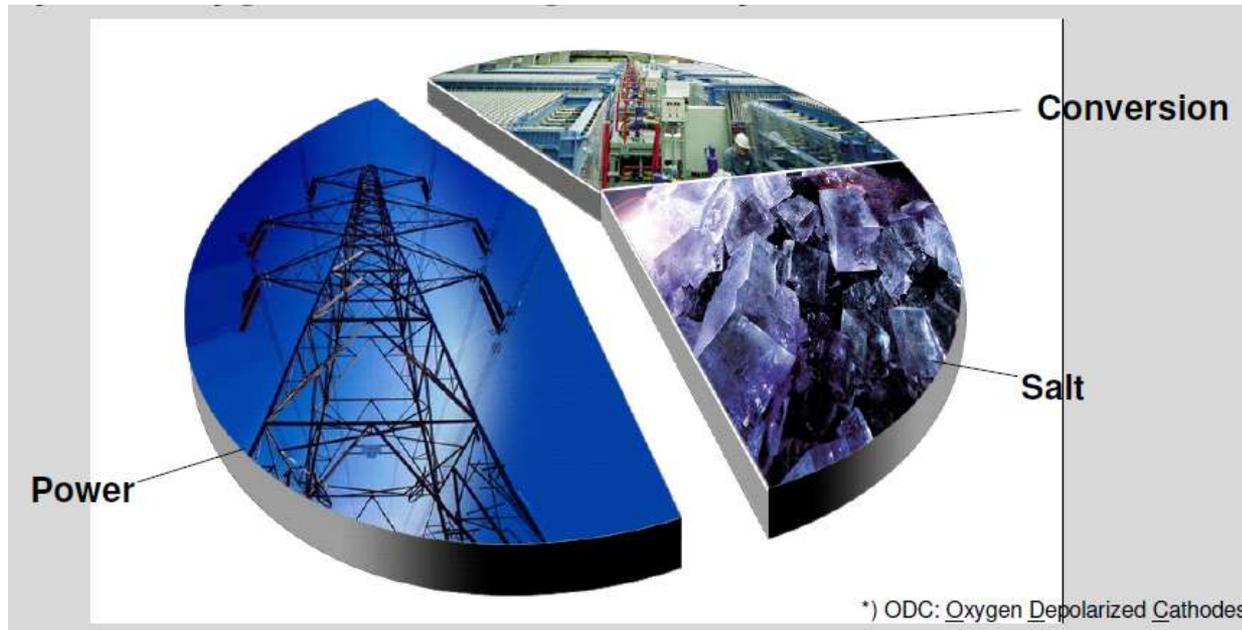
➤ HCl-ODC

➤ Salt splitting

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Elettrolisi cloro-soda

Perché utilizzare elettrodi ODC (*)?

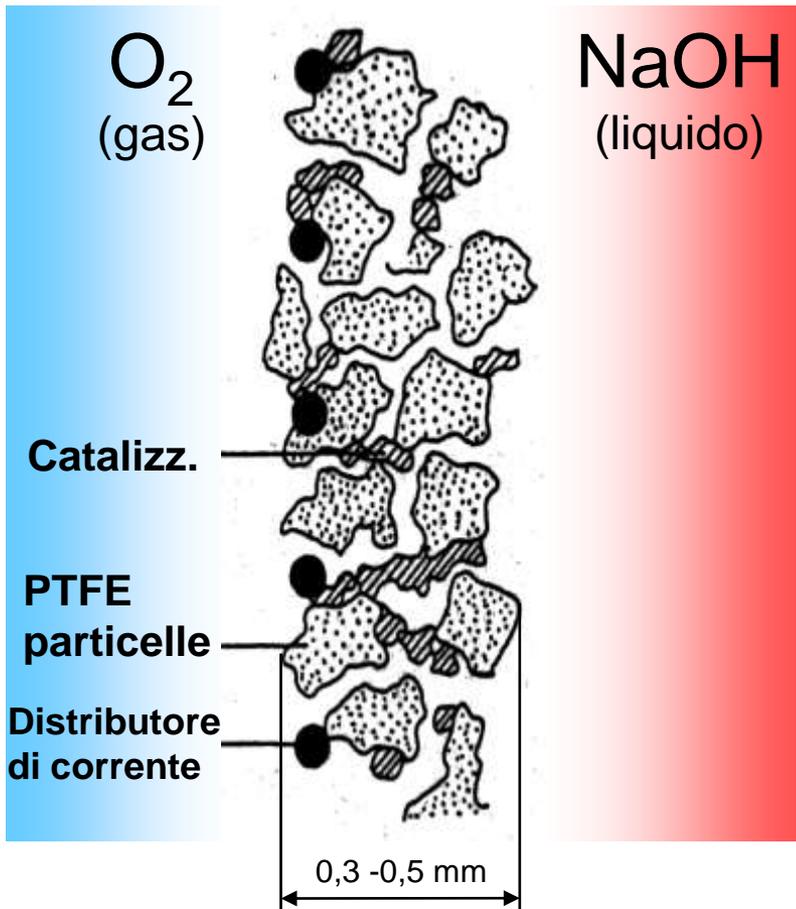


L'energia elettrica rappresenta circa il 50% dei costi e l'85% del contributo energetico necessari per la produzione del cloro. La tecnologia con catodo a consumo di ossigeno impatta in maniera drammatica questa componente

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Principio di funzionamento del GDE

Struttura GDE



Modo di operazione:

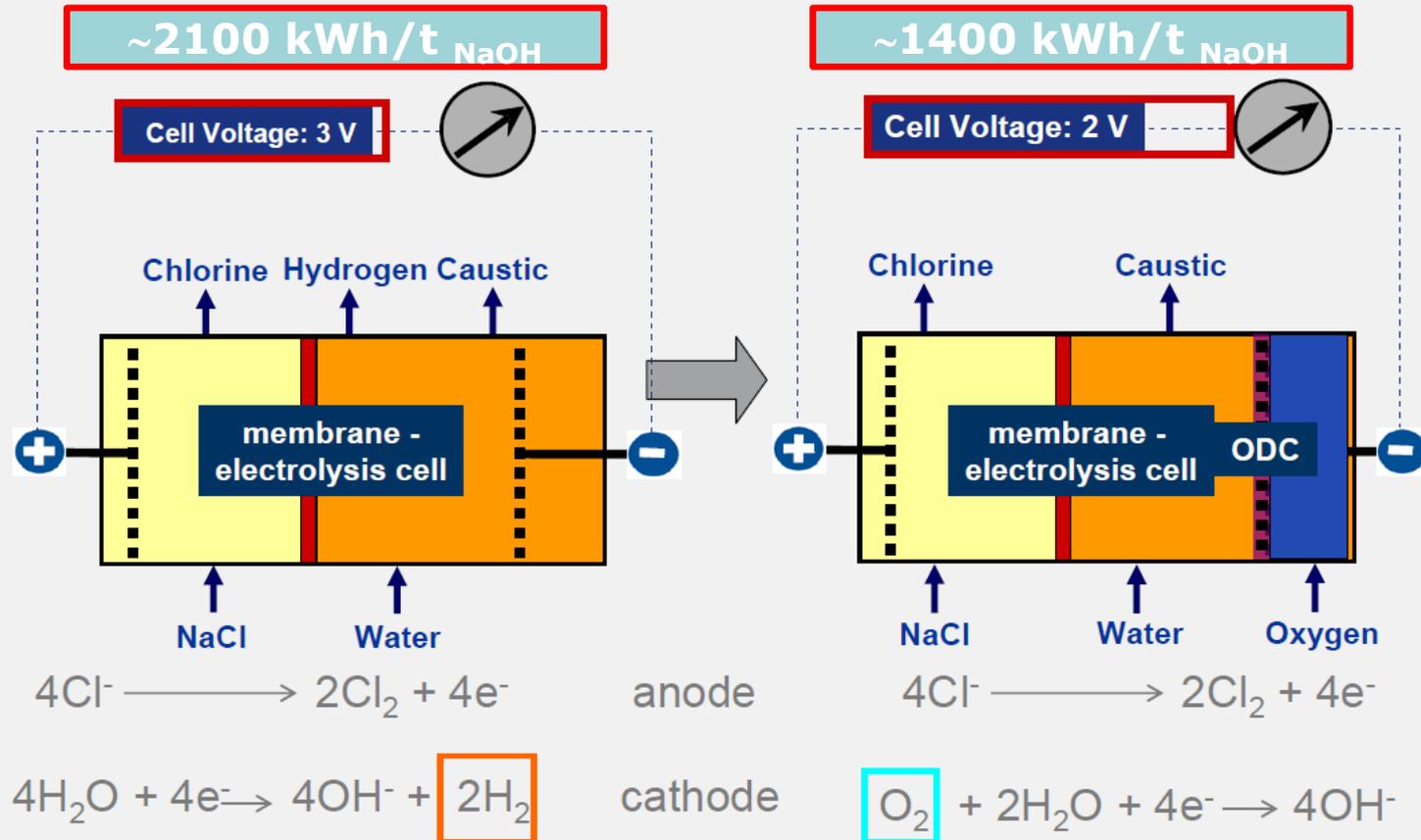
Il GDE integra un distributore di corrente e una struttura porosa che consente la reazione trifase

1. O_2 gas penetra nei pori della struttura
2. O_2 si scioglie nell'elettrolita ($NaOH$) e diffonde verso la superficie del catalizzatore
3. O_2 viene ridotto (la reazione avviene sul catalizzatore)
4. I prodotti di reazione si allontanano in fase liquida

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

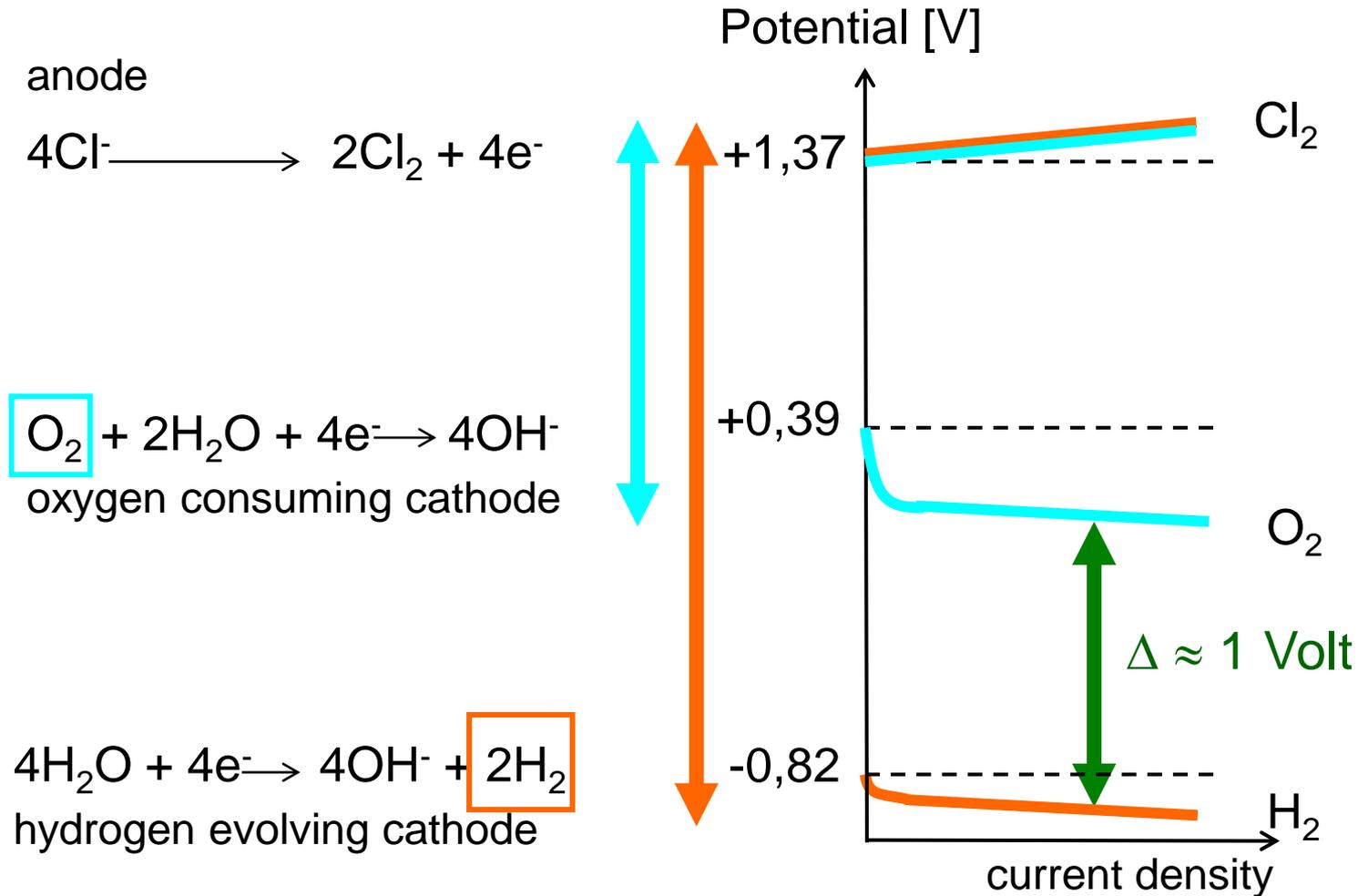
Confronto con l'elettrolisi tradizionale

Oxygen-Depolarized-Cathode Technology for Chlor-Alkali Production
Cuts Electrical Energy Consumption by 30%



Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Potenziali elettrodi



Potenziale impatto energetico derivante dalla conversione a Catodo ODC delle tecnologie di produzione Cloro/Alcali esistenti

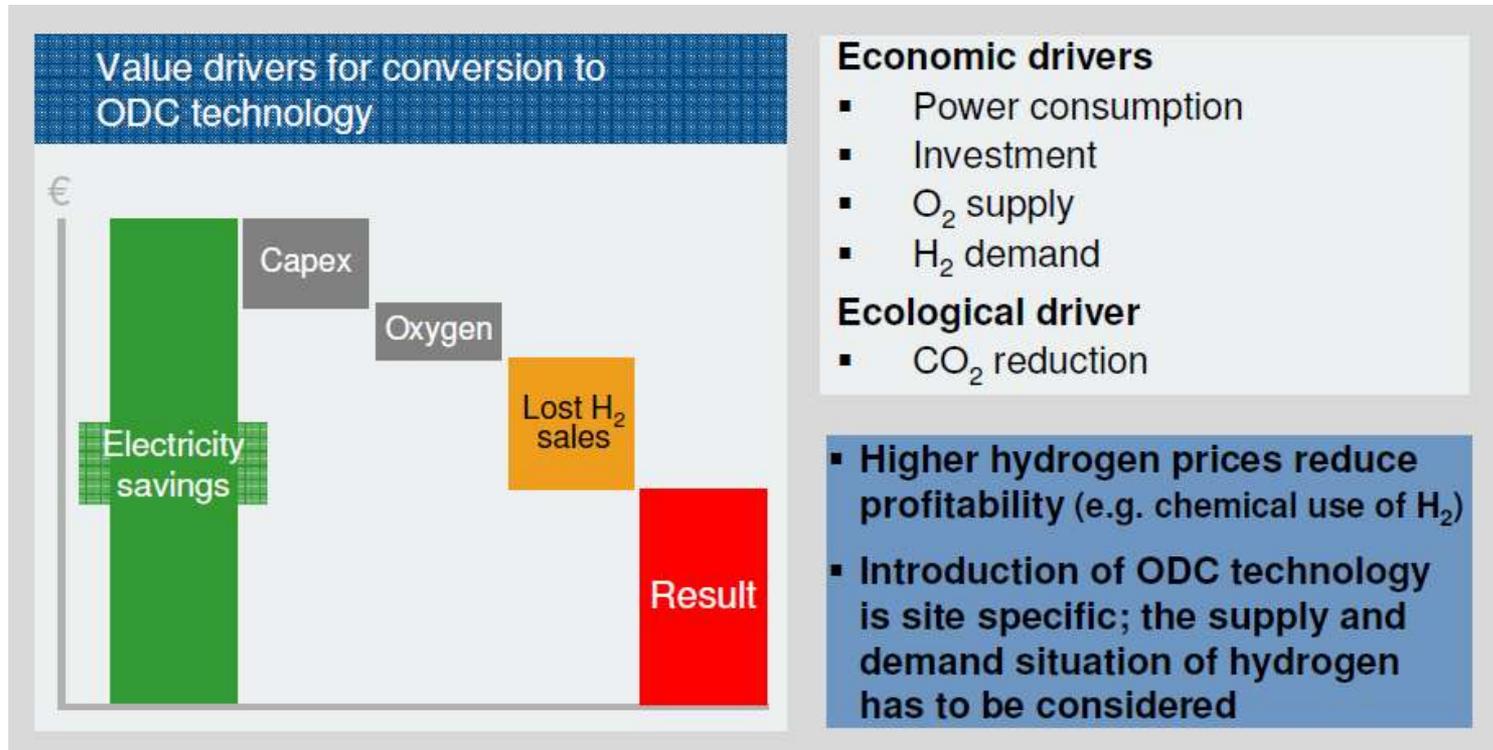
- Il risparmio energetico derivante dalla conversione a Catodo ODC impatta la componente energetica più nobile e critica: l'energia elettrica

Produzione Mondiale Annuale di Soda Caustica	70 milioni t/anno
Consumo medio di energia elettrica usando tecnologie tradizionali	2.2 MWh/t_{NaOH}
Consumo di energia elettrica in caso di adozione della tecnologia ODC	1.4 MWh/t_{NaOH}
Potenziale risparmio energetico a livello globale in caso di conversione a ODC	56 TWh/anno

- Stimando la produzione mondiale annua da energie rinnovabili in 3,500 TWh/anno (su 20,000 TWh/anno totali), il potenziale risparmio da adozione ODC nel Cloro/Alcali ne rappresenta una frazione non indifferente: 1.6%
- I Paesi in via di sviluppo (BRIC, Asia) sono i più grandi produttori di Soda, quindi sensibili a questa innovazione

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Il risparmio di energia è in parte consumato da ammortamento dell'investimento, costo dell'ossigeno e valore perso dalla mancata produzione idrogeno (variabile caso per caso)

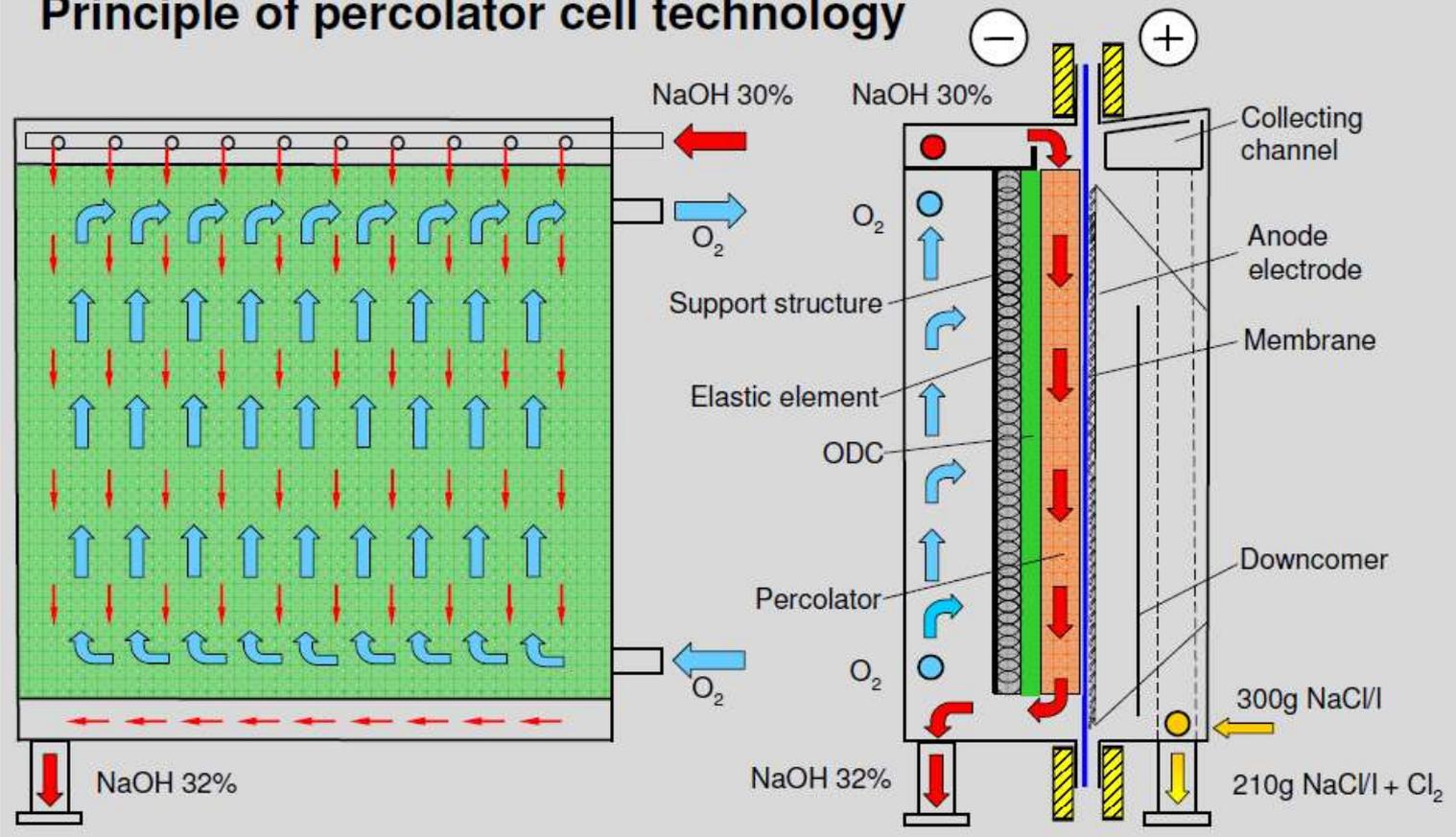


Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

La configurazione di cella ritenuta più adatta da Uhdenora è quella cosiddetta a Percolatore

Oxygen-consuming electrolysis NaCl-ODC

Principle of percolator cell technology



Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

L'applicazione della tecnologia ODC in celle a Percolatore è in fase avanzata di sviluppo

Start-Up of 1st NaCl-ODC Industrial Scale Electrolyzer in Q2-2011

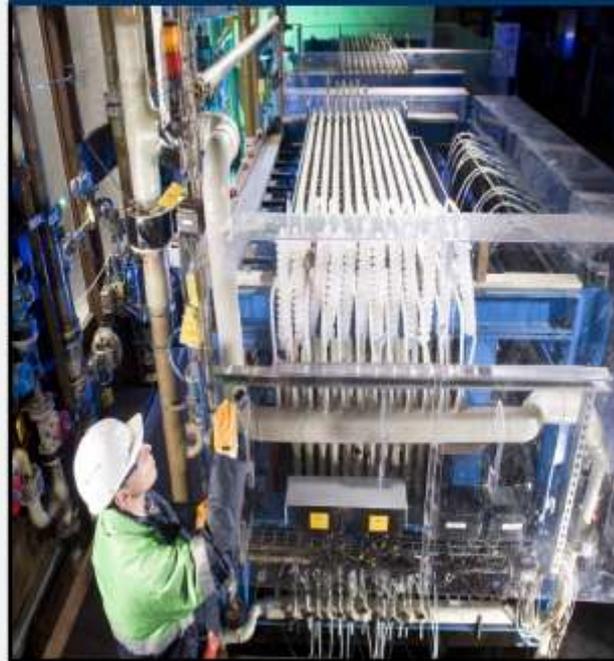
NaCl-ODC Track Record

- ODC (Bayer Material Science) combined with Uhde BM2.7 design
- Pilot test electrolyzer at BMS, Leverkusen
time online: > 24 months
- Current density: 4-5 kA/m²
- Total elect. power consumption reduction by 25%

NaCl-ODC Next Steps

- 1st demo electrolyzer with 20,000 mtpy Cl₂ for BMS, Uerdingen
- Start-Up in Q2-2011

ODC Pilot Electrolyzer, Leverkusen



Bayer Material Science

Uhde



ThyssenKrupp

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Ⓝ Processi di elettrolisi industriale a ridotto consumo energetico:

➤ NaCl-GDE

➤ **HCl-ODC**

➤ Salt splitting

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Perché recuperare Cloro dall'HCL?

Il Cl_2 è un agente ossidante per diversi processi organici industriali.

Alcuni di essi:

- VCM,
- MDI, TDI,
- Chlorinated Ethanes and Methanes,
- Epichlorhydrin and Allylics,
- Fluorocarbons,
- TiO_2 ,
- other organics,



rilasciano acido cloridrico (HCl) come sottoprodotto.

Questo non sempre ha un utilizzo diretto, e può essere difficile da smaltire.

Una via soddisfacente è recuperare Cl_2 dall'HCl e riciclarlo.

La tecnologia di elettrolisi HCl-ODC è un processo elegante e a basso consumo energetico per realizzare il riciclo.

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Elettrolisi HCl tradizionale

La via classica di elettrolisi di HCl in soluzione acquosa e un processo a diaframma.

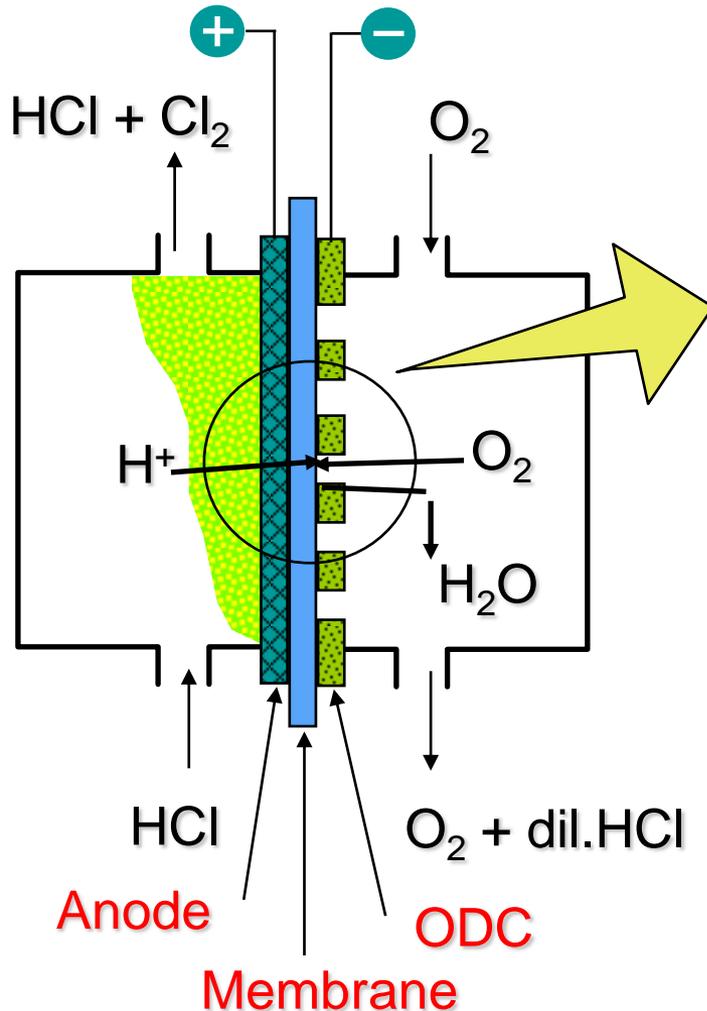
Gli elementi della cella sono composti da elettrodi di grafite separati da diaframmi di PVC oppure PVC/PVDF.

I catodi producono idrogeno.

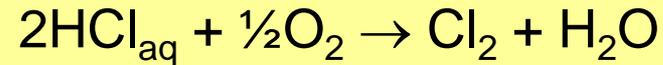
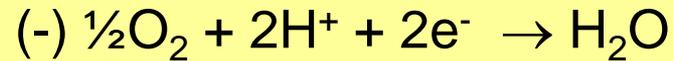
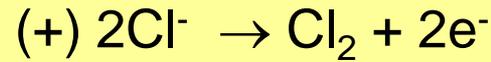


Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Principio del processo HCl-ODC



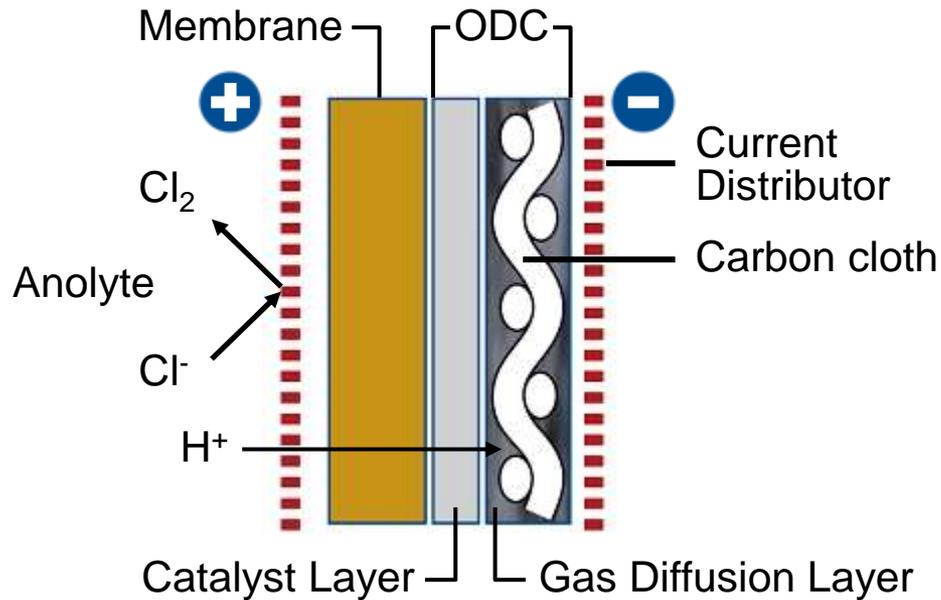
- Reactions :



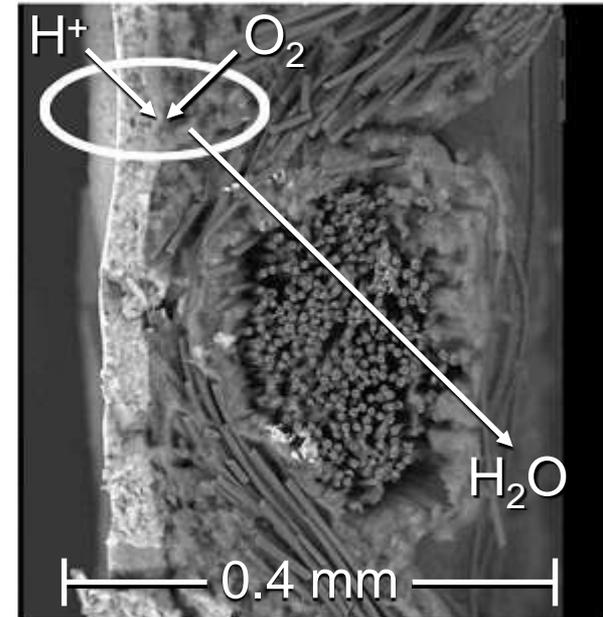
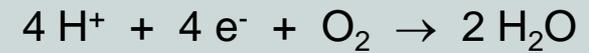
- Power consumption:
1000-1100 kWh/tCl₂
- High quality of chlorine

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Funzionamento dell'ODC



Oxygen Depolarized Cathode

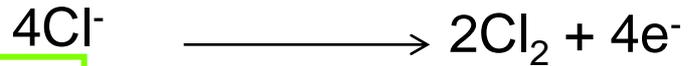


Catalizzatore RhS/C, specifico per questa applicazione (De Nora patented)

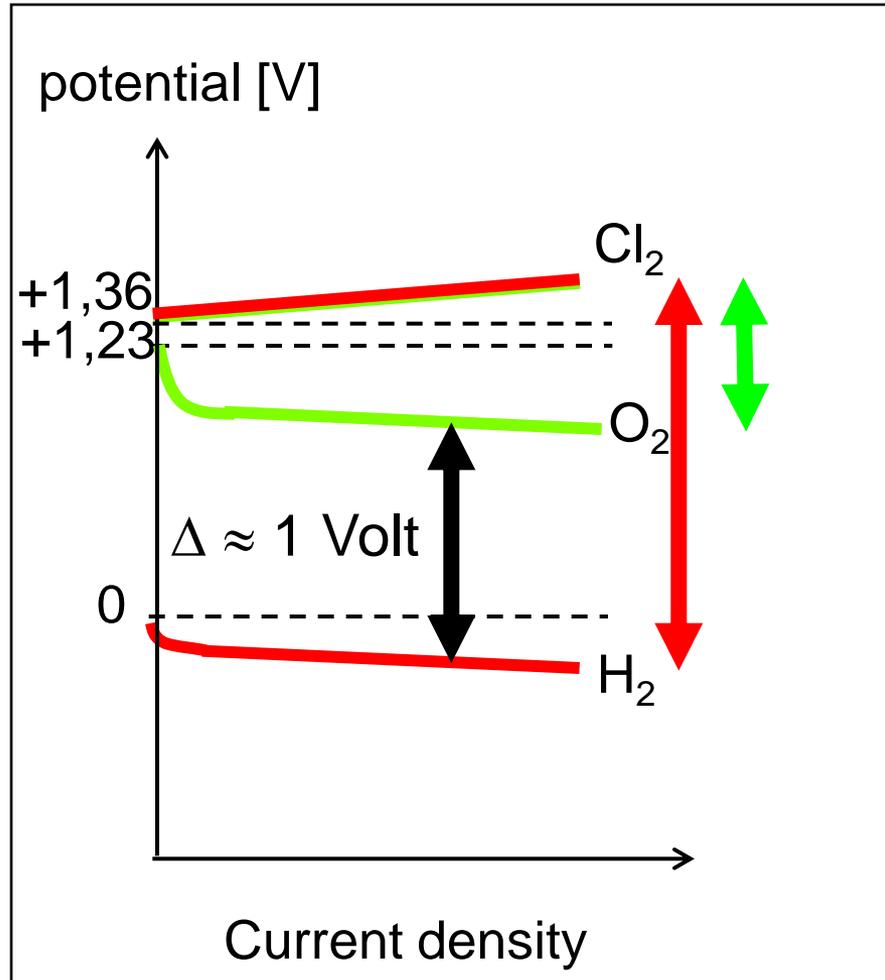
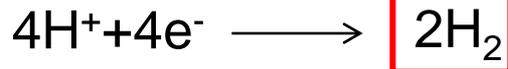
Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Potenziali elettrodi

anode:

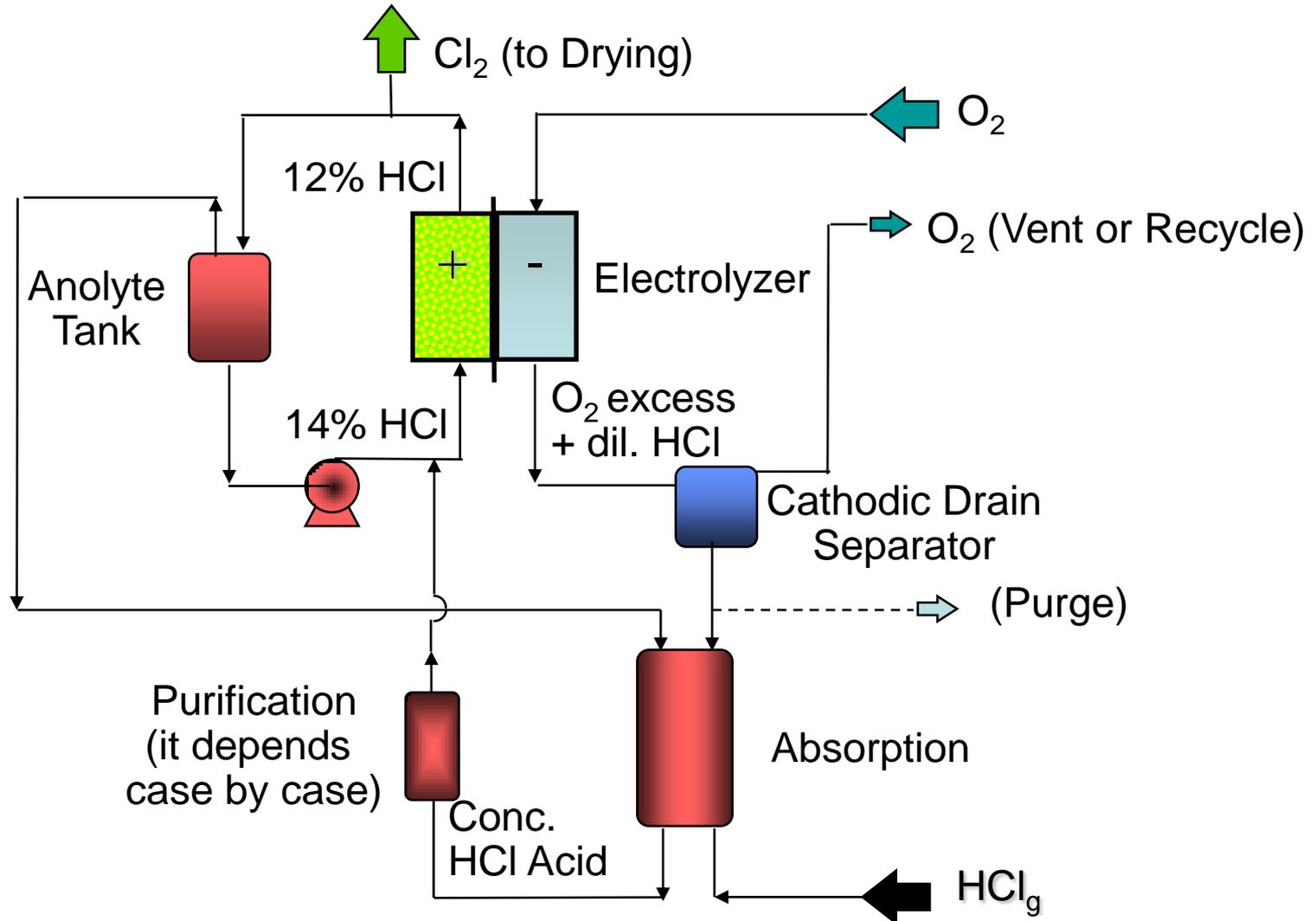


cathode:



Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

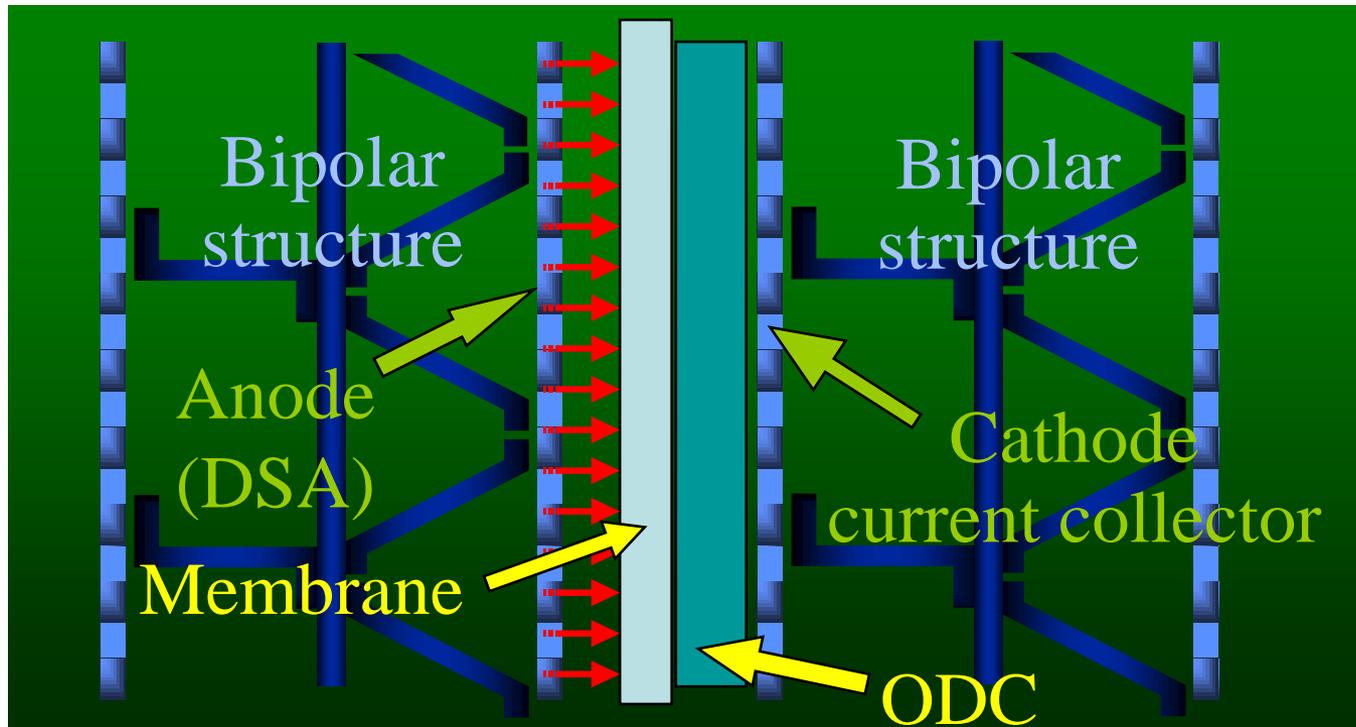
Schema di processo semplificato



Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Struttura di cella

- elementi bipolari in configurazione tipo filtro pressa
- **l'assenza di evoluzione idrogeno consente l'utilizzo di leghe di titanio anche al catodo** - costruzione completamente metallica (no grafite)
- separatore: membrana a scambio ionico. Viene pressata contro l'ODC da un differenziale di pressione, e a sua volta spinge l'ODC verso il portacorrente catodico per ottenere un buon contatto elettrico



Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

- **ODC**
- **Struttura di cella metallica**



**La combinazione dei due concetti
rappresenta il cuore della nuova
tecnologia**

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Stato della tecnologia HCl-ODC

- ✓ Elettrolizzatore metallico per robustezza e durata. Elevata affidabilità.
- ✓ Catodo depolarizzato ad ossigeno con bassi consumi energetici, circa 1060 kWh/tCl₂ (a 5 kA/m²)
- ✓ Elevata qualità del cloro prodotto (99.8-99.9%)
- ✓ Facile da avviare e condurre (flessibilità operativa)
- ✓ Industrialmente qualificato

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

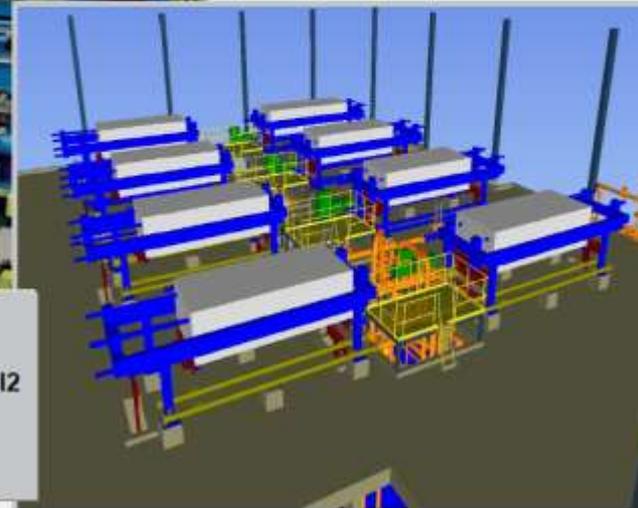
Applicazione industriale

Chlorine Recycle via HCl-ODC Electrolysis is Proven Technology



Customer: Bayer Material Science
Location: Caoying, China
Capacity: 215,000 t/year of Cl₂
Process: ODC Technology
Licence: Uhdenora/Bayer
Commissioning: 2008

Customer: Yantai Juli
Location: Laiyang, China
Capacity: 100,000 t/year of Cl₂
Process: ODC Technology
Licence: Uhdenora/Bayer
Commissioning: 2011



Uhde



Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

Ⓝ Processi di elettrolisi industriale a ridotto consumo energetico:

➤ NaCl-GDE

➤ HCl-ODC

➤ **Salt splitting**

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

- ④ L'applicazione degli elettrodi a diffusione gas (GDE) ha grande potenziale anche in altri processi industriali
- ④ Particolare interesse ricoprono gli Anodi Depolarizzati ad Idrogeno per una pluralità di processi dove l'anodo ha funzione di sola creazione di un campo elettrico, nello specifico la sostituzione di elettrodi ad evoluzione ossigeno con GDE a ossidazione di idrogeno
 - *"Splitting" di Sali ad ottenere l'acido e la base di origine*
 - *Idrometallurgia primaria*
 - *Processi di elettrolitica*
- ④ Per queste specifiche applicazioni De Nora sta investendo in Ricerca e Sviluppo. Il risparmio energetico (sempre a livello di energia elettrica) si pone tra il 30% e il 50% rispetto allo stato dell'arte

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

 Industrie De Nora
centri di eccellenza per
sviluppo e produzione dei GDE

Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

1) Centro tecnologico e di produzione industriale di ODC presso De Nora Deutschland



Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

2) Produzione industriale di elementi di elettrolizzatori presso DND Rodenbach: coating elettrodi e assemblaggio meccanico.



Tecnologie basate su elettrodi depolarizzati a diffusione di gas per la riduzione del consumo energetico nei processi di elettrolisi industriale

3) Catalisi e GDE laboratory Milano

- **Preperazione di catalizzatori e di GDE (for lab and pilot size)**

- Tubular furnaces
- Ball Mill
- Silverson (various sizes) dispersor
- Ultrasonic baths
- Calander
- Press
- Air Circulating Semi-Industrial Oven

- **Analisi e caratterizzazioni**

- X-Ray Diffractometer
- Contact Angle meter
- Scanning Electron Microscope / Energy Dispersive X-Rays Analyzer (SEM EDX)
- X-Ray Fluorescence
- Capillary Flow Porometer
- Bubbling point (permeability)
- Viscometer
- Rotating Disk Electrode
- Rotating Ring Disk Electrode
- Potentiostat / Galvanostat
- Semi element depolarized

