

Chlor-Alkali-Elektrolyse

Von den Grundlagen bis zum aktuellen Stand der Technik

Themenwochen: *Technische Produkte*, Versuch: –



AGP Begleitvorlesung, 02.11.2016, Caroline Röhr

Einleitung

Vorbehandlungen der Sole

① Diaphragma-Verfahren

② Amalgam-Verfahren

③ Membran-Verfahren

Vergleich der Verfahren

Eigenschaften, Produktionszahlen und Verwendung der Produkte

Literatur

Einleitung

Vorbehandlungen der Sole

① Diaphragma-Verfahren

② Amalgam-Verfahren

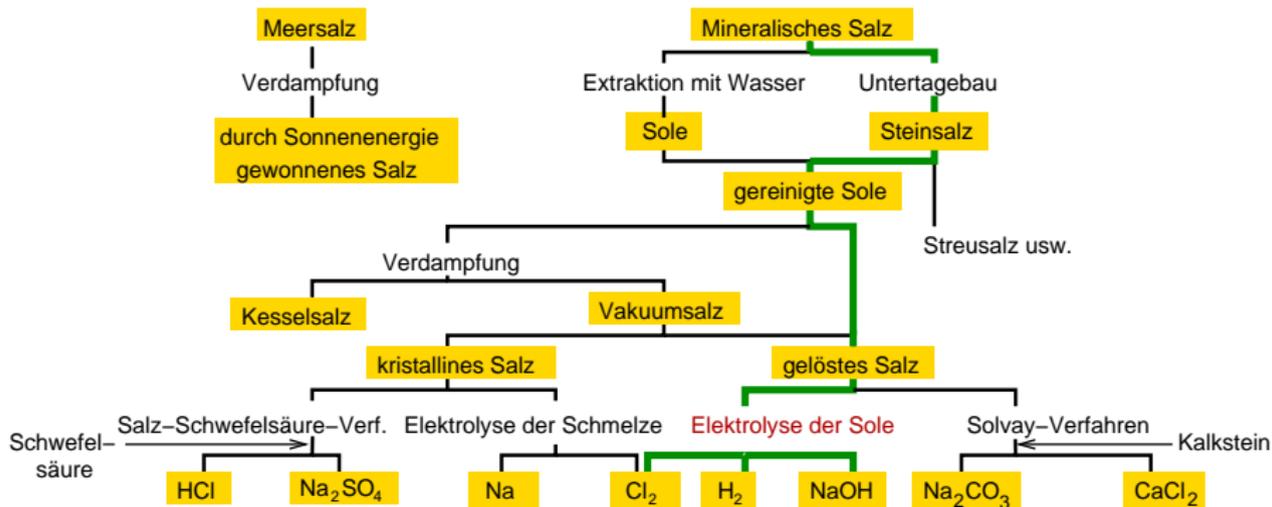
③ Membran-Verfahren

Vergleich der Verfahren

Eigenschaften, Produktionszahlen und Verwendung der Produkte

Literatur

NaCl und Folgeprodukte



Koppelprodukte: $1 \text{ t Cl}_2 = 1.13 \text{ t NaOH} = 315 \text{ m}^3 \text{ H}_2$

Entwicklung der NaOH-Produktion

<1890: Kaustifizierung von Soda (NaOH = 'caustic soda')



>1890: Diaphragma- und Amalgamverfahren

1950: $5.0 \cdot 10^6$ t/a (Welt)

>1970: Alternative: Membran-Verfahren

1975: $25.2 \cdot 10^6$ t/a (Welt)

1995: $45 \cdot 10^6$ t/a

2013: $63 \cdot 10^6$ t/a

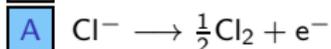
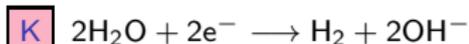
- ▶ USA und China je ca. 30 % des Gesamtmarktes

Prinzip der Chloralkali-Elektrolyse

- ▶ Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung
- ▶ Gesamtreaktion



- ▶ Teilreaktionen:



- ▶ Trennung von Anionen- und Kationenraum erforderlich da:

1. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = \text{Chlorknallgas (!)}$
2. $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \underbrace{\text{OCl}^-}_{\text{Hypochlorit}} + \text{H}_2\text{O}$ (Disproportionierung)

damit verbunden weitere Nebenreaktionen:

- ▶ elektrochemische Chlorat-Bildung, $\boxed{\text{A}} \quad \text{ClO}^- + 4\text{OH}^- \longrightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$
- ▶ chemische Chlorat-Bildung: $3\text{ClO}^- \longrightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^-$

Elektrochemie (PC)

- ▶ **Gesamtreaktion:** $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$; $\Delta H = 217.9 \text{ kJ/mol}$
- ▶ **Redoxpotentiale**
 - A** $\text{Cl}^- \longrightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e}^-$: $E^\ominus = +1.358 \text{ V}$; real: $E = +1.248 \text{ V}$
 - A** $2\text{OH}^- \longrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$: $E^\ominus = +0.4 \text{ V}$; real: $E = +1.3 \text{ V}$
 - K** $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$: $E^\ominus = 0 \text{ V}$; real: $E = -1.02 \text{ V}$ (pH groß!)
 - K** $\text{Na}^+ + \text{e}^- + x\text{Hg} \longrightarrow \text{NaHg}_x$: $E^\ominus = -1.9 \text{ V}$; real: $E = -1.85 \text{ V}$
- ▶ **Überspannungen** (η , bis zu 1 V) und reale Potentiale, abhängig vom
 - ▶ NaCl-Konzentration, pH-Wert
 - ▶ Fremdionen (Übergangsmetalle W, Mo, Fe, V usw.)
 - ▶ Temperatur
 - ▶ Stromdichten
 - ▶ Elektrodenmaterial
- ▶ **Elektrodenmaterialien**
 - A** hohe Überspannung für O_2 -Bildung an Graphit (früher) oder Edelmetallbeschichtete Ti-Bleche (heute für alle Verfahren)
 - K** Hg (Amalgamverfahren: H_2 -Bildung unterdrückt); Membranverfahren: Ni
- ▶ **minimale Potentiale** ϵ (real ca. + 1 V)
 - ▶ Diaphragma-Verfahren: $\epsilon = 2.27 \text{ V}$
 - ▶ Amalgam-Verfahren: $\epsilon = 3.1 \text{ V}$

Verfahren (Übersicht)

1. **Diaphragma-Verfahren** (Griesheim-Zelle)
 - ▶ ältestes Verfahren, seit 1885 im Einsatz
 - ▶ letzte zugelassene Anwendung von Chrysotil-Asbest
 - ▶ keine Neuanlagen
2. **Amalgam-Verfahren** (Castner-Kellner-Verfahren)
 - ▶ seit 1892 im Einsatz
 - ▶ Bedeutung heute ebenfalls fallend, keine Neuanlagen
 - ▶ USA: < 10 %; Europa: ca. 40 % (2003)
 - ▶ in Japan seit 1987 verboten
3. **Membran-Verfahren**
 - ▶ seit 1970
 - ▶ heute für alle Neuanlagen verwendet

Produktion nach Verfahren (Europa)

1996: Amalgam: 64 %; Membran: 11 %; 24 % Diaphragma

2000: Amalgam: 54 %; Membran: 21 %; 23 % Diaphragma

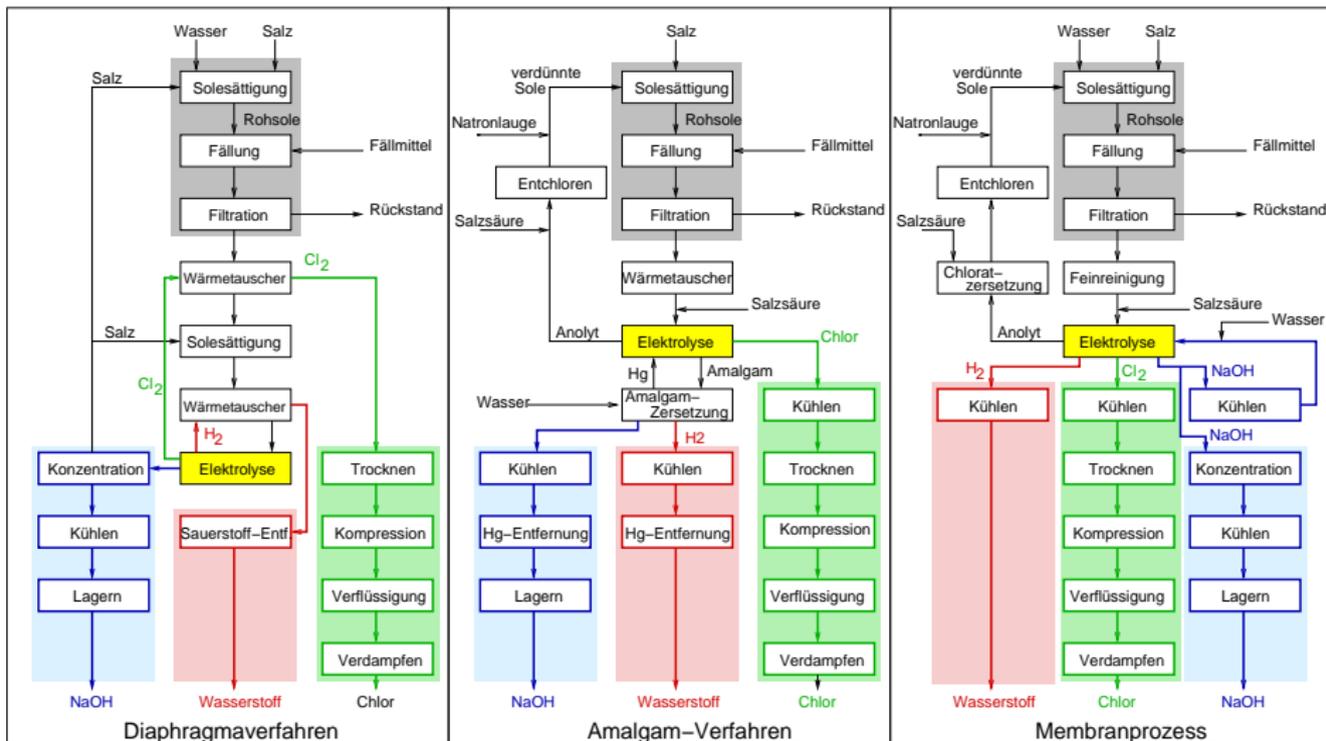
2006: Amalgam: ca. 43 %

2011: Amalgam: 32 %; Membran: 51.5 %; 14 % Diaphragma

2017: Auslaufen des Amalgam-Prozesses in Europa geplant

2020: Ziel: weltweite Einstellung aller Amalgam-Prozesse

Gegenüberstellung der Verfahrensschritte



Einleitung

Vorbehandlungen der Sole

① Diaphragma-Verfahren

② Amalgam-Verfahren

③ Membran-Verfahren

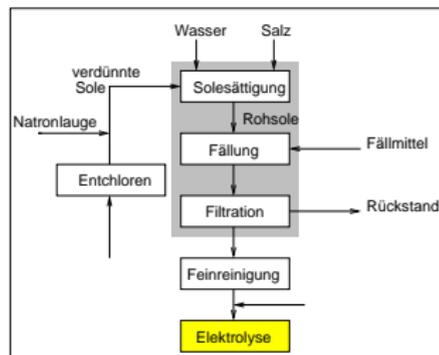
Vergleich der Verfahren

Eigenschaften, Produktionszahlen und Verwendung der Produkte

Literatur

Gewinnung und Vorbehandlung der Sole

- ▶ **Sole:** gesättigt: 320 g NaCl/l
- ▶ meist aus festem Steinsalz hergestellt, wg. Nachkonzentration im Kreisprozeß
- ▶ **Vorreinigung der Sole:** Entfernung von
 - ▶ Ca, Mg, usw. (Krustenbildner: unlösliche Hydroxid-Niederschläge)
 - ▶ Ti, Fe, W ('Herdbildner': Veränderungen der Elektroden-Überspannungen)
- ▶ Fällungen mit NaOH, Na₂CO₃
- ▶ Sulfat als BaSO₄ oder Gips
- ▶ Klären und Filtrieren (Sandfilter)
- ▶ **Feinreinigung** über Ionenaustauscher (nur Membranverfahren)
- ▶ ggf. **Vorwärmung** der Sole (z.B. mit H₂/Cl₂-Gas aus Elektrolyse)



Reinigungsschritte vor der Elektrolyse

Einleitung

Vorbehandlungen der Sole

1 Diaphragma-Verfahren

2 Amalgam-Verfahren

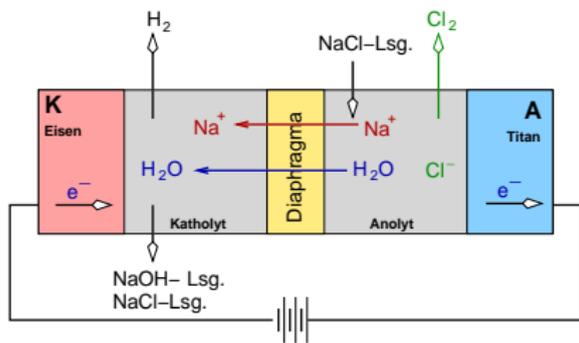
3 Membran-Verfahren

Vergleich der Verfahren

Eigenschaften, Produktionszahlen und Verwendung der Produkte

Literatur

1 Diaphragma-Verfahren: Prinzip



- ▶ Diaphragma aus Weiss-Asbest:
Na⁺- und H₂O-durchlässig
- ▶ **A** früher Graphit, heute Ti-Blech
(O₂-Abscheidung gehemmt)
- ▶ **K** Eisen oder Stahl
- ▶ Katholyt: 190 g/l NaCl und 130 g/l NaOH
- ▶ T = 90 °C; U = 3.5 - 4.2 V

Betrieb

- ▶ Salzlösung in Anodenraum
- ▶ Verarmung an Cl⁻ durch Anoden-Reaktion
- ▶ Dünnschicht strömt durch Diaphragma in Kathodenraum
- ▶ Vermischung mit gebildeter NaOH
- ▶ Rückvermischung der NaOH zur Anode durch Strömung vermeiden (Chloratbildung, Sauerstoffabscheidung)
- ▶ Elektrolyse nur bis zu geringen NaOH-Konzentrationen möglich

1 Diaphragma-Verfahren: Elektrolysezelle

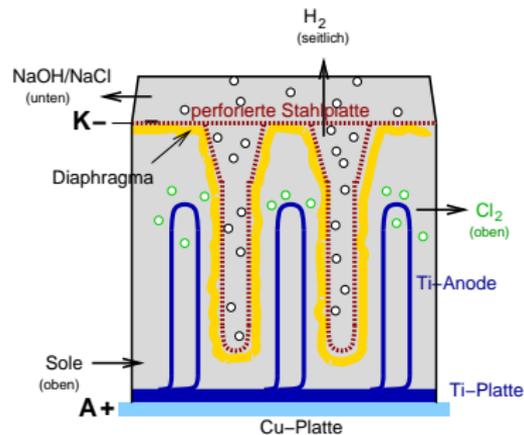
▶ Elektrolysezelle

- ▶ Titan/Stahl-Elektroden
- ▶ Elektrodenabstände: 20 mm
- ▶ verschiedene Bauarten
- ▶ typische Stromdichte: 2.5 kA/m^2
(schlechte Raum-Zeit-Ausbeute)

▶ Asbest-Diaphragma

- ▶ Asbestpapier oder Asbestfasern, auf perforiertes Kathodenmaterial (Fe) aufgesaugt
- ▶ geringer elektrischer Widerstand
- ▶ säure- und alkalibeständig
- ▶ auch für Cl^- und OH^- durchlässig

- ▶ auch Asbest-freie Ersatzstoffe



Aufsicht auf eine monopolare Hooker S-Zelle

1 Diaphragma-Verfahren (Forts.)

▶ Rohprodukte der Elektrolyse

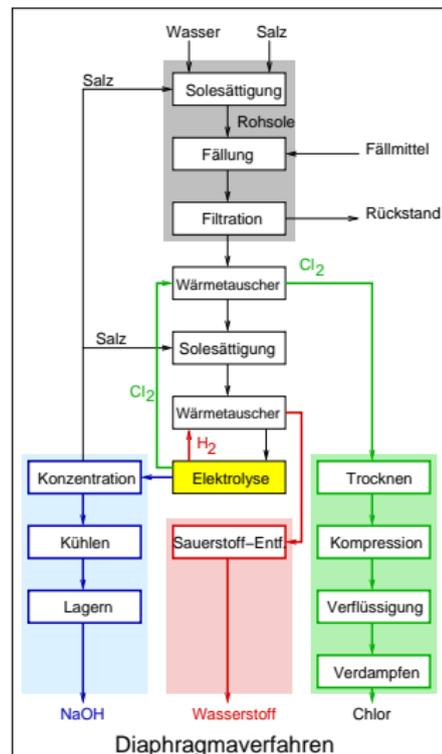
- ▶ NaOH: 130-150 g/l (ca. 15 %-ig)
- ▶ NaCl: 160-210 g/l
- ▶ NaClO₃: 0.05-0.25 g/l

▶ nachgeschaltete Eindampfprozesse

- ▶ hoher NaCl-Gehalt
- ▶ Eindampfen \mapsto zuerst NaCl-Abscheidung (schlechte Löslichkeit von NaCl in NaOH, z.B. 50 %-Lauge nur 2 %-NaCl)
- ▶ NaCl abzentrifugieren und einspeisen (Salzkreislauf)

▶ zusammenfassend:

- ⊖ Cl₂ ist O₂-haltig
- ⊖ NaOH verdünnt
- ⊖ NaCl-Verunreinigung hoch
- ⊖ Asbest als Diaphragma
- ⊖ hoher Energieverbrauch ca. 3 200 kWh/t NaOH



Einleitung

Vorbehandlungen der Sole

① Diaphragma-Verfahren

② Amalgam-Verfahren

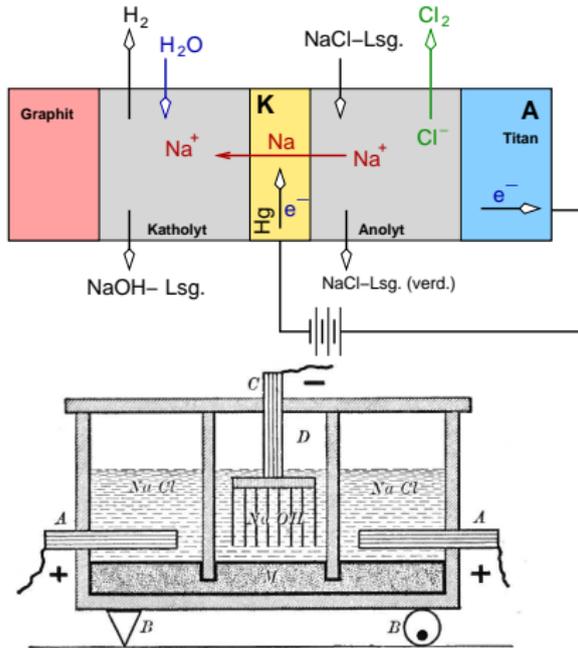
③ Membran-Verfahren

Vergleich der Verfahren

Eigenschaften, Produktionszahlen und Verwendung der Produkte

Literatur

2 Amalgam-Verfahren: Prinzip



Skizze einer Einfachstanlage

- ▶ **A** s. Diaphragma-Verfahren
- ▶ **K** elementares Hg
- ▶ Ausnutzung der hohen Überspannung von H₂ an Hg (Na/H-Potentiale vertauscht)
- ▶ Elektrolysezelle:
 $2\text{NaCl} \rightarrow 2\text{Na}_{\text{Hg}} + \text{Cl}_2$
- ▶ separater Amalgamabscheider:
 $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
- ▶ Cl₂-freie Natronlauge
- ▶ NaCl-freie (< 0.006 Gew.-% NaCl) bis 50%-ige Natronlauge

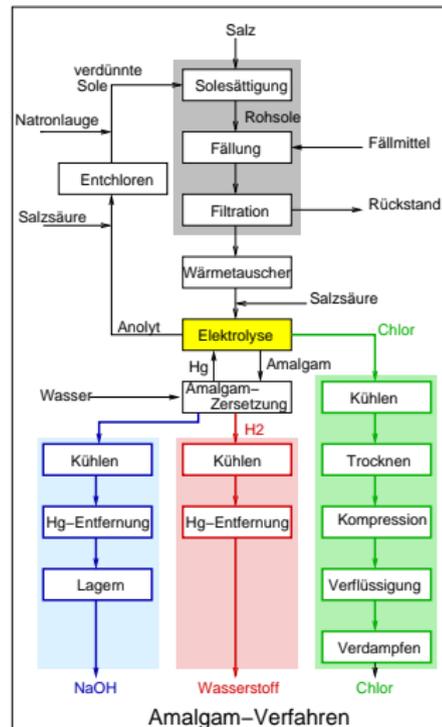
2 Amalgam-Verfahren: Elektrolyse-Zelle

▶ Elektrolyse

- ▶ $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $U = 3.5\text{-}4.5\text{ V}$ (höher als bei anderen Verfahren)
- ▶ $I = 300\text{ kA}$ bzw. $8\text{-}15\text{ kA/m}^2$
- ▶ **K** elementares Hg
- ▶ **A** 10 cm dicke gelochte Graphitplatten bzw. mit Edelmetallen beschichtetes Ti
- ▶ leicht geneigter (15 mm/m) Stahlboden, Fläche $15 \times 2\text{ m}$
- ▶ Hg fließt mit 15 cm s^{-1} , Sole dazu im Gleichstrom
- ▶ ca. 3 t Hg/Zelle

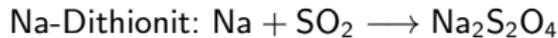
▶ Produkte

- ▶ Dünnssole: noch 270 g/l NaCl
- ▶ Na-Amalgam mit bis ca. 0.5 % Na
- ▶ für alle Produkte: Hg-Abscheider

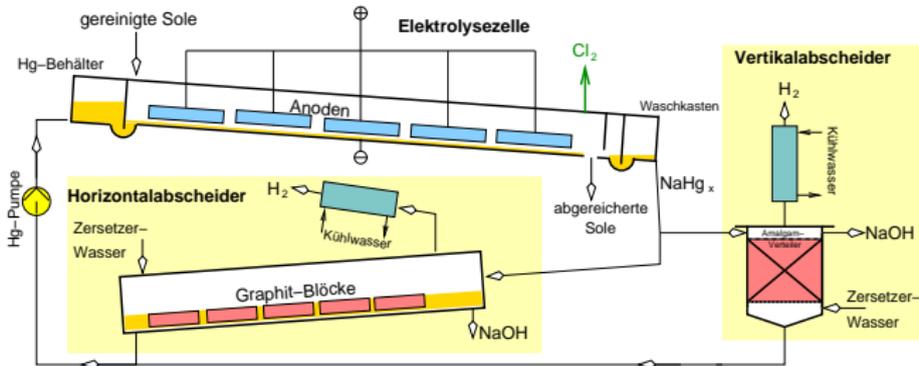


② Amalgam-Verfahren: Amalgam-Abscheider/Zersetzer

- ▶ Reaktion: $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
- ▶ katalytische Reaktion an Graphit (kurzgeschlossener Hg/C-Kontakt)
- ▶ Bauarten: Vertikal- oder Horizontalabscheider
- ▶ NaOH bis 50 Gew.-%
- ▶ flexibel, da Herstellung anderer Na-Salze möglich:



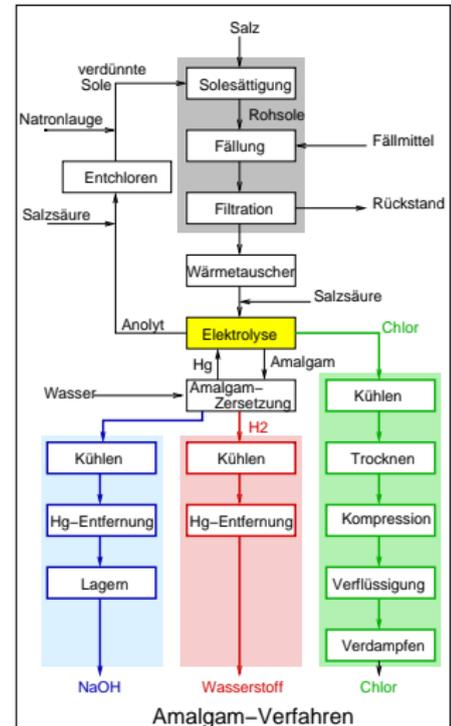
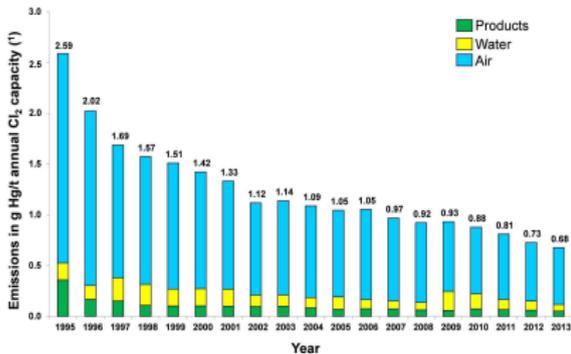
- ▶ hierfür Amalgamverfahren bis auf weiteres zugelassen



Amalgamverfahren: Elektrolysezelle mit zwei alternativen Amalgam-Abscheidern

2 Amalgam-Verfahren (Forts.)

- ▶ Sole wird im Kreislauf geführt
- ▶ in allen Produktströmen Hg-Abscheider erforderlich
- ▶ **zusammenfassend:**
 - ⊕ Cl^- -freie Natronlauge (<0.01 %)
 - ⊖ mittlerer Energieverbrauch (ca. 2 800 kWh/t NaOH)
 - ⊖ Hg! (1992: 26 t Hg)



2 Amalgam-Verfahren (Fotos)



Fa. BASF, Ludwigshafen, 2010
(2013: 170 000 t Cl_2 /a; Hg-'Verbrauch': 0.64 g Hg/t Cl_2)

Einleitung

Vorbehandlungen der Sole

① Diaphragma-Verfahren

② Amalgam-Verfahren

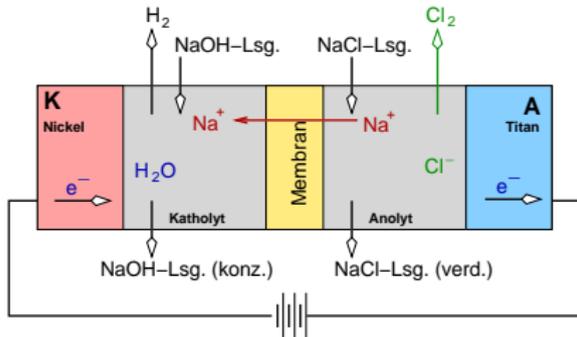
③ Membran-Verfahren

Vergleich der Verfahren

Eigenschaften, Produktionszahlen und Verwendung der Produkte

Literatur

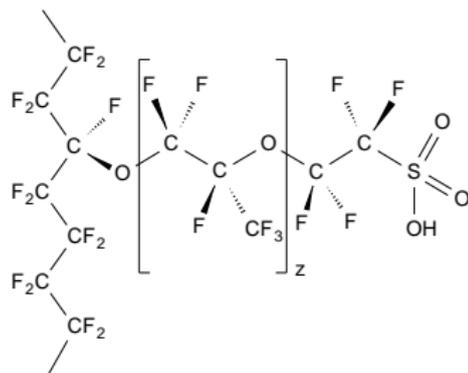
3 Membran-Verfahren: Prinzip



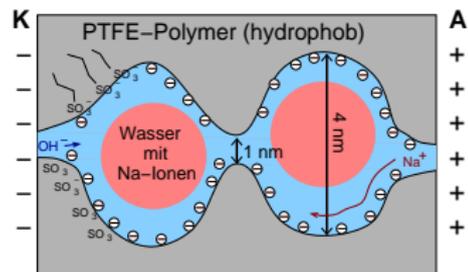
- ▶ Elektroden analog zum Diaphragma-Verfahren (A Ti; K Ni)
- ▶ Membran nur Na^+ -permeabel und hydraulisch dicht
- ▶ vollständige Trennung der Gas, Wasser und Cl^- -Ionen in den beiden Halbzellen
- ▶ Anodenraum:
 $\text{NaCl}: 310 \text{ g/l} \Rightarrow 200 \text{ g/l}$
- ▶ Kathodenraum:
 $\text{NaOH}: 30 \text{ Gew.-%} \Rightarrow 32 \text{ Gew.-%}$

3 Membran-Verfahren: Die Membran

- ▶ polymere fluorierte Kohlenwasserstoffe
- ▶ Seitenketten mit Sulfonat- und Carboxyat-Gruppen
- ▶ 'Nafion' (Fa. DuPont); käuflich: H-Form
- ▶ 2-[1-[Difluor[(trifluorethenyl)oxy]methyl]-1,2,2,2-tetrafluorethoxy]-1,1,2,2-tetrafluorethansulfonsäure
- ▶ hydraulisch undurchlässig
- ▶ Na^+ -Ionenleiter
- ▶ Dicke: 130-250 μm
- ▶ auf gelochter Kathode befestigt
- ▶ bei guter Sole (< 0.02 ppm Ca und Mg) mittlerweile mehrere Jahre haltbar



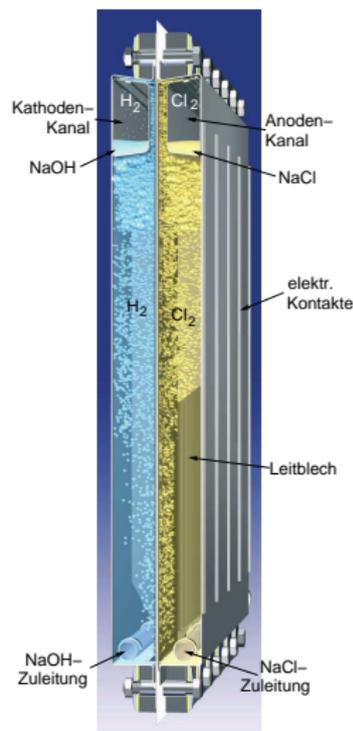
Chemismus der Membran



Funktionsweise der gequollenen Membran

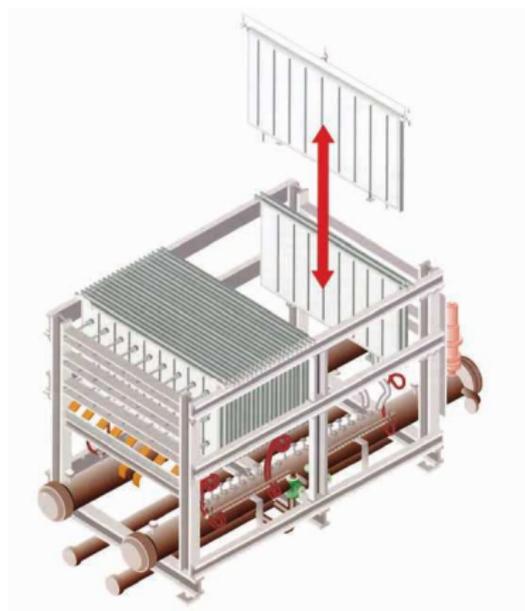
3 Membran-Verfahren: Einzelzelle*

- ▶ **A** Ti mit $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ -Deckschicht
- ▶ **K** Ni
- ▶ Zuleitungen usw. aus Teflon (PTFE)
- ▶ Anodenhalbraum mit Einbauten (Bleche zum Umlauf)
- ▶ Cl_2 -Blasen, Ausleitung gelöst in NaCl
- ▶ Kathodenhalbraum ohne Einbauten
- ▶ Strom in Reihe durch Module
- ▶ Stoffstrom parallel durch Zellatterie
- ▶ aktive Fläche pro Element: 5 m^2



3 Membran-Verfahren: Module

- ▶ modulare Anlagen, bis ca. 200 Zellmodule
- ▶ Versorgung/Zuleitungen usw. von unten (Zugänglichkeit)
- ▶ Strom in Reihe durch Module (bipolare Zellen)
- ▶ Stoffstrom parallel durch Zellbatterie



(Quelle: Fa. Thyssen-Krupp Electrolysis GmbH)

3 Membran-Verfahren

▶ typische Betriebsbedingungen

- ▶ Spannung: 2.3 - 3.2 V
- ▶ Stromdichte: bis 7 kA/m²
- ▶ T = 88-90 °C

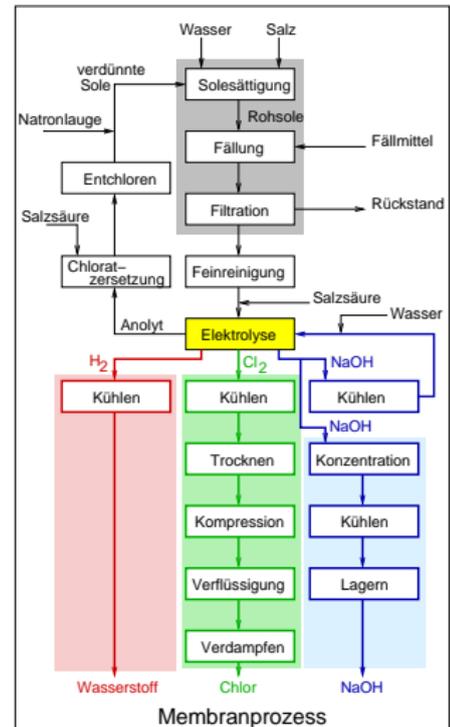
▶ Produkte

- ▶ Katholyt: 32 Gew.-% NaOH
- ▶ NaCl-Gehalt < 30 ppm
- ▶ Cl₂: > 98 Vol.-% (O₂ < 1 Vol.-%)
- ▶ H₂: > 99.9 Vol.-%

▶ Sole- und NaOH-Kreisprozeß

▶ zusammenfassend:

- ⊖ sehr saubere Sole erforderlich
- ⊖ Membran teuer und empfindlich
- ⊕ geringerer Energieverbrauch
- ⊕ bis 35 % NaOH möglich
- ⊕ praktisch Cl⁻-freie NaOH
- ⊕ kein Asbest, kein Hg
- ⊕ Energieverbrauch ca. 2 300 kWh/t NaOH



2 Membran-Verfahren (Foto)



Montage der Module eines bipolaren Uhde BM 2.7 Elektrolysiers

(Quelle: Fa. Thyssen-Krupp Electrolysis GmbH, ehem. Uhde/Thyssen-Krupp, DeNora)

Filme: 4+5 und 6. Generation

Einleitung

Vorbehandlungen der Sole

① Diaphragma-Verfahren

② Amalgam-Verfahren

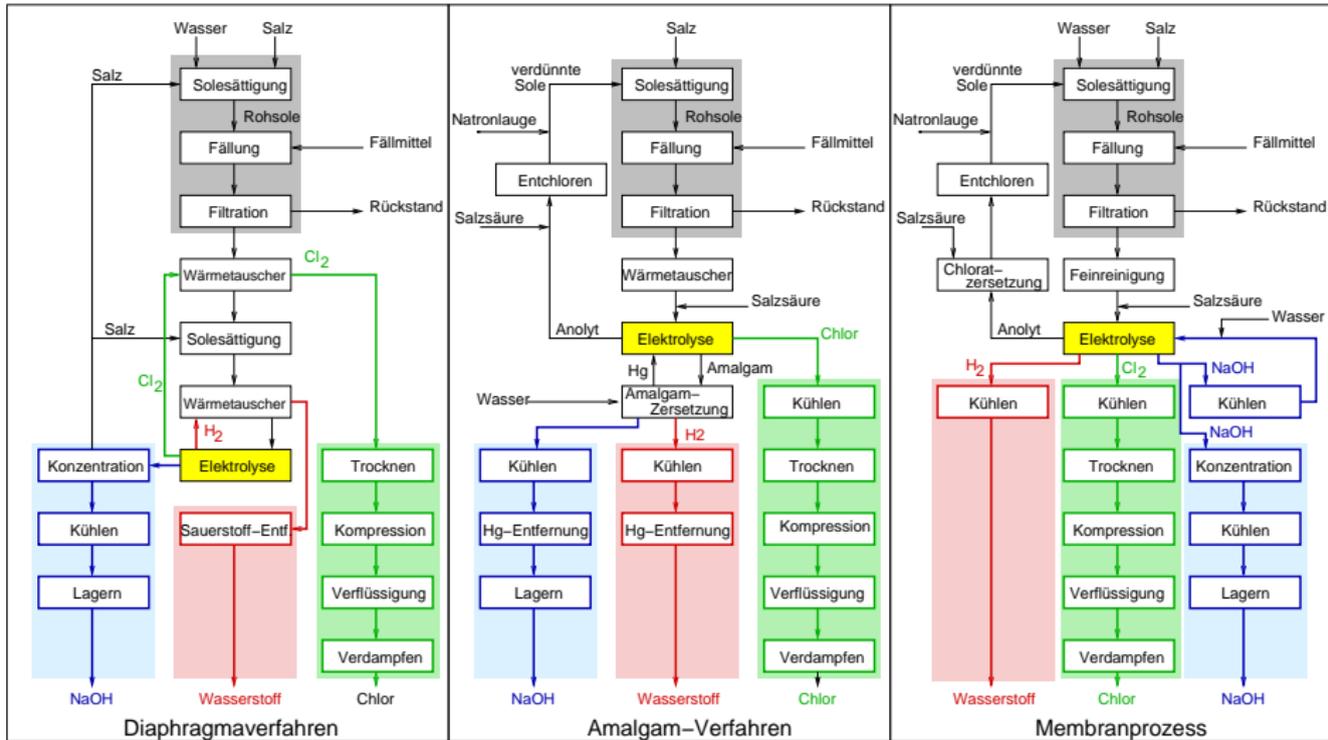
③ Membran-Verfahren

Vergleich der Verfahren

Eigenschaften, Produktionszahlen und Verwendung der Produkte

Literatur

Gegenüberstellung der Verfahrensschritte



Vergleich der Verfahren

Verfahren	Diaphragma-V.	Amalgam-V.	Membran-Verfahren
Anode	RuO ₂ /TiO ₂ /SnO ₂ -beschichtetes Ti-Substrat		
Kathode	Stahl	Hg	Ni mit Edelmetall-Beschichtung
Separator	Asbest	–	Ionenaustauschermembran
Zellspannung [V]	2.90 - 3.60	3.15 - 4.80	2.35 - 4.00
Stromdichte [kA/m ²]	2.2 - 14.5	0.8 - 2.7	1.0 - 6.5
pH	2.5 - 3.5	2 - 5	2 - 4
Energie (nur Elektrolyse)	2600 - 3100 kWh	3000 - 4400 kWh	2300 - 3000 kWh
Heissdampf	2.7 - 5.3 t	–	0.5 - 1.7 t
Kathoden-Produkt	10 - 12 % NaOH, H ₂	Na-Amalgam	30 - 33 % NaOH, H ₂
Zersetzer-Produkt	–	50 % NaOH, H ₂	–
Verdampfer-Produkt	50 % NaOH	–	50 % NaOH
NaOH- NaCl	10 000 mg/kg	50 mg/kg	50 mg/kg
Fremdstoffe NaClO ₃	1 000 mg/kg	5 mg/kg	10 - 15 mg/kg
Cl ₂ - O ₂	0.5 - 2.0	0.1 - 0.3	0.5 - 2.0
Fremd- H ₂	0.1 - 0.5	0.1 - 0.5	0.03 - 0.3
stoffe [Vol.-%] N ₂	1.0 - 3.0	0.2 - 0.5	–
Nachteile	Asbest	Hg	teuer (Membran)
Vorteile	günstig, konz. NaOH	flexibel (Zers.)	sauber

Einleitung

Vorbehandlungen der Sole

① Diaphragma-Verfahren

② Amalgam-Verfahren

③ Membran-Verfahren

Vergleich der Verfahren

Eigenschaften, Produktionszahlen und Verwendung der Produkte

Literatur

Eigenschaften und Verwendung von NaOH

▶ Weltjahresproduktion: $70 \cdot 10^6$ t (2015)

▶ im Handel:

▶ Lösungen: bis ca. 50 Gew.-%

▶ Mp: 320 °C \mapsto in Formen gegossen

▶ Verwendung:

29 %: Organische Synthesen (Farbstoffe, Pharmaka, Textilfasern)

4 %: Seifenproduktion (Kernseifen)

4 %: Bleiche (Textilverarbeitung)

5 %: Al und andere Metalle
(Bauxit-Verfahren)

12 %: Papier- und Zellulose-Verarbeitung

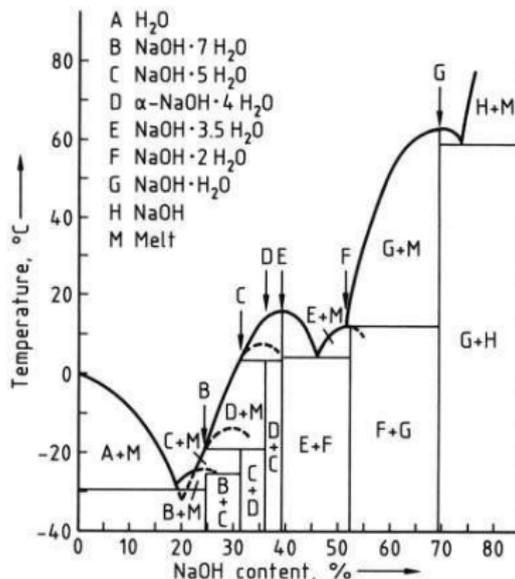
3 %: Nahrungsmittel

3 %: Phosphate

18 %: andere anorganische Salze

18 %: Sonstiges

▶ Preis: 350 US-\$/t



S. U. Pickering, *J. Chem. Soc.* **63**, 890 (1893).

Eigenschaften und Verwendung von Chlor

- ▶ Weltjahresproduktion: $77 \cdot 10^6$ t (2015)
- ▶ davon $9.6 \cdot 10^6$ t in Europa
- ▶ **Verwendung** (Europa)
 - 33 %: PVC
 - 30 %: Isocyanate und Oxygenate
 - 15 %: Anorganische Cl-Verbindungen
 - 5 %: Epichlorhydrin
 - 4.6 %: Cl-Methane
 - 2.8 %: Lösungsmittel
- ▶ **Preis**: 900 - 1050 US-\$/t

Einleitung

Vorbehandlungen der Sole

① Diaphragma-Verfahren

② Amalgam-Verfahren

③ Membran-Verfahren

Vergleich der Verfahren

Eigenschaften, Produktionszahlen und Verwendung der Produkte

Literatur

Literatur

Bücher und Artikel

- ▶ C. Kurt, J. Bittner: Sodium Hydroxide; in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH (2012).
- ▶ P. Schmittinger, Th. Florkiewicz, L. C. Curlin, B. Lüke, R. Scanell, Th. Navin, E. Zelfe, R. Bartsch: Chlorine; in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH (2012).
- ▶ Winnacker-Küchler: Chemische Technologie, Band I
- ▶ Emmons et al.: Technische Anorganische Chemie, 4. Aufl. 1990.
- ▶ Chlorine Industry Review 2013-2014 (eurochlor)
- ▶ Th. Brinkmann, G. G. Santonja, F. Schorcht, S. Roudier, L. D. Sancho (European Commission): Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali, 2014.

Links

- ▶ Thyssen-Krupp Electrolysis GmbH
- ▶ www.eurochlor.com