

# Energieeffiziente Chlor-Alkali-Elektrolyse: Herausforderungen & Chancen

**Dr. Norbert Wagner**  
**DLR, Institut für Technische Thermodynamik**  
**Abteilung Elektrochemische Energietechnik**  
**Fachgruppe Batterietechnik**

**Energiespeichersymposium**  
**Mittwoch, 22. Februar 2017**  
**Stuttgart**



Knowledge for Tomorrow

# Gliederung

- ✓ Motivation und Ziel
- ✓ Verfahren zur Chlorherstellung
- ✓ BMBF gefördertes Projekt: "CO<sub>2</sub>-Reduktion bei der Herstellung chemischer Grundstoffe" (Cl<sub>2</sub> und NaOH)
- ✓ Herstellverfahren von Sauerstoffverzehrkatoden (SVK)
- ✓ Elektrochemische Untersuchungen an SVK's während der Sauerstoffreduktion
- ✓ Demand Side Management-Szenarien
- ✓ Zusammenfassung



## Hintergrund, Motivation und Ziel

- Chlor und Natronlauge gehören zu den wichtigsten Grundchemikalien
  - Weltkapazität der Chlor-Alkali-Elektrolysen beträgt gegenwärtig 80 Mio. t Chlor /a, Deutschland 4,873 Mio. t/a
  - bis zu 70 % aller Chemieprodukte hängen direkt oder indirekt mit Chlor und/oder Natronlauge zusammen
  - Weltweiter Bedarf hat in den letzten 20 Jahren um nahezu 60% zugenommen und wird weiter steigen
  - Chlor-Welt-Jahreskapazität hat einen Energiebedarf von ca. 205 Mrd. kWh, entsprechend einer Kraftwerkskapazität von 8.566 MW<sub>el</sub> (Deutschland: ca 12 Mrd. kWh)
  - Bei Bereitstellung von elektrischer Energie aus fossilen Brennstoffen mit ca. 1kg CO<sub>2</sub> / kWh (ohne Leitungs-/ Umspannverluste) entspricht dies Emissionen von bis zu 205 Mio. t CO<sub>2</sub> / a (Deutschland ca 12 Mio. t CO<sub>2</sub>/a), entspricht ca. 7,5 Mio. Autos (10.000 km/Jahr), ca. 17% PKW-Bestand in Deutschland



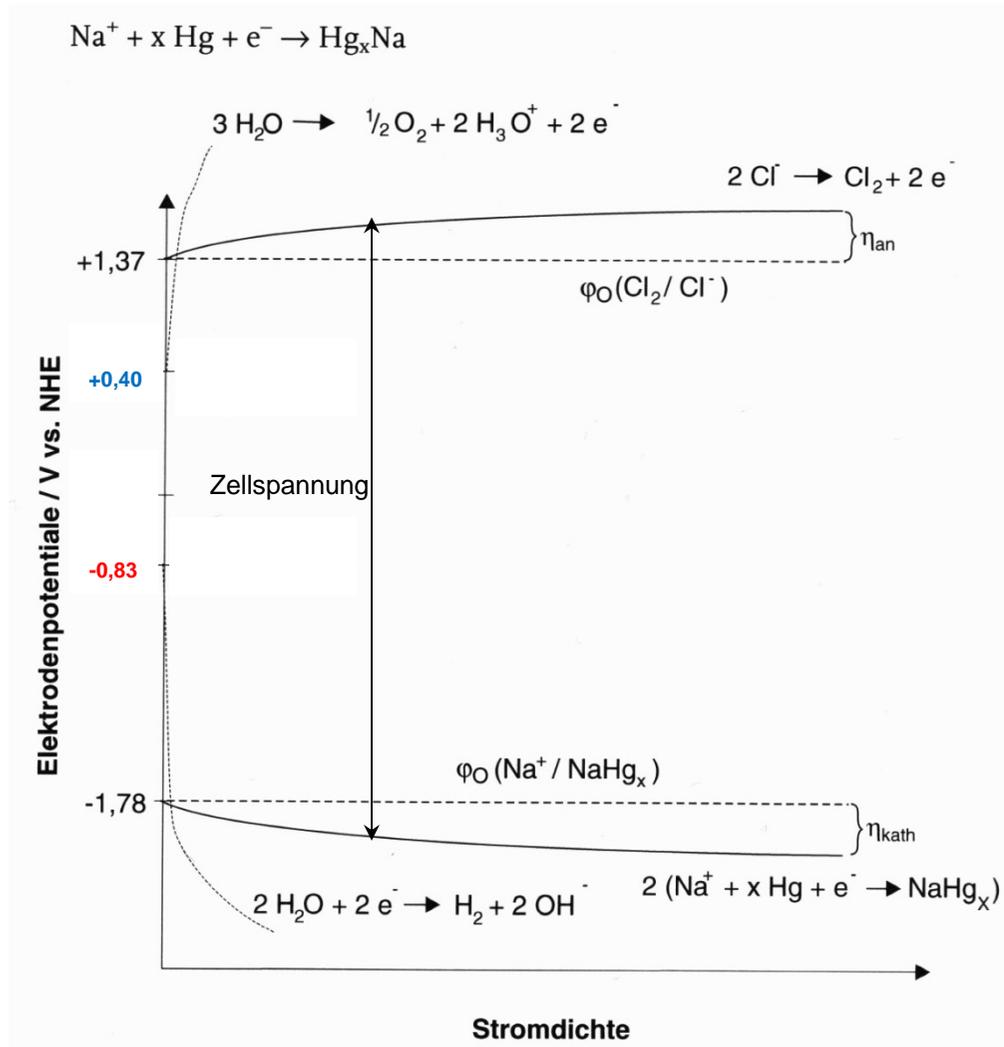


# Chloralkali-Elektrolyse

- Amalgamverfahren
- Diaphragmenverfahren
- Membranverfahren:
  - ohne Sauerstoffverzehrkathode (SVK)
  - mit Sauerstoffverzehrkathode (SVK)

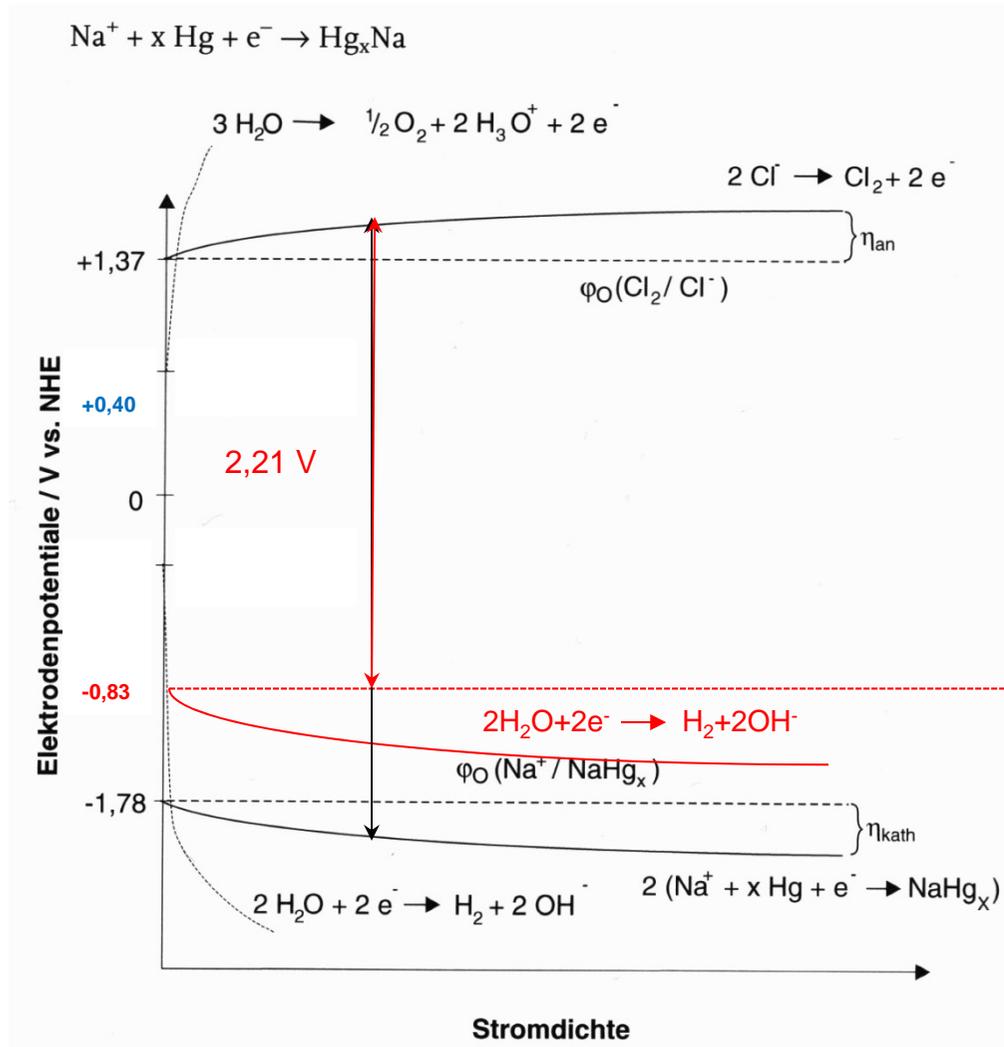
# Chloralkali-Elektrolyse

Potential-Stromdichte Diagramm für das Amalgamverfahren



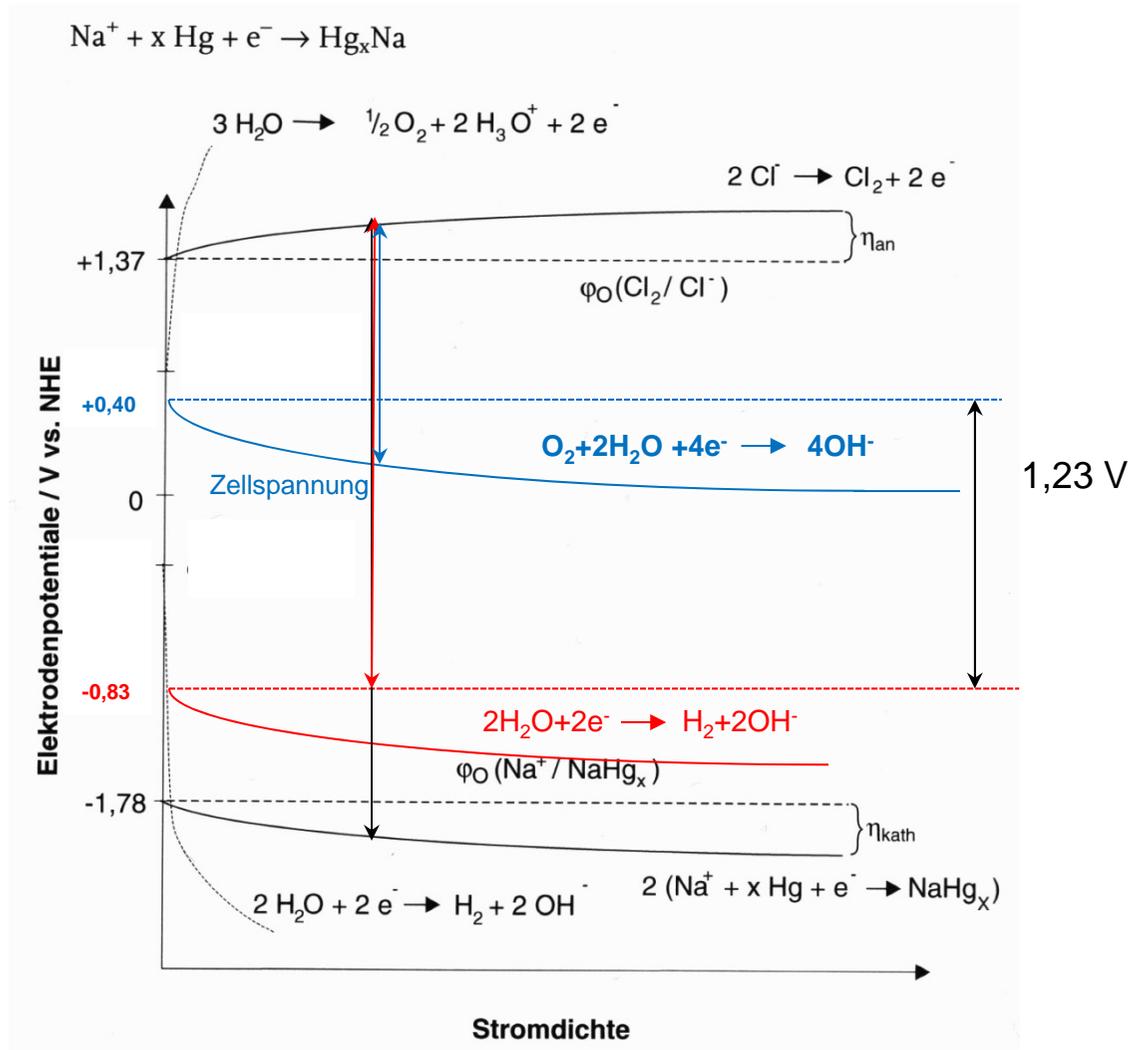
# Chloralkali-Elektrolyse

Potential-Stromdichte Diagramm für das Amalgamverfahren, **Membranverfahren**, **SVK**



# Chloralkali-Elektrolyse

Potential-Stromdichte Diagramm für das Amalgamverfahren, Membranverfahren, SVK



# Chloralkali-Elektrolyse

## Membranverfahren

Anode: Titan ( $\text{RuO}_2 + \text{IrO}_2$ )

Kathode: Ni-Streckmetall ( $\text{RuO}_2$ )

Vorteile:

- umweltfreundlich und nicht gesundheitsschädlich, keine Verunreinigungen durch Asbest oder Quecksilber
- reine Endprodukte, im Chlor nur geringe Spuren von Sauerstoff

Nachteile

- Begrenzte Lebensdauer der Membran
- Metallionen in Membran – Zerstörung bzw. Erniedrigung der Leitfähigkeit
- Hohe Zellspannung



# Chloralkali-Elektrolyse

Membranverfahren mit SVK

Anode: Titan (beschichtet)

Kathode: Gasdiffusionselektrode

Vorteile:

- umweltfreundlich und nicht gesundheitsschädlich, keine Verunreinigungen durch Asbest oder Quecksilber
- reine Endprodukte, im Chlor nur geringe Spuren von Sauerstoff
- Geringe Zellspannung

Nachteile

- Begrenzte Lebensdauer der Membran
- Metallionen in Membran – Zerstörung



# Lösungsansätze zur Effizienzsteigerung

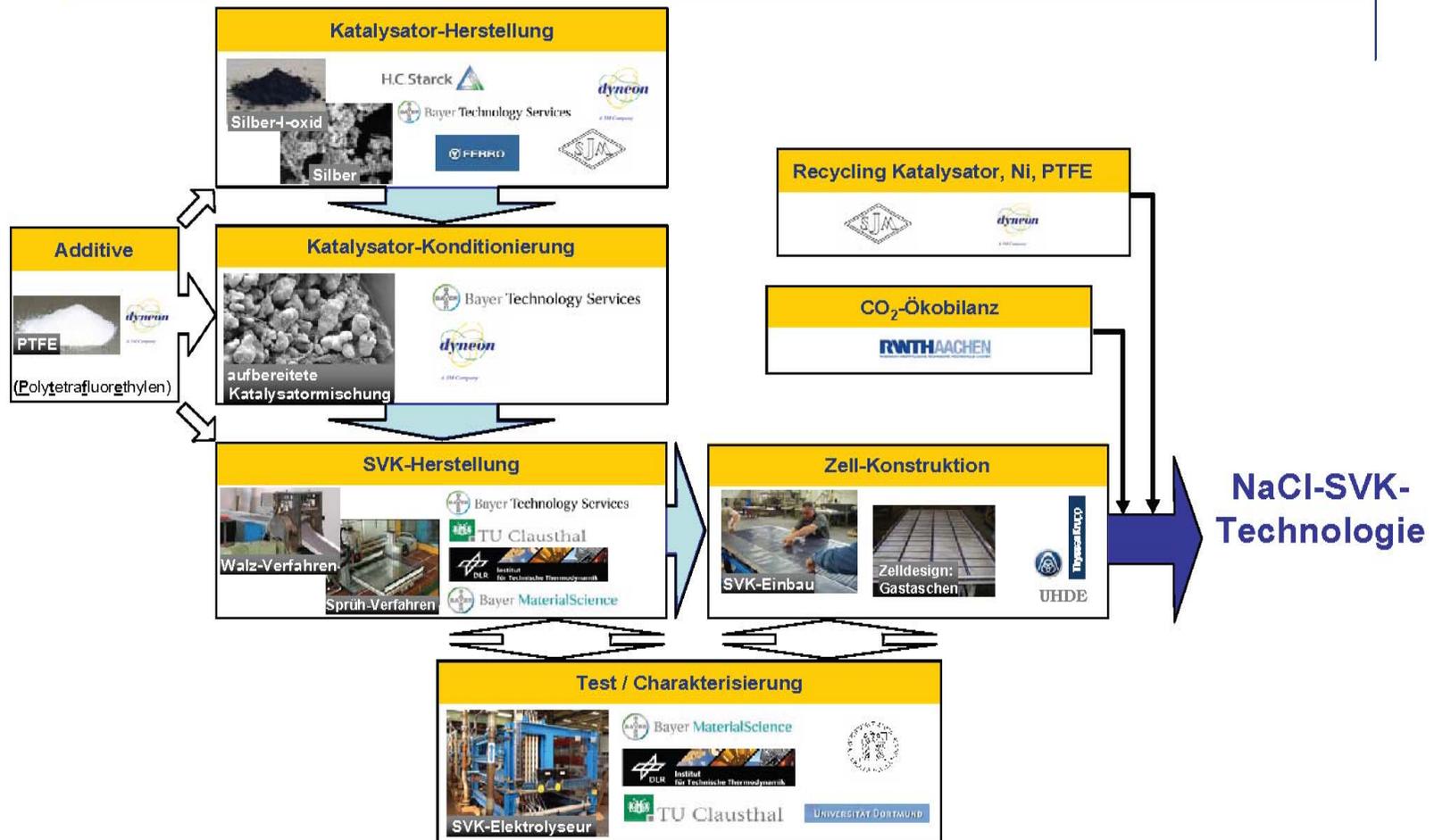
- Neues Elektrolyseverfahren mit Sauerstoffverzehrkatode (SVK)

CO<sub>2</sub>-Einsparpotenzial in Deutschland mind. 3 Mio. t/a  
(ca. 30%)

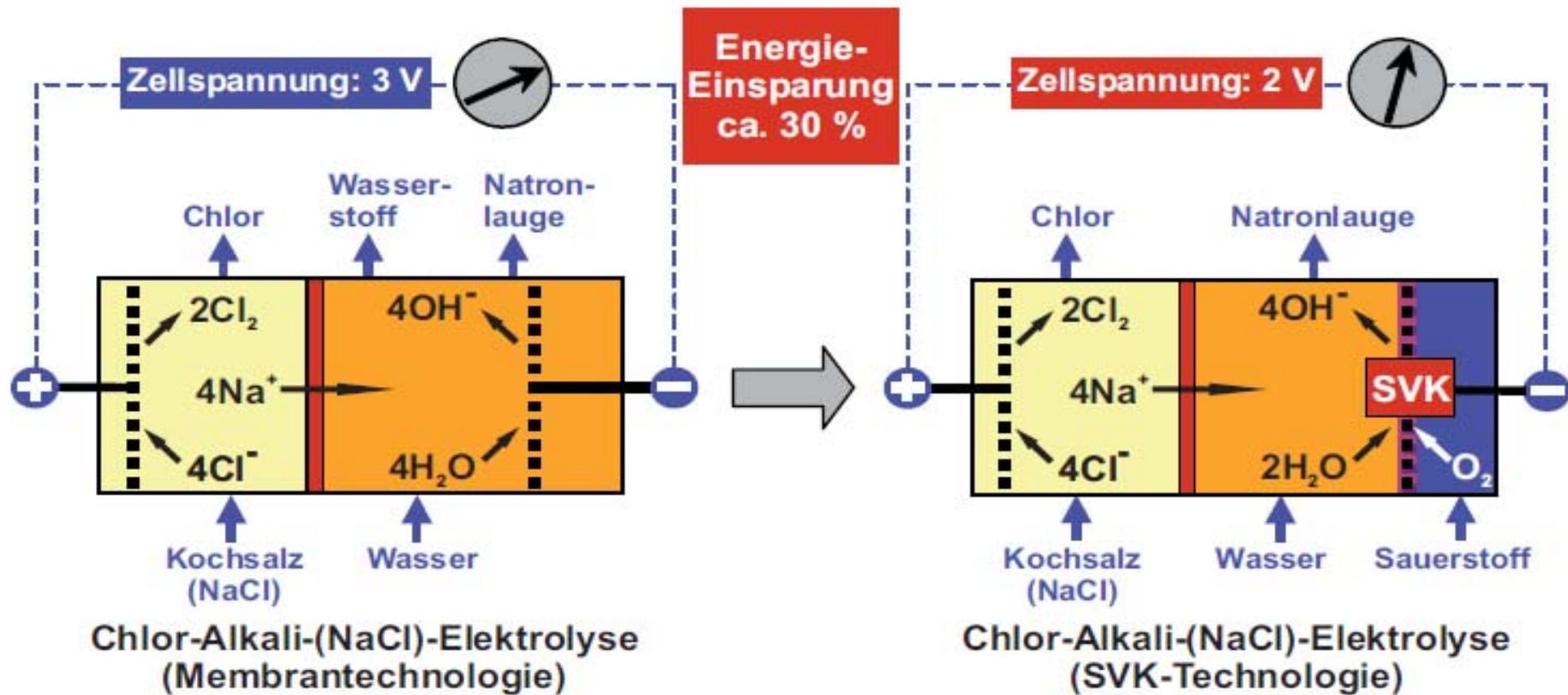
Verständnisbasierte Entwicklung, von elektrochemisch aktiven (Katalysatorentwicklung), komplex aufgebauten Gasdiffusionselektroden (Elektrodenstruktur) durch den Einsatz einer Vielzahl von elektrochemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden

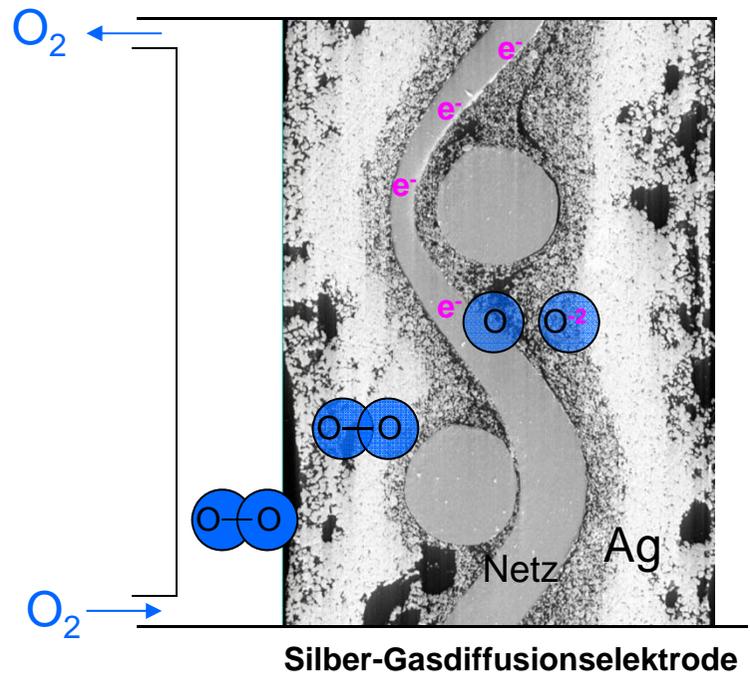


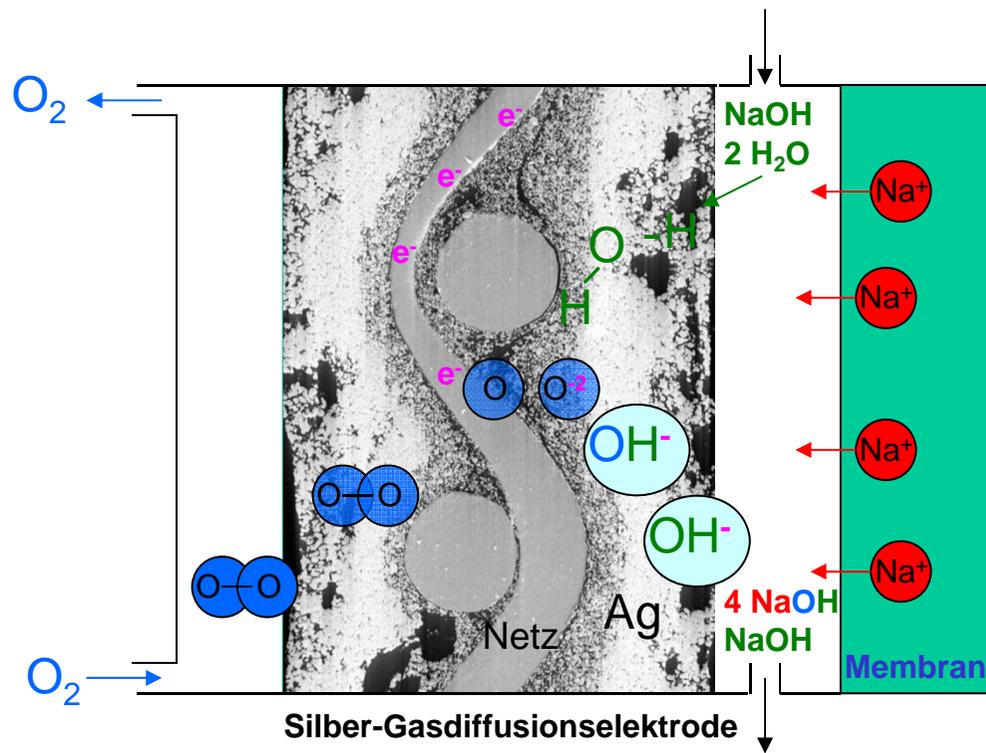
# Verbundprojekt: CO<sub>2</sub>-Reduktion bei der Herstellung chemischer Grundstoffe



# Vergleich Membrantechnologie mit SVK-Technologie

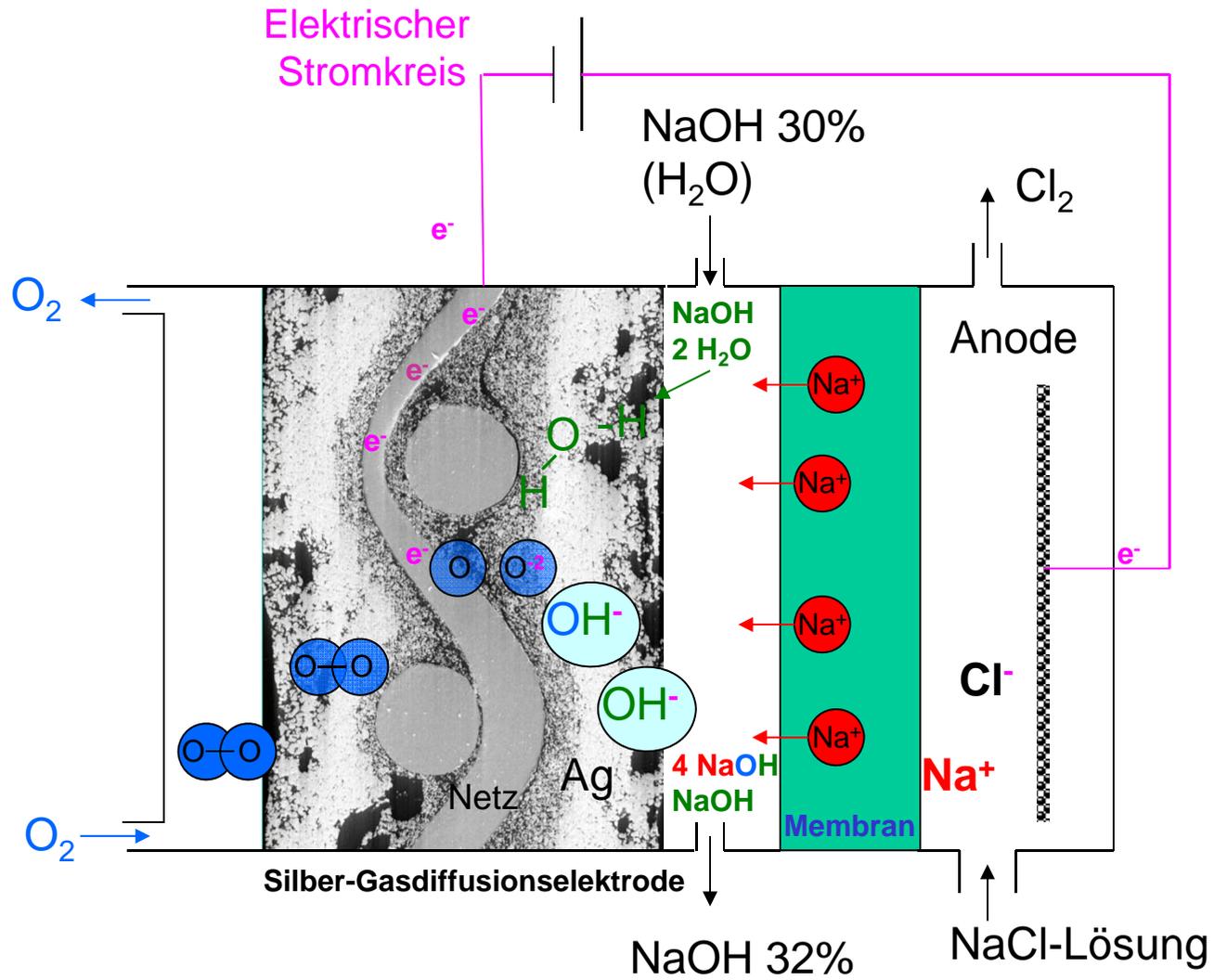




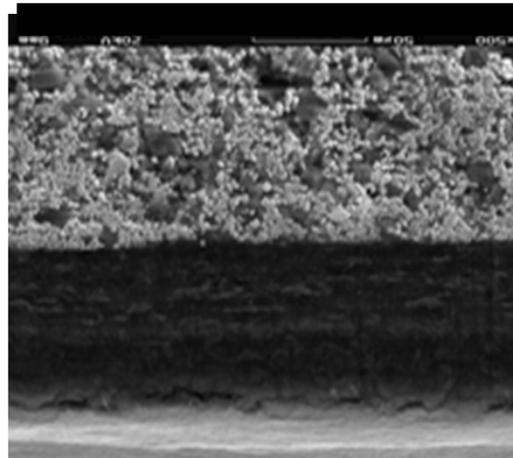
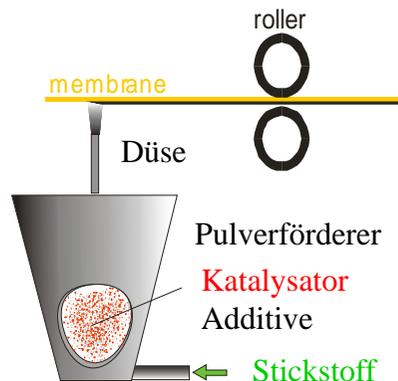
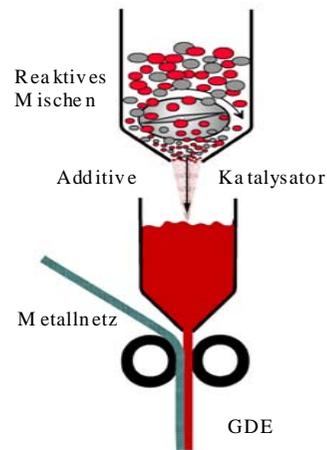


NaOH 32%





# Mehrlagige SVK-Herstellverfahren mittels Aufsprühen von Katalysatorpulver auf gewalzte Graphitschicht



Gewalzte Schicht  
(Substrat)

Gesprühte Schicht

N. Wagner, T. Kaz, Europäisches Patent, EP 1 239 528 B1, 2004  
 N. Wagner, Elektrostatische Veränderung der Elektrodenoberfläche von PTFE-gebundenen Gasdiffusionselektroden, Deutsche Patentanmeldung, DE 10 2010 003 294.9, 2010  
 D. Wittmaier, N. Wagner, Gasdiffusionselektrode, Verfahren zum Herstellen einer Gasdiffusionselektrode und Batterie, Europäische Patentanmeldung, 15705325.7-1360, 2015



# Computertomographie in xy-Richtung

Raouf JEMMALI, *Dipl.-Ing. (FH)*

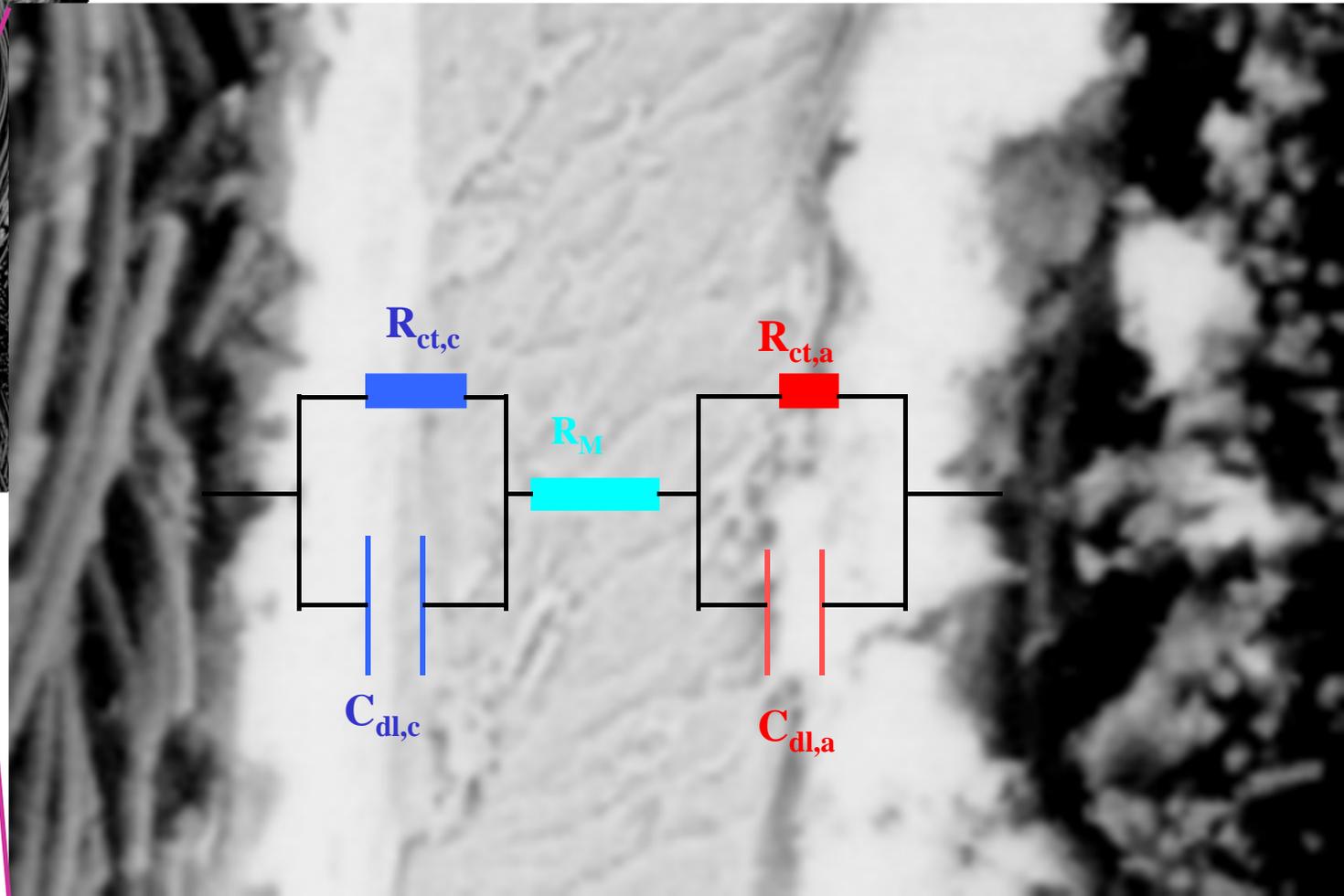
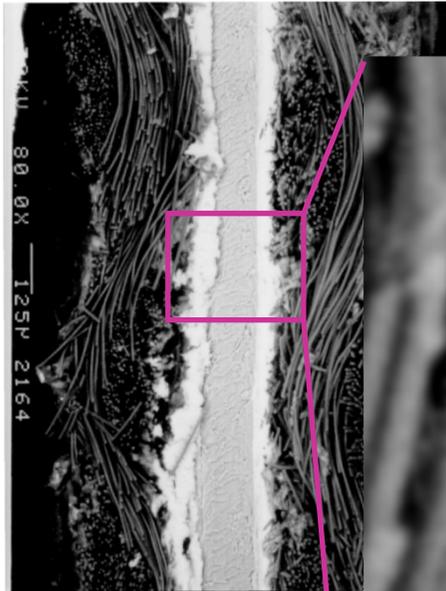


# Elektrochemische Charakterisierung

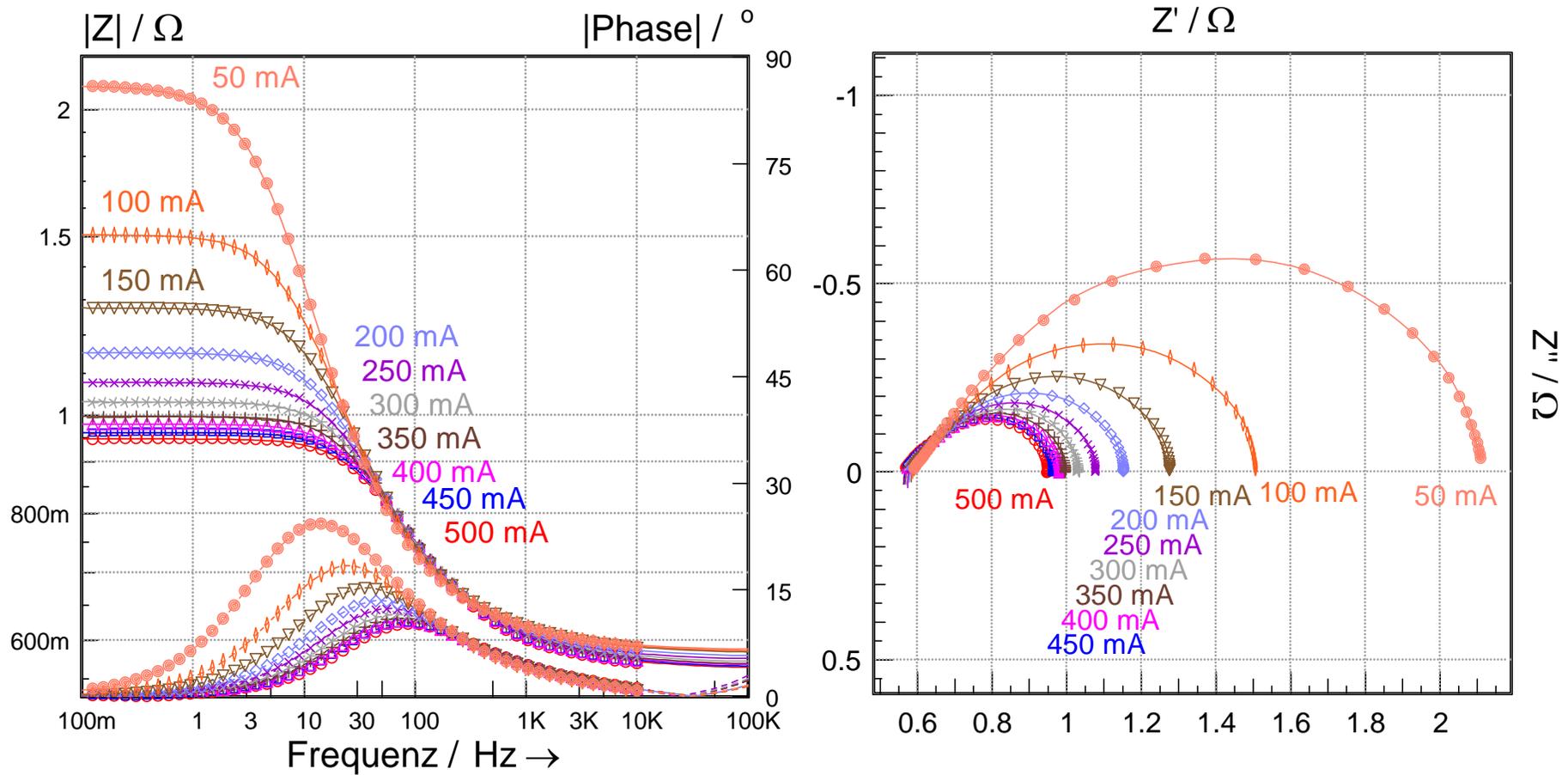
- Elektrochemische Vorcharakterisierung, Bestimmung der elektrokatalytischen Aktivität von Ag- und Ag<sub>2</sub>O-Pulvern von verschiedenen Herstellern (Ferro, HC. Starck, BTS, SJM, Dyneon,..)
- Elektrochemische Charakterisierung von GDE's, Messungen in Halbzellen und Vollzellen
  - Bestimmung der Leistungsfähigkeit der GDE's:
    - Reaktionskinetik aus Zyklischer Voltammetrie (CV) und Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS)
    - Struktur aus Impedanzmessungen, Einsatz des Porenmodells
- Elektrochemische Charakterisierung von Modellelektroden



# Allgemeines Ersatzschaltbild einer galvanischen Zelle



# Impedanzspektren, gemessen bei 80°C in 10 M NaOH, 3 mbar O<sub>2</sub> an Ag-GDE, bis -500 mA cm<sup>-2</sup> (5 kA m<sup>-2</sup>)



# Zusammenfassung

- Chlor-Elektrolysen können einen wichtigen Beitrag zur Regelung der Stromnetze leisten
  - im begrenzten Umfang schon realisiert (DSM)
- Bei häufigem Lastwechsel Probleme mit Elektrolysezellen-Komponenten (Elektroden, Membranen und Dichtmaterialien)
  - Entwicklung von robusteren Materialien erforderlich
- Schaltbaren SVK-Elektrolysen (NaCl und HCl) haben ein großes Potenzial
  - Noch hoher Entwicklungsbedarf (bifunktionelle Kathoden, Ex-Problematik)



**Vielen Dank  
für die Aufmerksamkeit!**

