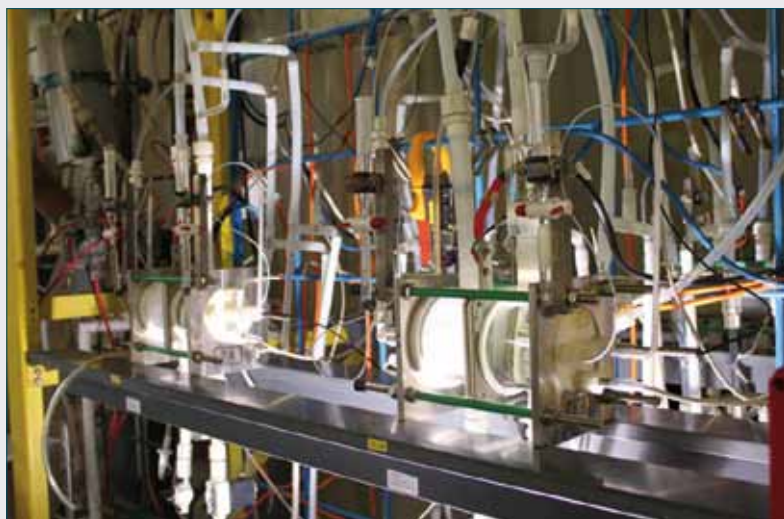




Stefania Mora
Industrie De Nora
Milano
stefania.mora@denora.com

INDUSTRIE DE NORA E LO SVILUPPO DELLA TECNOLOGIA A CATODO DEPOLARIZZATO PER L'ELETTROLISI DELL'HCl

Con i suoi 1.350 dipendenti, nove siti produttivi e più di 100 ricercatori dislocati nel mondo, le Industrie De Nora sono oggi la società leader mondiale nella fornitura di elettrodi e tecnologie per processi elettrochimici, che, nel caso specifico degli impianti di elettrolisi di NaCl e HCl coprono gran parte della produzione mondiale di cloro. Grazie alla sua continua ricerca di innovazione, il gruppo De Nora, con la collaborazione di altri gruppi leader nel settore (Uhde e Bayer), ha sviluppato un nuovo processo di elettrolisi dell'HCl che utilizza un Gas Diffusion Electrode (GDE) come catodo depolarizzato (ODC) con catalizzatore a base di solfuro di rodio supportato su carbone. Attualmente Industrie De Nora ha installato nel mondo molti impianti di elettrolisi di HCl con tecnologia ODC che producono complessivamente circa 400 mila t/a di Cl_2 .

Fondata da Oronzio De Nora, geniale chimico e imprenditore, Industrie De Nora ha costruito il proprio successo sull'eccellenza della ricerca e sviluppo, uno dei principali driver dal 1923, ed è oggi leader mondiale nella fornitura di tecnologie elettrochimiche. La società si concentra su una continua innovazione, con una forte enfasi sulle tecnologie ecocompatibili.

Grazie ad un gruppo dedicato di ricercatori operanti in centri di ricerca strategicamente collocati in Italia, Stati Uniti e Giappone, per un totale di circa 100 persone, De Nora ha sviluppato e possiede un patrimonio di 450 brevetti concessi e oltre 500 domande di brevetto. La continua eccellenza della ricerca e sviluppo è garantita grazie a:

- rilevanti competenze tecniche nel campo dell'elettrochimica e dei processi elettrochimici;

- laboratori tecnologicamente avanzati per studiare e analizzare modelli del ciclo di vita degli anodi, esaminando gli effetti di impurità ed additivi nel processo elettrochimico, e per impostare la prototipazione di nuove celle e di nuovi processi industriali;
- stretta collaborazione con le università e una rete di contatti tecnici e con associazioni di categoria.

Questa eccellenza nel campo dell'innovazione e della ricerca e sviluppo ha permesso a Industrie De Nora di essere oggi riconosciuta come società leader mondiale nella fornitura di elettrodi e di tecnologie per l'industria elettrochimica.

Uno dei più importanti successi realizzati da Industrie De Nora è rappresentato dall'elettrolisi di HCl a ridotto consumo di energia elettrica. Il primo approccio verso lo sviluppo di questa tecnologia risale agli

Relazione presentata alla giornata "Incontro con l'Università, il CNR e l'Industria - VIII Edizione". Milano, 28 febbraio 2013.

anni Settanta, con il disegno convenzionale basato sull'impiego di diaframmi: il continuo sviluppo volto ad assicurare migliori prestazioni ha portato negli anni Novanta a sviluppare una nuova tecnologia che introduce l'utilizzo di un nuovo tipo di elettrodo, il Gas Diffusion Electrode (GDE), come catodo depolarizzato ODC (Oxygen Depolarized Cathode).

Lo studio di ricerca/sviluppo della tecnologia ODC si può suddividere in due campi:

- sviluppo ingegneristico dell'elettrolizzatore avvenuto grazie al frutto di una cooperazione tra aziende leader nel settore quali



- sviluppo dell'elettrodo ODC (struttura e catalizzatore) avvenuto grazie alla collaborazione dei seguenti gruppi di ricerca



Per quale motivo nasce l'esigenza di sviluppare un processo per recuperare il cloro dall'HCl?

Il cloro è un elemento fortemente reattivo utilizzato in molti processi organici tra cui: VCM (cloruro di vinile monomero), MDI (difenilmetano diisocianato), TDI (toluene diisocianato), metani ed etani clorurati, cloruro di allile ed epicloroidrina, fluorurati, ossido di titanio.

In molti di questi processi almeno parte del cloro viene trasformato in HCl come sottoprodotto.

Fino a non molti anni addietro la soluzione di acido cloridrico veniva commercializzata per essere impiegata in varie applicazioni, in particolare come agente decapante in acciaieria. L'installazione di nuovi impianti e la tendenza delle acciaierie a riciclare le soluzioni esauste hanno reso la commercializzazione progressivamente difficile, fino a creare una vera e propria sovrabbondanza di offerta rispetto alla domanda, che ha portato gli impianti a dover smaltire l'eccesso di HCl con costi aggiuntivi non indifferenti.

Si è così creata un'attesa favorevole per un processo che, convertendo HCl a Cl₂, avrebbe centrato un doppio obiettivo: quello di superare il problema sempre più pesante della sistemazione della soluzione di HCl e contemporaneamente di rinviare Cl₂ all'impianto, creando così un ciclo praticamente chiuso.

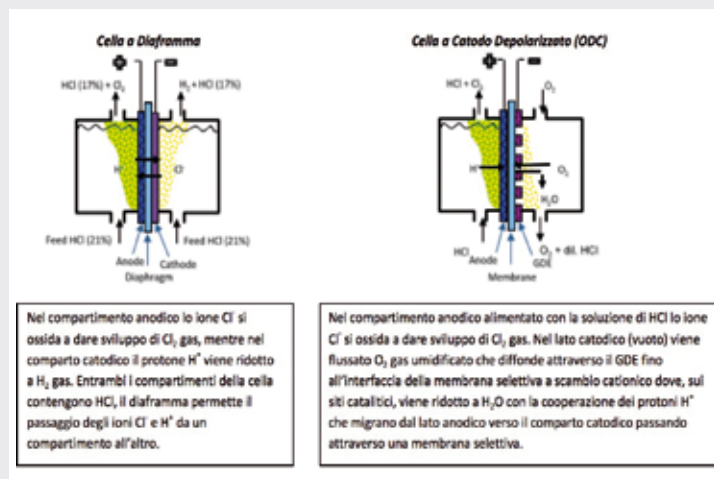
Le tecnologie De Nora/Uhdenora utilizzate per l'elettrolisi di HCl sono:

- tecnologia convenzionale basata sul processo a diaframma;

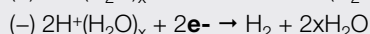
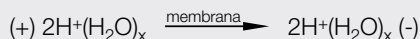
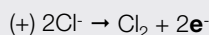
- tecnologia con catodo depolarizzato (ODC) basata sull'utilizzo di un Gas Diffusion Electrode (GDE) come catodo depolarizzato (Oxygen Depolarized Cathode).

Facendo una breve analisi di confronto delle due tecnologie si possono notare le seguenti similitudini e differenze:

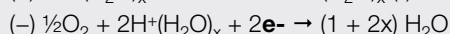
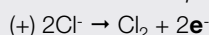
- 1) struttura della cella;
- 2) reazioni anodiche e catodiche del processo;



cella a diaframma



cella a catodo depolarizzato (ODC)



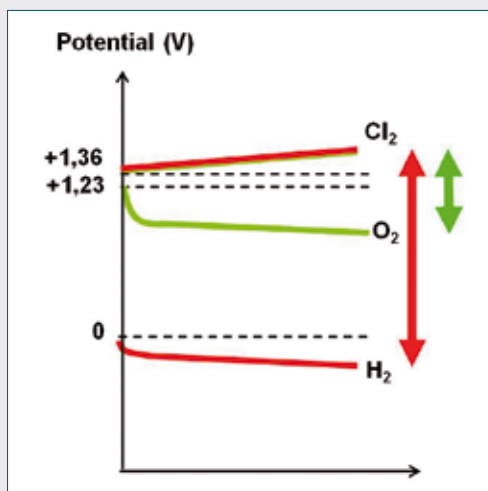


Fig. 1 - Confronto termodinamico processo diaframma (rosso) vs. processo ODC (verde)

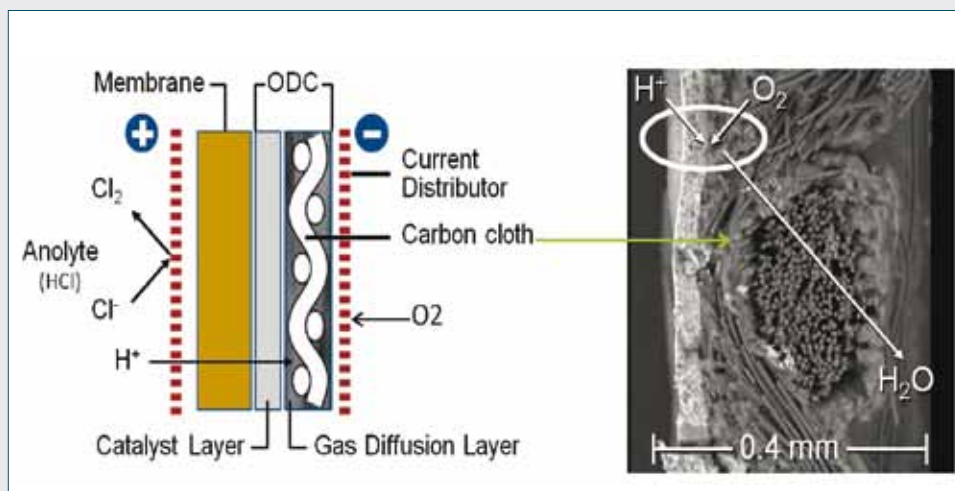


Fig. 2 - Schema cella ODC con particolare della struttura del GDE (immagine SEM, sezione del GDE)

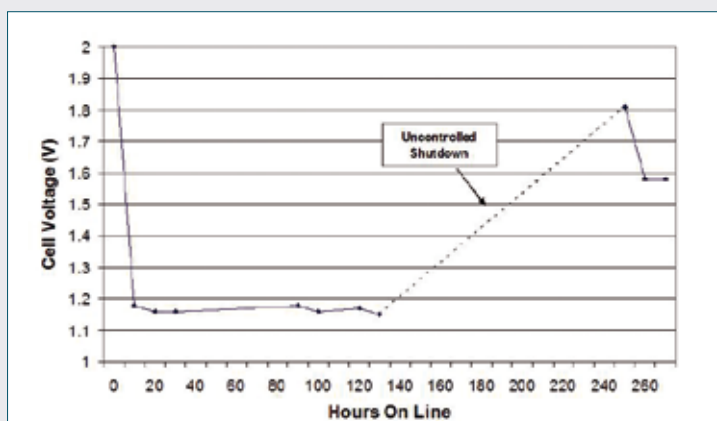


Fig. 3 - Andamento della tensione di cella con GDE basato su Pt/C

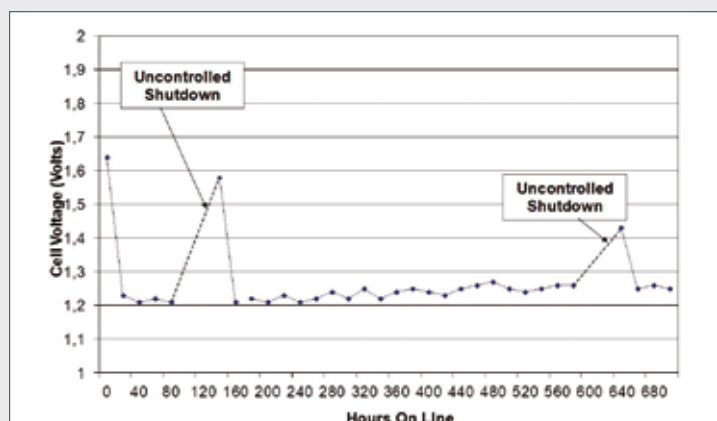


Fig. 4 - Andamento della tensione di cella con GDE basato su Rh⁰+RhO_x/C

Poiché la reazione complessiva dell'elettrolisi di HCl via ODC ($2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$) è diversa da quella che caratterizza il processo a diaframma ($2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$), come lo sono i relativi ΔG , anche le relative tensioni termodinamiche di cella (tensioni minime al di sotto delle quali non può decorrere alcuna reazione) sono diverse e sono date rispettivamente da 0,12 e 1,35 volt. Si può notare una riduzione teorica del potenziale di 1,23 volt (Fig. 1);

3) consumo energetico

Per far avvenire le reazioni anodiche e catodiche di un processo è necessario fornire al sistema, oltre al quantitativo di energia richiesto dal tipo di reazione (funzione diretta delle rispettive tensioni termodinamiche), un di più di energia necessario per portare la velocità delle reazioni elettrochimiche ai valori necessari per una ragionevole applicazione industriale e per compensare le inevitabili cadute ohmiche nella struttura e soprattutto nell'elettrolita e nella membrana.

Come risultato complessivo è stato possibile passare dal consumo di ~1.600-1.700 kWh/t Cl₂ per il processo a diaframma a quello di ~1.000-1.100 kWh/t Cl₂ per il processo ODC.

Considerando inoltre che gli impianti possono avere dimensioni di-

Catalyst	Lab-cell V @ 3kA/m ²	V loss Uncontrolled Shutdown	% PM loss
30% Pt/C	1.16 -- 1.11	>0.4V	>50%
30% Rh ⁰ -RhO _x /C	1.22 -- 1.15	~ 0mV	5-8%

Fig. 5 - Tabella di confronto tra GDE basato su Pt/C vs. GDE base Rh⁰+RhO_x/C

verse e quindi capacità produttive differenti, che possono andare da 20.000 t/a di Cl₂ fino a produzioni di 200.000-400.000 t/a di Cl₂, si può ulteriormente comprendere quanto sia importante per un impianto questo risparmio di energia.

Si può concludere il confronto tra i due processi di elettrolisi HCl affermando che la tecnologia ODC è la migliore soluzione per produrre Cl₂ in quanto permette di risparmiare il 40% di energia.

Principio e sviluppo del GDE

La chiave del processo di elettrolisi di HCl via ODC si trova nel principio di funzionamento del GDE (Gas Diffusion Electrode).

La particolare struttura di questo elettrodo permette di avere un punto in cui le tre fasi in gioco nel processo, solida (catalizzatore), liquida (H^+ da HCl) e gassosa (O_2), sono in intimo contatto. Simultaneamente si ha la riduzione dell' O_2 gas a H_2O (favorita dal catalizzatore) e la migrazione di protoni H^+ dal comparto anodico (Fig. 2).

Perché il GDE funzioni bene è necessario che abbia una buona struttura ma anche un buon catalizzatore.

La struttura è stata sviluppata sfruttando gli studi di ricerca effettuati nel campo delle fuel cell.

Lo sviluppo di un catalizzatore adatto a questo processo si è reso necessario perché il GDE richiede una particolare resistenza alle condizioni estreme del sistema, quali HCl caldo, ambiente fortemente ossidante ed episodi di discontinuità di corrente (*shut-down*).

Il primo catalizzatore testato è stato Pt supportato su carbone ma si è verificato essere poco resistente agli *shut-down* e molto sensibile alle impurezze organiche presenti nell'HCl (Fig. 3).

Si è poi passati ad utilizzare una miscela di fasi di rodio metallico e ossido supportato su carbone.

Questo nuovo catalizzatore ha presentato una buona resistenza alle interruzioni di corrente ed ha migliorato la resistenza alla presenza delle impurezze organiche (Fig. 4, 5).

Si è continuato a perfezionare le qualità evidenziate dalla miscela di Rh^0 - RhO_x/C e si è arrivati a sviluppare il miglior catalizzatore chiamato Rh_xS_y System. Si tratta di una miscela di fasi di solfuro di rodio supportate su carbone, con i relativi rapporti che giocano un ruolo molto importante per garantire le eccellenti qualità di questo catalizzatore molto performante e resistente alle condizioni

di funzionamento del sistema (Fig. 6).

La sintesi di questo catalizzatore avviene in due parti. La prima è caratterizzata dalla reazione di tre fasi direttamente a contatto: fase liquida (precursore di rodio); fase solida (carbone in sospensione) e fase gas (H_2S).

Durante questo primo passaggio è richiesta molta attenzione al controllo delle condizioni operative (temperatura, pH, flusso di gas, concentrazione dei reagenti, agitazione, tempi di reazione).

Il prodotto solido ottenuto viene successivamente trattato termicamente sotto gas inerte in modo da favorire la formazione delle fasi di solfuro di rodio caratteristiche di questo catalizzatore.

Il GDE attivato con Rh_xS_y System supportato su carbone è stato testato in laboratorio ed ha mostrato avere una maggiore resistenza agli *shut-down* e agli organici rispetto al catalizzatore precedente (Fig. 7).

Visti gli ottimi risultati ottenuti dai test di laboratorio si è passati a testare i GDE a base Rh_xS_y System/C in un impianto dimostrativo con capacità produttiva di 10.000 t/a di cloro installato a Leverkusen (Bayer) ed anche questo test è stato superato brillantemente. Oggi il GDE attivato con catalizzatore Rh_xS_y/C è il prodotto usato da Industrie De Nora negli impianti di elettrolisi di HCl installati nel mondo. La ricerca del Gruppo De Nora dedicata alla tecnologia di elettrolisi di HCl è in continua evoluzione e ha l'obiettivo di sviluppare ulteriormente prodotti e disegni di cella sempre più innovativi ed ecosostenibili.

Ringraziamenti

Si ringrazia il prof. Faita per la gentile collaborazione.

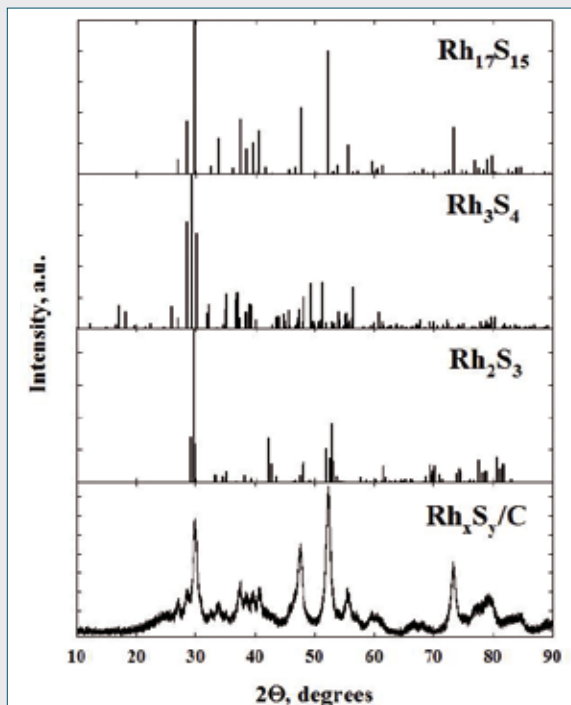


Fig. 6 - Spettro XRD del catalizzatore Rh_xS_y System/C

Catalyst	Lab-cell V @ 3kA/m ²	V loss Uncontrolled Shutdown	% PM loss
30% Pt/C	1.16 -- 1.11	>0.4V	>50%
30% $Rh^0 - RhO_x/C$	1.22 -- 1.15	~0mV	5-8%
30% Rh_xS_y/C	1.19 -- 1.14	~0mV	<5%

Fig. 7 - Tabella di confronto tra GDE base Pt/C vs. GDE base Rh^0+RhO_x/C vs. GDE base Rh_xS_y System/C

ABSTRACT

Industrie De Nora and Development of Oxygen Depolarized Cathode Technology for HCl Electrolysis

With its 1,350 employees, 9 manufacturing sites and more than 100 researchers distributed around the world, Industrie De Nora is today the world leader in the supply of electrodes and technologies for electrochemical processes, which in the specific case of the electrolysis plants of NaCl and HCl cover most of the world production of chlorine. Thanks to the continuous research of innovation, De Nora Group, in collaboration with other leading Companies (Uhde and Bayer) has developed a new process for HCl electrolysis that uses a Gas Diffusion Electrode (GDE) as Depolarized Cathode (ODC: Oxygen Depolarized Cathode). The studies done by researchers allowed to obtain an electrode structure and a catalyst (rhodium sulfide on carbon) resistant and very efficient for this process. Today Industrie De Nora has installed many HCl electrolysis plants based on the ODC technology for a total production of about 400,00 t/y of chlorine.