



Education in Hydrogen Technologies Area

WASSERSTOFFERZEUGUNG UND SICHERHEIT



Co-funded by
the European Union

Project is supported
within the Erasmus+ programme
2021-1-CZ01-KA220-VET-000028073

INHALT

Inhalt.....	2
Einleitung.....	4
1 Wasserstoff.....	6
1.1 Charakteristik von Wasserstoff	6
1.2 Geschichte	7
2 Wasserstofferzeugung aus fossilen Brennstoffen.....	9
2.1 Dampf-Reformation	9
2.2 Partielle Oxidation.....	11
2.3 Wasserstofferzeugung aus Raffineriegas	13
2.4 Andere Technologien, die fossile Brennstoffe nutzen	13
3 Wasserstofferzeugung aus nachwachsenden Rohstoffen	15
3.1 Wasserelektrolyse	16
3.2 Alkalische Wasserelektrolyse	17
3.3 Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse	17
3.4 Hochtemperatur-Elektrolyse (HTE)	18
3.5 Thermochemische Wasserspaltung	19
3.6 Photoelektrolyse von Wasser.....	20
3.7 Andere Technologien	20
3.8 Biologische Herstellung von Wasserstoff.....	21
4 Brennstoffzellen	26
4.1 Grundsätzliche Organisation von Brennstoffzellen.....	28
5 Sicherheit und Wasserstoffspeicherung	30
5.1 Sicherer Einsatz von Wasserstoff	30
5.2 Biologische Wirkungen von Wasserstoff.....	31
5.3 Druckgasspeicherung	32
5.4 Kryogene Speicherung von flüssigem Wasserstoff	33
5.5 Wasserstoffspeicherung in Hydriden	35
5.6 Sicherheit in der Automobilindustrie	39
6 Schlussfolgerung.....	40

Gefördert von der Europäischen Union. Die geäußerten Ansichten und Meinungen sind jedoch ausschließlich die der Autoren und spiegeln nicht unbedingt die der Europäischen Union oder der Europäischen Exekutivagentur für Bildung und Kultur (EACEA) wider. Weder die Europäische Union noch die EACEA können dafür verantwortlich gemacht werden.

Das Potenzial für den Einsatz von Wasserstoff in Industrie und Energetik ist erheblich. Auch wenn es lange Zeit übersehen wurde. Einer seiner Nachteile ist jedoch, dass es meist nur in chemischen Verbindungen in der Natur vorkommt, da es sich um ein hochreaktives Gas handelt, das aus Wasser oder Methan gewonnen werden muss.

Die Vorteile überwiegen die Nachteile deutlich, weshalb der Einsatz immer häufiger vorkommt. Wasserstoff kann Energie ohne nennenswerte Energieverluste über einen längeren Zeitraum effektiv speichern. Dies ist einer der wichtigen Unterschiede zu Batterien, die elektrische Energie nur tagelang speichern können. Aus diesem Grund gilt Wasserstoff als die richtige Richtung für die Speicherung von Energie aus erneuerbaren Ressourcen, die eine instabile Stromerzeugung bieten.

Die Vorteile von Wasserstoff sind vielfältig. Es ist das häufigste Element im Universum, das dritthäufigste Element auf der Erde und kommt in vielen Substanzen vor. Wasser enthält unbegrenzt viel Wasserstoff, er ist auch das Grundelement der organischen Substanz und vor allem Bestandteil aller verwendeten Kohlenwasserstoffbrennstoffe. Wasserstoff hat eine hohe Energiedichte (für eine Masseinheit) und kann transportiert und gespeichert werden. Bei der Verwendung als Kraftstoff liegt der Vorteil in der emissionsfreien Verbrennung. Angenommen, es wird zur Energieerzeugung in Motoren mit innerer Verbrennung oder Brennstoffzellen verwendet. In diesem Fall gibt es Wärme, elektrische Energie oder mechanische Energie und ein unschädliches Nebenprodukt – Wasser – ab, wobei CO₂ und andere Abfallstoffe weggelassen werden, die bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffbrennstoffen in jeglicher Form üblich sind. Kohlenstoff ist der Hauptbestandteil von Treibhausgasen, und Wasserstoffenergie sollte seine Produktion reduzieren. Das vorherrschende Problem sind die Stickoxide, die im Inneren des Wasserstoffmotors ausgestoßen werden. Seine Menge hängt vom Sauerstoffüberschuss, der Temperatur, dem Druck und der Zeit ab, in der die Rauchgase im Verbrennungsmotor bei hohen Temperaturen gehalten werden.¹

Farben des Wasserstoffs

Wasserstoff wird auf unterschiedliche Weise gewonnen; Daher ist es in Gruppen unterteilt, die mit verschiedenen Farben gekennzeichnet sind.

Brauner und grauer Wasserstoff

Eine Möglichkeit der Wasserstofferzeugung ist die Gewinnung aus fossilen Brennstoffen (braun) und Erdgas (grau).

Wasserstoff entsteht als Nebenprodukt verschiedener industrieller Prozesse. Die gebräuchlichste Wasserstofferzeugung erfolgt durch "Dampfreformierung", d. h. die Quelle wird mit Wasser bei hoher Temperatur erhitzt. Grauer Wasserstoff wird heute am häufigsten produziert. Die Dampfreformierung

¹ Wasserstoff aus erneuerbaren Quellen gewinnen [online]. Erhältlich bei: <https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2006/08%20-%20Brandejska.pdf>

ist jedoch von fossilen Brennstoffen abhängig und erzeugt dabei eine große Menge CO₂ und wird daher für die zukünftige Wasserstoffproduktion nicht berücksichtigt.

Blauer Wasserstoff

Grauer und brauner Wasserstoff kann durch die Abscheidung des erzeugten CO₂ mithilfe der CCS-Technologie (Carbon Capture and Storage) und der CCU-Technologie (Carbon Capture and Use) verbessert werden. Auf diese Weise entsteht sogenannter blauer Wasserstoff. Die gesamte CO₂-Produktion in diesem Prozess ist geringer, obwohl die Quelle Erdgas oder Methan ist, da ein erheblicher Teil der Emissionen abgeschieden wird.

Rosa Wasserstoff

Pinker Wasserstoff wird durch Kernenergie hergestellt und ist emissionsarm. Manchmal ist es mit lila oder gelb gekennzeichnet. Über die Kennzeichnung ist noch nicht entschieden.

Grüner Wasserstoff

Der Hauptzweck der Wasserstofftechnologie besteht darin, die Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen zu verringern und "grünen Wasserstoff" zu produzieren. Diese Art von Wasserstoff wird während eines Elektrolyseprozesses erzeugt, wenn Wassermoleküle mit Hilfe von Strom in zwei Wasserstoffatome und ein Sauerstoffatom gespalten werden. Wenn die Energiequelle für diesen Prozess aus erneuerbaren Quellen stammt, wird sie als "grüner" und damit als "grüner Wasserstoff" bezeichnet.

Wasserstoff hat das erhebliche Potenzial, die Energienutzung zu dekarbonisieren. Um sein Potenzial auszuschöpfen, müssen wir einige Hindernisse überwinden, vor allem im Zusammenhang mit Lagerung, Transport und Vertrieb.²

² Das Gas der Zukunft. Wie weit ist die Tschechische Republik auf dem Weg zu ihrer Nutzung? - Ekolist.cz. Ekolist.cz: Umwelt, Natur, Ökologie, Klima, Biodiversität, Energie, Landschaft, Verkehr und Reisen [online]. Erhältlich bei: <https://ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/vodik-v-cesku.jak-daleko-jsme-na-ceste-k-vyuziti-plynu-budoucnosti>

1 WASSERSTOFF

ZIELE:

- Primäre Eigenschaften von Wasserstoff und seinen Isotopen zu benennen;
- Wasserstofffarben zu erkennen und seine Erfassungsmittel zu vergleichen;
- Um die Temperatur zu definieren, bei der Wasserstoff flüssig wird.

SCHLÜSSELWÖRTER:

Wasserstoff, Wasserstofffarben, Wasserstoffisotope, kritische Temperatur

Wasserstoff ist das einfachste und leichteste bekannte Element. Es ist 14,38-mal leichter als Luft und leitet Wärme 7-mal besser als Luft. Es ist eines der wichtigsten biogenen Elemente. Zusammen mit Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor bildet Wasserstoff die Bausteine für das Leben auf der Erde, daher gibt es einen hohen Gehalt an Wasserstoff im Erdöl und Erdgas. Die Protonenzahl von Wasserstoff ist 1 und das Symbol H.

Reiner Wasserstoff ist auf der Erde selten, während er leicht ins Universum diffundiert oder sich mit anderen Elementen verbindet, wodurch sogenannte Hydride entstehen.

Das gebräuchlichste Hydrid ist Wasser_{H₂O}, das aus zwei Wasserstoffatomen und einem Sauerstoffatom besteht.³

1.1 CHARAKTERISTIK VON WASSERSTOFF

Wasserstoff ist ein farb-, geschmacks- und geruchloses Gas. Aufgrund seiner hohen Reaktivität und seines Siedepunktes ist der Einsatz von Geruchsstoffen begrenzt. Die Wasserstoffflamme ist bei Tageslicht fast unsichtbar. Es diffundiert schnell, selbst durch scheinbar hochdichte Materialien (einige Metalle und Kunststoffe). Er ist leichter als Luft und steigt in der Atmosphäre mit einer Geschwindigkeit von 20 m pro Sekunde auf. Wenn es sich schnell ausdehnt, kann es sich selbst entzünden.

³ KOTEK, Lubos. Besonderheiten der Wasserstoff-Risikoanalyse. Automa: ein Magazin für Automatisierungstechnik [online]. Erhältlich bei:
http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=31466

Er hat eine sehr geringe Zündenergie und kann mit einer Energie von nur 0,02 J ausgelöst werden. Die kritische Temperatur von Wasserstoff liegt bei $-239,96\text{ °C}$. Oberhalb dieser Temperatur kann es nicht in flüssigem Zustand auftreten. Deshalb ist die Speicherung von Wasserstoff in flüssigem Zustand energetisch und wirtschaftlich anspruchsvoll. Wasserstoff verursacht auch die sogenannte Wasserstoffversprödung und Wasserstoffkorrosion. Diese Prozesse finden vor allem dort statt, wo das Material mechanisch beansprucht wird und ihre Anfangsphasen für das Auge nicht sichtbar sind, da sie im Inneren des Materials ablaufen. Bei einem Temperaturanstieg von mehr als 20 K pro Stunde wird Wasserstoff in den Rissen eingeschlossen, sammelt sich in den Hohlräumen (sog. "Wasserstofffallen") und bewirkt die Ausdehnung der Risse.⁴

Isotope des Wasserstoffs

Ein Wasserstoffatom besteht aus einem Proton. Es ist das einfachste Isotop im Universum. Die Isotope unterscheiden sich durch die Anzahl der enthaltenen Neutronen. Wasserstoff hat drei bekannte Isotope, die natürlich auf der Erde vorkommen. Das am häufigsten vorkommende Isotop ist Protium (${}^1\text{H}$), das aus einem Proton und keinem Neutron besteht. Das nächste Isotop ist Deuterium (${}^2\text{H}$), bestehend aus einem Proton und einem Neutron. In chemischen Formeln ist es unter dem Symbol D zu finden. Das dritte Isotop ist Tritium (${}^3\text{H}$), bestehend aus einem Proton und zwei Neutronen. Deuteriumoxid D_2O (schweres Wasser) ist in Wasser vorhanden. Seine Konzentration nimmt während der Wasserelektrolyse zu. Sein Schmelzpunkt ($3,79\text{ °C}$) und Siedepunkt ($101,4\text{ °C}$) sind höher als bei H_2O . Tritium ist ein radioaktives Gas mit schwacher β Strahlung, das im Gegensatz zu Deuterium instabil ist und eine Halbwertszeit von 12,3 Jahren hat. In chemischen Formeln ist es unter dem Symbol T zu finden. Es wird in Kernreaktoren bei der Herstellung von Plutonium aus natürlichem Uran hergestellt. Es wird in Wasserstoffbomben, fluoreszierenden Farben oder leuchtenden Uhrzeigern verwendet.⁵

1.2 GESCHICHTE

Der britische Wissenschaftler Henry Cavendish gilt als Entdecker von Wasserstoff, als er mit Säuren und deren Reaktion mit unedlen Metallen experimentierte. Bei diesen Experimenten entdeckte er farbloses, brennbares Gas, das den Namen Wasserstoff erhielt. Die Entdeckung wurde 1766 gemacht. Cavendish schloss auch die Hypothese aus, dass Wasser ein chemisches Element ist. Der Name

⁴ DLOUHÝ, Petr und Luděk JANÍK. Sicherheit. Tschechische Wasserstoff-Technologieplattform [online]. Erhältlich bei: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/bezpecnost/496-bezpecnost>

⁵ Wasserstoff: Die Isotope und Formen. In: Infoplease [online]. Erhältlich bei: <http://www.infoplease.com/encyclopedia/science/hydrogen-theisotopes-forms.html>

Wasserstoff kommt aus dem Griechischen hydro und gene – wasserbildend und wurde erstmals von dem französischen Chemiker A. L. Lavoisier verwendet, der das französische Wort hydrogène prägte. Sir W. R. Grove, ein britischer Wissenschaftler, war der erste, der mit der Wasserelektrolyse experimentierte. Er nutzte Elektrizität, um Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff aufzuspalten. Er hat auch herausgefunden, dass Strom durch die Kombination von Sauerstoff und Wasserstoff erzeugt wird, in einem Prozess, der der Elektrolyse entgegengesetzt ist. Er führte ein Experiment mit zwei Platinplatten durch, die in zwei separate Behälter eingesetzt wurden. Dann legte er diese Behälter in verdünnte Schwefelsäure und stellte fest, dass in der Gaskammer ein elektrischer Strom zwischen den Elektroden fließt und Wasser entsteht. Indem er weitere solcher Apparate anschloss, erhöhte er die Spannung in dieser "Gasbatterie". Später haben Chemiker I. Mond und Ch. Langer verwendeten den Begriff Brennstoffzelle.⁶

ZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS:

- Wasserstoff ist das leichteste chemische Element der Protonenzahl 1;
- Wasserstoffisotope unterscheiden sich in der Anzahl der Neutronen im Kern;
- Henry Cavendish gilt als Entdecker des Wasserstoffs.

FRAGEN AM ENDE DES KAPITELS:

1. Definieren Sie Wasserstoff als chemisches Element, sein chemisches Symbol und seine Protonenzahl.
2. Wie viele Isotope gibt es in Wasserstoff und wie heißen sie?
3. Bei welcher Temperatur wird Wasserstoff flüssig?
4. In welchem Jahr hat Henry Cavendish Wasserstoff entdeckt?
5. Welcher französische Chemiker nannte Wasserstoff?
6. Mit welchen Farben wird Wasserstoff gekennzeichnet und welche werden aus fossilen Brennstoffen gewonnen?
7. Beschreiben Sie den Prozess, in dem grüner Wasserstoff hergestellt wird.

⁶ Die Geschichte der Entdeckung von Sauerstoff und Wasserstoff, den Elementen, aus denen Wasser besteht. In: BŘÍŽĎALA, Jan. EChem. Buch: Multimediales Chemie-Lehrbuch [online]. Erhältlich bei: <http://www.e-chembook.eu/cz/historie-objevu-kysliku-a-vodikuprvku-wasserbildend>

2 WASSERSTOFFERZEUGUNG AUS FOSSILEN BRENNSTOFFEN

ZIELE:

- Wasserstoff als Energievektor zu definieren;
- die Unterschiede zwischen Dampfreformierungs- und Partialoxidationstechnologien zur Gewinnung von Wasserstoff zu erkennen
- den Prozess der Gewinnung von Wasserstoff aus Raffineriegas zu beschreiben
- um weitere Technologien zur Gewinnung von Wasserstoff aus Raffineriegas zu nennen.

SCHLÜSSELWÖRTER:

Energievektor, Dampfreformierung, partielle Oxidation, kryogene Trennung, Absorption, Diffusion, Plasmareformierung

Wasserstoff ist kein herkömmlicher Kraftstoff; Es ist ein Energievektor oder -träger. In der Praxis bedeutet dies, dass Wasserstoff nicht frei abgebaut werden kann und energetisch anspruchsvoll ist, da er auf unserem Planeten nicht in seiner reinen Form vorkommt. Daher muss es mit einer großen Menge an Energie hergestellt werden, die wiederum kohlenstofffrei aus erneuerbaren Ressourcen gewonnen werden kann. Aber leider wird es hauptsächlich mit fossilen Brennstoffen hergestellt, die den Treibhauseffekt verursachen. Die gebräuchlichsten Mittel zur Wasserstofferzeugung sind die Dampfreformierung, die partielle Oxidation und die Vergasung von Kohle. Dabei kommen Kohle, Öl, Erdgas und Methan zum Einsatz. Nebenprodukte sind CO und CO₂.

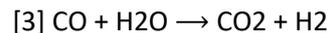
2.1 DAMPF-REFORMATION

Bei der Dampfreformierung reagiert Kohlenwasserstoff (z.B. Methan) mit Wasserdampf im Katalysator. Das Produkt dieses Prozesses ist Kohlenmonoxid, Wasserstoff [1] und im Restdampf Kohlendioxid [2]. Enthält die verwendete Quelle eine Schwefelverbindung, ist eine Entschwefelung erforderlich.



Es werden ein Druck von 3-5 MPa und Temperaturen zwischen 750 – 800 °C aufgebracht. Als Katalysator wird Nickeloxid verwendet. Das Dampfverhältnis beträgt 3:1, um eine Kohlenstoffablagerung im Katalysator zu vermeiden. 9 Produziertes Kohlenmonoxid erfährt eine

Wasser-Gas-Verschiebung, und es werden mehr Kohlendioxid und Wasserstoff hergestellt. Diese Reaktion ist exotherm und erfolgt in zwei Stufen. In der ersten Stufe werden Eisenoxid und Chromoxid als Katalysatoren eingesetzt. Es ist ein weniger reaktiver Katalysator und resistent gegen Verunreinigungen. Die Reaktoreintrittstemperatur beträgt 380 °C und die Austrittstemperatur 500 °C. In der zweiten Phase des Prozesses werden viel niedrigere Temperaturen (180 – 230 °C) verwendet. Dies wird durch die Verwendung eines hochreaktiven Kupferkatalysators ermöglicht. Auf diese Weise wird die Konzentration von Kohlenmonoxid auf 0,2 – 0,3 % gesenkt.



Wasserstoff, der zur Hydrierung verwendet wird, darf keine Sauerstoffverbindungen (CO und CO₂) enthalten und muss wieder in Methan umgewandelt werden [4,5]. Dieser Prozess wird in einem Methanisierungsreaktor bei einer Temperatur von etwa 400 °C durchgeführt. Wenn der CO- und CO₂-Gehalt im Rohgas 3 % übersteigt, muss es abgekühlt werden, da beide Reaktionen exotherm sind.

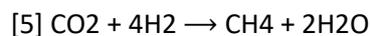
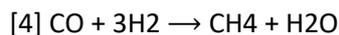
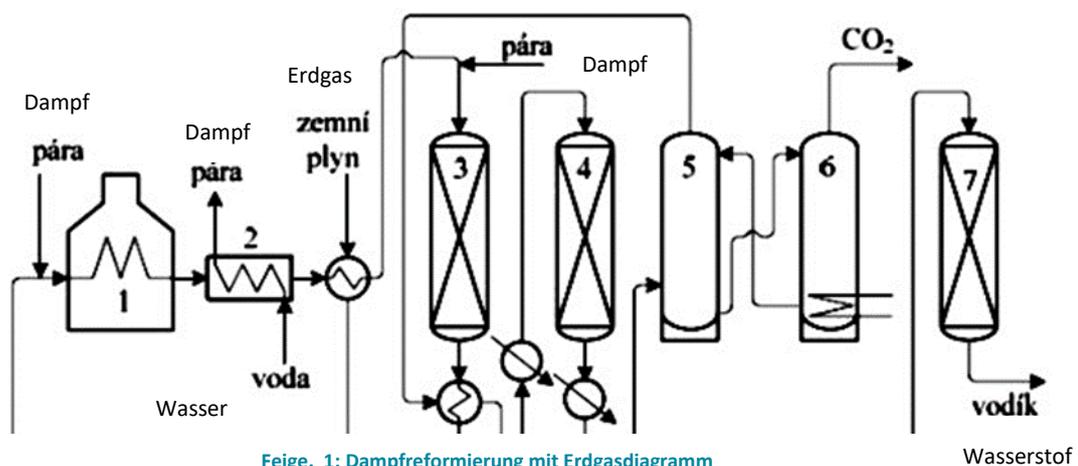


Abbildung Zahl Eins zeigt ein vereinfachtes Diagramm der Dampfreformierung mit Erdgas. Erhitztes Erdgas wird nach der Entschwefelung in einem Reformer mit Dampf vermischt, wo Reaktionen [1] und [2] ablaufen. Zuerst durchlaufen die Produkte einen auf 750 °C erhitzten Reformer und dann einen Schichtreaktor, wo sie auf 360 °C abgekühlt werden. Bei den folgenden beiden Stufen handelt es sich um Hochtemperatur- und Niedertemperatur-Shift-Konverter, bei denen CO in CO₂ umgewandelt wird [3]. Die Gase werden dann zum Absorber geleitet, wo mit Hilfe von Ethanolamin oder anderen Mitteln CO₂ absorbiert wird. Schließlich werden verbleibendes CO und CO₂ in einem Methanisierungsreaktor



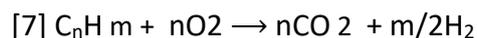
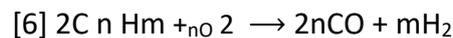
Feige. 1: Dampfreformierung mit Erdgasdiagramm

in Methan umgewandelt [4,5]. Auf diese Weise entsteht Wasserstoff mit einer Reinheit von 98 %, die restlichen 2 % sind hauptsächlich Methan.

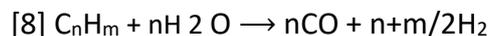
Der Wirkungsgrad der Dampfreformierung liegt zwischen 70 – 85 %, abhängig von der Reinheit des Wasserstoffs und der Menge des Wasserdampfs. Kohlendioxid, das bei der Dampfreformierung oder partiellen Oxidation entsteht, wird in die Luft abgegeben, gereinigt, liquidiert oder in Feststoff umgewandelt (Trockeneis) und zur Kühlung in der Lebensmittelindustrie verwendet.⁷

2.2 PARTIELLE OXIDATION

Die partielle Oxidation ist bei der Wasserstoffproduktion weit verbreitet: Es werden gasförmige und flüssige Materialien aus der primären und sekundären Ölverarbeitung verwendet. Häufig werden Schwerölrückstände vergast (Vakuurrückstände, Propanasphalt u.a.). Der Vergasungsprozess verwendet Sauerstoff und Dampf bei 1300-1500 C und 3-8 MPa. Eine begrenzte Menge an Sauerstoff ermöglicht eine partielle Oxidation. Die partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffquellen (C_nH_m) erfolgt teilweise durch Reaktionen [6] und teilweise [7]. Das Produkt der Reaktion ist Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Beide Reaktionen sind exotherm und erhitzen das Gemisch auf 1500 °C.



Der Teil der Quellen, der nicht durch Oxidation vergast wird, wird durch endotherme Reaktion mit Wasserdampf vergast [8]. Die Dampfvergasung führt zu einem hohen Wasserstoffgewinn und zur Absenkung der Prozesstemperaturen auf 1350 °C.



Das Produkt der partiellen Oxidation verschiedener Quellen ist immer ein Gemisch aus CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ und den schwefelhaltigen Verbindungen H₂S und COS. Das schädliche Nebenprodukt ist Ruß.

⁷ Herstellung von Wasserstoff durch Dampfreformierung. Petroleum.cz, [online] Verfügbar bei: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>

Abbildung 2 zeigt ein vereinfachtes Diagramm der partiellen Oxidation von Schwerölrückständen. Erwärmte Schwerölrückstände werden in einem Strom aus Dampf und Sauerstoffgemisch dispergiert. In einem Generator wird das Gas von 1350 C erzeugt und an einen Dampfreaktor angeschlossen. Das Gas wird schnell durch den Reaktor bewegt, um Rußablagerungen zu vermeiden. Das Gas wird dann im Kessel über die Temperatur von gesättigtem Wasserdampf (ca. 260 °C) abgekühlt und gleichzeitig Hochdruckdampf von 12 MPa erzeugt. Ein Teil des Dampfes wird bei der partiellen Oxidation verwendet (20 %), der Rest in anderen Anwendungen. Im nächsten Teil des Prozesses wird das Generatorgas durch Wasserdispersion in einem Kühler gekühlt, der einen Teil des Rußes entfernt. Zum Schluss wird das Gas in einem Gasreiniger vollständig gereinigt.

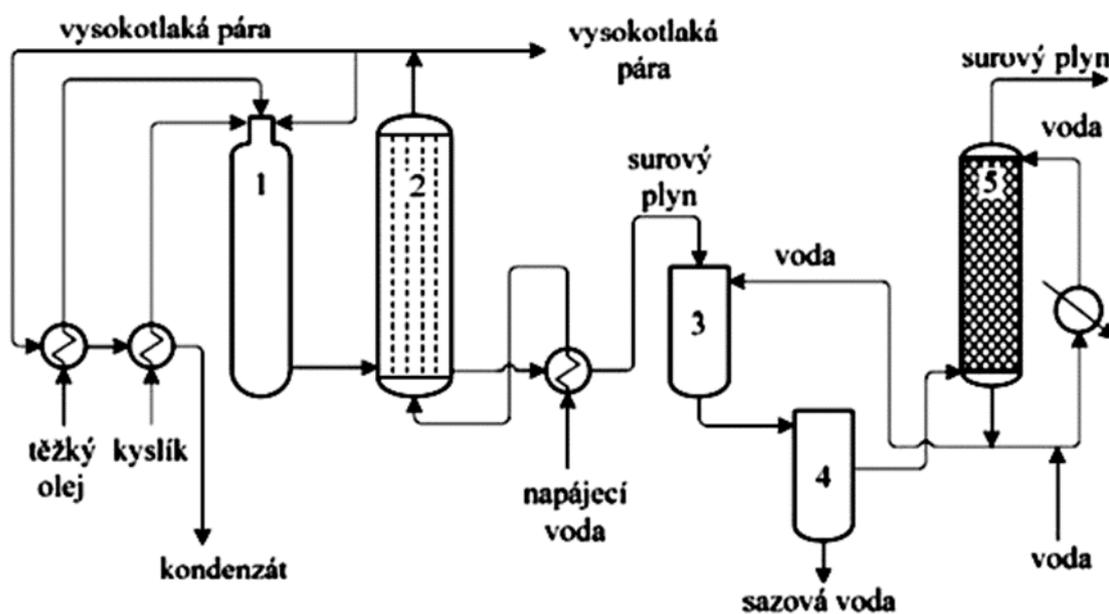


Abb. 2: Diagramm der partiellen Oxidation von Erdöl (1 – Generator, 2 – Kessel, 3 – Kühler, 4 – Abscheider, 5 – Reiniger)

Schwefel wird aus dem endgültigen Generatorgas entfernt. Das CO wird in CO₂ umgewandelt, das ebenfalls aus dem Gas entfernt wird. Restliches CO und CO₂ werden dann mittels Methanisierung extrahiert. Umwandlung, Reinigung und Methanisierung werden auf die gleiche Weise wie bei Erdgas abgewickelt.

Die Wirksamkeit der partiellen Oxidation von Ölfractionen ist im Allgemeinen geringer als die der Dampfreformierung, in der Regel etwa 50 %. Wie bei der Dampfreformierung sind die Investitionsanforderungen sehr hoch, aber diese sind im Vergleich zu 1 m³ Wasserstoff nicht in meinem energetischen Bedarf enthalten. Die partielle Oxidation erfordert einen höheren Druck und eine höhere Temperatur als die Dampfreformierung. Daher ist der energetische Bedarf höher. Wenn

man die Umgebung betrachtet, ist die partielle Oxidation nicht besser als die Dampfreformierung. Es entsteht eine große Menge an Treibhausgasen. Aufgrund der begrenzten Nutzung von Schwerölrückständen, der wenigen Verkaufsmöglichkeiten und der schwindenden Vorräte an fossilen Brennstoffen hat die partielle Oxidation ein höheres Potenzial für ihre Verwendung.

2.3 WASSERSTOFFERZEUGUNG AUS RAFFINERIEGAS

Wasserstoff wird auch aus Gasen gewonnen, die bei der Verarbeitung von Öl freigesetzt werden. Zu diesen Verfahren gehören das Hydrocracken und die Hydrierung. Wasserstoff wird in der Regel durch Gaskohlenwasserstoffe, vor allem Methan, verdünnt. Die Methoden zur Abscheidung von Wasserstoff sind kryogene Trennung, Absorption oder Diffusion.

Kryogene Trennung. Der erste Schritt besteht darin, saure Gase (CO₂, H₂O) und Wasser zu entfernen. Der nächste Schritt besteht darin, das Gas auf -150 °C bei 1,4 bis 3,5 MPa abzukühlen, was zu einer Kohlenwasserstoffkondensation führt. Die Reinheit von Wasserstoff liegt bei etwa 90 % des Volumens. Da die Abkühlphase ein energetisch anspruchsvoller Prozess ist, der die Kosten erhöht.

Absorption. Die unerwünschten Stoffe werden aus dem Gas entfernt, indem sie in Aktivkohle (CO₂, CH₄, N₂) und Zeolith-Molekularsieb (CO, CH₄) eingefangen werden. N₂). In dem Moment, in dem das eine Absorptionsmittel voll ist, wird der Gasstrom zum zweiten Absorptionsmittel geleitet, und das erste regeneriert sich durch Verdrängung von Kohlenwasserstoffen.

Verbreitung. Der Diffusionsprozess trennt Wasserstoff mit semipermeablen Membranen von Methan und anderen Gasen. Das kleine Molekül des Wasserstoffs diffundiert durch die Membran, während andere Gase aufgefangen werden. Membranen werden aus Palladium oder einer Legierung mit Silber hergestellt. Der Prozess findet bei 350 C und 2 MPa statt.⁸

2.4 ANDERE TECHNOLOGIEN, DIE FOSSILE BRENNSTOFFE NUTZEN

Kohlevergasung

Die Kohlevergasung ist die älteste Methode zur Gewinnung von Wasserstoff. Kohle wird auf 900 °C erhitzt; Auf diese Weise wird es in Koksofengas umgewandelt. Es ist ein Gas, das Wasserstoff, Methan,

⁸ BLAŽEK, Josef und Vratislav RÁBL. Grundlagen der Ölaufbereitung und -verwertung. 2., pr. Prag: UCT, 2006, 254 S. ISBN 80-708-0619-2

Oxidmonoxid und eine kleine Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthält. Der Anteil an Wasserstoff liegt bei fast 60 %. Das Gas wird mit Dampf und Katalysatoren auf Nickelbasis gemischt

Katalytische Reformierung

Die katalytische Reformierung nutzt katalytische Reaktionen, um hauptsächlich Benzin mit niedriger Oktanzahl und hohem Siedepunkt zu Aromaten mit hoher Oktanzahl zu verarbeiten. Katalysatoren (Pt, Rh usw.) werden bei der Cyclisierung und Dehydrierung eingesetzt, wobei Wasserstoff ein Abfallprodukt ist.

Plasma-Reformierung

Es gibt verschiedene Verfahren, bei denen die Plasmareformierungstechnologie verwendet wird. Das bekannteste ist das Kvaerner-Verfahren, das von der gleichnamigen norwegischen Firma entwickelt wurde. Dank neuer Technologien ist dies ein umweltfreundliches Verfahren. Kohlenwasserstoffe werden in einem Reaktor mit einem Plasmabrenner bei hohen Temperaturen (1600 - 2000°C) in Kohlenstoff und Wasserstoff gespalten. Der größte Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zu den anderen Verfahren besteht darin, Kohlenstoff in Ruß umzuwandeln, ohne schädliches CO₂ zu produzieren. Plasmareformierungsprodukte bestehen zu 48 % aus reinem Wasserstoff, zu 40 % aus Kohlenstoff in Form von Ruß und zu 10 % aus überhitztem Wasserdampf. Der Nachteil gegenüber anderen Verfahren ist der hohe Energiebedarf, 2-2,5 kWh Energie pro 1 m³ von H₂.

In diesem Kapitel wurden die gängigsten Methoden der Wasserstofferzeugung aus fossilen Brennstoffen beschrieben. Mit der Zeit steigt die Effizienz dieser Methoden und der Energiebedarf sinkt. Das zugrunde liegende Problem bei der Nutzung fossiler Brennstoffe zur Herstellung von Wasserstoff ist die intensive Nebenproduktion von Treibhausgasen. Sie müssen dauerhaft gelagert werden, um ihre Freisetzung in die Atmosphäre zu verhindern. Dazu werden leere Öltanks oder unterirdische Wasserreservoirs verwendet. Eine Studie aus dem Jahr 1996 zeigte, dass die Kapazität zur Speicherung von Treibhausgasen in Europa 806 Milliarden Tonnen CO₂ beträgt. Der größte Teil dieser Kapazität (476 Milliarden Tonnen CO₂) befindet sich auf dem norwegischen Festlandsockel in unterirdischen Wasserreservoirs. Diese Kapazität würde das CO₂ decken, das seit Jahrhunderten von allen Kraftwerken in Westeuropa produziert wird.⁹

⁹ Wasserstofftechnologien. Bellona, [online]. Erhältlich bei: <http://www.interstatetraveler.us/Reference-Bibliography/Bellona-HydrogenReport.html>

ZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS:

- Wasserstoff gehört nicht zu den traditionellen Kraftstoffen, aber er ist ein Energieträger;
- Während des Prozesses der Dampfreformierung reagiert die Wasserstoffverbindung in Gegenwart eines Katalysators mit Wasserdampf;
- Bei der partiellen Oxidation werden Schwerölfractionen unter Verwendung von Sauerstoff und Wasserdampf unter hohem Druck und hohen Temperaturen vergast;
- Wasserstoff kann aus Gasen gewonnen werden, die bei der Ölverarbeitung entstehen;
- Eine weitere Möglichkeit, Wasserstoff zu gewinnen, ist aus fossilen Brennstoffen.

FRAGEN AM ENDE DES KAPITELS:

1. Erklären Sie das Konzept von Wasserstoff als Energievektor.
2. Aus welchen Stoffen wird bei der Dampfreformierung Wasserstoff gewonnen?
3. Welche chemischen Stoffe bilden sich bei der Stoffumwandlung bei einer Dampfreformierung?
4. Bei welchen Temperaturen und Drücken bildet sich bei der partiellen Oxidation Wasserstoff?
5. Ist eine Wasserdampfumformung der partiellen Oxidation für die Wasserstofferzeugung geeigneter?
6. Was sind die drei Hauptprozesse, um Wasserstoff aus Raffineriegas herzustellen?
7. Nennen Sie drei weitere Möglichkeiten, Wasserstoff aus fossilen Brennstoffen herzustellen.

3 WASSERSTOFFERZEUGUNG AUS NACHWACHSENDEN ROHSTOFFEN

ZIELE:

- das Prinzip der Wasserelektrolyse zu definieren;
- den Unterschied zwischen alkalischer Wasserelektrolyse, Hochtemperaturelektrolyse und thermochemischer Wasserspaltung zu beschreiben;
- Benennung anderer alternativer Technologien der Wasserstofferzeugung;
- das Prinzip der Wasserstofferzeugung mit Hilfe biotechnologischer Verfahren zu erklären.

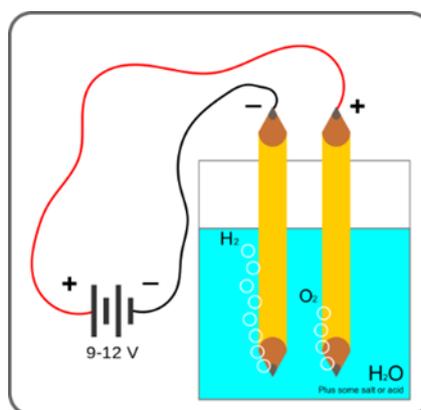
SCHLÜSSELWÖRTER:

Wasserelektrolyse, Hochtemperaturelektrolyse, Westinghouse Schwefelkreislauf, solarbetriebenes Wasserstoffkraftwerk, Pipi-Power, Biomasse, Photolyse, Fermentation, Dunkelfermentation

Mehr als 70 % der Erdoberfläche sind von Wasser bedeckt. Der Massenanteil von Wasserstoff in Wasser beträgt 11,2 %. Wie bereits erwähnt, bindet Wasserstoff bei der Verbrennung Sauerstoff und erzeugt Wasser. Daher gilt Wasserstoff als erneuerbare Energiequelle.

3.1 WASSERELEKTROLYSE

Bei der Wasserelektrolyse wird Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff getrennt. Elektrischer Gleichstrom fließt durch die wässrige Lösung und spaltet chemische Bindungen zwischen Wasserstoff und Sauerstoff. Wasser reagiert an der Anode zu O_2 und an der Kathode H_2 (F. 5) $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$. Der an der Kathode erzeugte Wasserstoff wird aufgefangen und gespeichert. Der Vorgang kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden, und es wird nur Strom benötigt. Bei diesem Verfahren wird hochreines Wasserstoffgas erzeugt, ohne dass eine weitere Reinigung erforderlich ist. Daher eignet sich diese Methode überall dort, wo reiner Wasserstoff und Sauerstoff benötigt werden. Die Apparatur, die für die Elektrolyse verwendet wird, wird als Elektrolyseur bezeichnet. Es besteht aus einem Behälter, einer Elektrode und einem Elektrolyten. Der Wirkungsgrad des Prozesses liegt zwischen 80 – 92 % und kann gesteigert werden



Feige. 3: Diagramm der Wasserelektrolyse

durch den zusätzlichen Elektrolyten, der die Wasserleitfähigkeit erhöht. Die Elektrolyse wird vor allem wegen der hohen Stromkosten nicht eingesetzt. Der Wirkungsgrad der Stromerzeugung beeinflusst

den Wirkungsgrad der Elektrolyse. Derzeit liegt die Effizienz der Stromerzeugung zwischen 30 und 40 % unter Verwendung der verfügbaren Ressourcen. Daher liegt die Wirksamkeit der Elektrolyse irgendwo zwischen 25-35%. Im Vergleich zu anderen Verfahren hat die Elektrolyse einen hohen Energiebedarf. Der Stromverbrauch beträgt 5,2 kWh pro 1 Mio. ³ Wasserstoff, was 57 kWh pro 1 kg entspricht. Die Elektrolyse ist eine vielversprechende Option für die kohlenstofffreie Wasserstofferzeugung aus nachwachsenden Rohstoffen.¹⁰

Die Elektrolyse kommt dort zum Einsatz, wo bezahlbare "grüne" Energie zur Verfügung steht und ein Energieüberschuss vorhanden ist. Zusätzlich wird Sauerstoff produziert, der ebenfalls genutzt werden kann.

3.2 ALKALISCHE WASSERELEKTROLYSE

Saure oder alkalische Lösungen werden verwendet, um Wasser zu spalten. Ein alkalischer Elektrolyt ist ein idealer Schutz vor Korrosion, die bei der Verwendung von Säuren auftritt. Häufig wird hochkonzentriertes Kaliumhydroxid (KOH 25-30%) verwendet. Für den korrekten Prozess wird eine große Kontaktfläche zwischen Elektroden mit Elektrolyten benötigt. Anschließend wird das Endprodukt von den Elektroden getrennt. Für Kathoden wird kohlenstoffarmer Stahl verwendet, der manchmal mit einer dünnen Nickelschicht überzogen ist. Die Anoden bestehen aus vernickeltem kohlenstoffarmem Stahl oder Nickelstahl. Platin wird nur selten als Katalysator eingesetzt. Eine Membran trennt die Elektroden, um eine Reaktion zwischen erzeugtem Wasserstoff und Sauerstoff zu vermeiden. Früher wurde die Membran aus Asbest hergestellt, aber aufgrund der Risiken, die sie für unsere Gesundheit darstellt, wurde sie verboten und neue Materialien wurden getestet.

3.3 POLYMER-ELEKTROLYT-MEMBRAN-ELEKTROLYSE

Bei der Polymerelektrolytelektrolyse wird die Protonenaustauschmembran (PEM) verwendet, um die zu übertragen. Wasser wird mit einer Bipolarplatte in Kontakt gebracht; Es zirkuliert zur Anode, wo es in Sauerstoff gespalten wird. Die erzeugten Protonen werden durch das PEM zur Kathode transportiert. Die Elektronen treten aus der Anode durch den externen Stromkreis aus, der die

¹⁰ DOUCEK, A., JANÍK, L., TENKRÁT, D., DLOUHÝ, P. *Mit Wasserstoff erneuerbare Energien regulieren* [online]. Chemagazin, 2010, Nr.3, Vol. 20. Erhältlich bei: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/Datei/CHXX3_cl1.pdf

treibende Kraft der Reaktion (Zellspannung) liefert. Auf der Kathodenseite rekombinieren die Protonen und Elektronen zu Wasserstoff. PEM trennt die entstehenden Gase, und die Elektroden stehen in direktem Kontakt mit PEM, um unerwünschte Reaktionen zu vermeiden. Elektroden bestehen aus Platin und aus ihren Legierungen müssen sie säurebeständig sein, da PEM die gleichen Eigenschaften wie eine aggressive Säure hat.

3.4 HOCHTEMPERATUR-ELEKTROLYSE (HTE)

Die Hochtemperaturelektrolyse wird manchmal auch als Dampfelektrolyse bezeichnet. Sie ist der Wasserelektrolyse sehr ähnlich. Der Unterschied liegt in der Form der bereitgestellten Energie. Ein Teil der Energie wird in Form von elektrischer Energie und ein Teil in Form von Wärme eingebracht. Auf diese Weise wird die Effizienz des Prozesses erhöht. Wasser und Wasserstoff treten in den Elektrolyseur ein und bilden ein angereichertes Gemisch (75 % H₂ und 25 % H₂O). Anschließend wird der Wasserstoff in der Kondensationsanlage dissoziiert. Die Reaktionen in Hochtemperaturelektrolyten werden zu Reaktionen in Festoxid-Brennstoffzellen umgekehrt. Der Energiebedarf für den Prozess liegt bei Temperaturen zwischen 600 -1000°C. Beim HTSE-Verfahren wird Wasser zunächst mit Hilfe von Kernwärmeenergie anstelle von Strom in Dampf umgewandelt und dann an der Kathode dissoziiert, um die Wasserstoffmoleküle sowie Sauerstoffionen zu bilden, die anschließend durch das Festoxidelektrolytmaterial wandern und dann an der Anodenoberfläche Sauerstoffmoleküle bilden.¹¹

Der Gesamtwirkungsgrad kann bis zu 45 -50% erreichen. Der Energiebedarf ist geringer als bei der konventionellen Elektrolyse, denn je höher die Dampftemperatur, desto geringer der Strombedarf. Es ist ein sehr sauberes Ethod der Wasserstoffproduktion und wird als einer der Kandidaten für die Wasserstoffproduktion im großen Maßstab ständig weiterentwickelt. Die Kernenergie ist eine der führenden Stromquellen.¹²

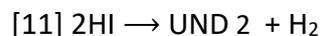
¹¹ <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/high-temperature-steam-electrolysis> 17.08.2022 [online]

¹² *Wie der Treibstoff der Zukunft produziert wird. Wasserstoff für Auto und Elektronik* [online]. Erhältlich unter http://technet.idnes.cz/how-to-produce-fuel-of-the-future-hydrogen-for-cars-ielectronics-p6d/tec_technika.aspx?c=A080127_234744_tec_technika_vse

3.5 THERMOCHEMISCHE WASSERSPALTUNG

Bei der thermochemischen Wasserspaltung wird Wasser durch chemische Reaktionen in Sauerstoff und Wasserstoff getrennt. Diese Reaktionen werden durch Wärme oder durch die Kombination von Wärme und elektrischer Energie in Hybridzyklen ausgelöst. Dieser Prozess benötigt nur Wasser und Wärme, da der Rest der chemischen Substanzen wiederverwendet wird. Die Endprodukte sind Wasserstoff und Sauerstoff.

Einer der Kreisläufe ist der thermochemische Schwefel-Jod-Kreislauf. Es handelt sich um eine kostengünstige und effiziente Methode der Wasserstofferzeugung mit Kernkraft. Der erste Schritt des Prozesses ist die Reaktion von Wasser mit Jod und Schwefeldioxid [9]. Das Ergebnis dieser Reaktion sind Schwefelsäure und Jodwasserstoff. Der nächste Schritt ist die endotherme Zersetzung von Schwefelsäure und Jodwasserstoff [10 und 11], die hohe Temperaturen (800 – 1200 °C bzw. 450 °C) erfordert.



Die Effizienz eines so komplexen Prozesses ist schwer zu ermitteln. Im Allgemeinen schwankt sie zwischen 40 – 52 % (50 % bei 950 °C). Eine höhere Temperatur bedeutet eine höhere Effizienz des Zyklus. Im Vergleich zur Elektrolyse entfällt der Energieverlust bei der Stromerzeugung. Nachteile liegen in hohen Temperaturen und aggressiven Chemikalien wie Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure. Daher müssen Behälter aus Materialien bestehen, die eine hohe Beständigkeit gegen diese Chemikalien aufweisen. Wie bei der Elektrolyse entsteht bei der thermochemischen Spaltung theoretisch kein Abfall. Allerdings gehen bei diesem Prozess bestimmte Mengen an chemischen Verbindungen verloren und müssen regelmäßig nachgefüllt werden. Dieser langfristige Technologiepfad hat potenziell geringe oder gar keine Treibhausgasemissionen, obwohl die Prozesskontrolle in der Massenproduktion eine Herausforderung darstellt, um diese Technologie in die Industrie zu überführen.

3.6 PHOTOELEKTROLYSE VON WASSER

Bei der Photoelektrolyse von Wasser wird Wasserstoff aus Wasser mit Hilfe von Sonnenlicht und speziellen Halbleitern hergestellt, die denen einer Photovoltaikzelle ähneln. Die Lichtenergie wird dann genutzt, um Wassermoleküle direkt in Wasserstoff und Sauerstoff zu dissoziieren. In der Photovoltaik ist das Prinzip so, dass zwei Halbleiter (p-Typ und n-Typ) zu einem p-n-Übergang verbunden werden. Die Ansammlung von lichterzeugten Ladungsträgern durch den p-n-Übergang bewirkt eine Bewegung von Elektronen auf die n-Typ-Seite und Löcher auf die p-Typ-Seite des Übergangs. Unter Kurzschlussbedingungen kommt es zu keinem Ladungsaufbau, da die Träger das Gerät als lichterzeugter Strom verlassen.¹⁵ Für die Photoelektrolyse wird der Halbleiter in einen Elektrolyten auf Wasserbasis getaucht, wobei anstelle der Stromerzeugung die Sonnenenergie für den Wasserspaltungsprozess genutzt wird.^{13,14}

3.7 ANDERE TECHNOLOGIEN

Westinghouse Schwefelkreislauf

Der 1975 von der Firma Westinghouse entwickelte Schwefelkreislauf ist ein hybrides thermochemisches Verfahren unter Verwendung von Schwefelsäure. Der Rohstoffeinsatz besteht aus Wasser, Schwefeldioxid. Diese werden elektrolytisch zu Wasserstoff und Schwefelsäure umgesetzt. Anschließend wird Schwefelsäure in Sauerstoff und Rohstoff zerlegt. Es ist das einfachste Schwefelverfahren und der Wirkungsgrad liegt bei etwa 40 %. Der bedeutendste Vorteil ist der 3 – 4 mal geringere Strombedarf im Vergleich zur Elektrolyse von Wasser. Der Hauptnachteil sind die stark korrosiven Eigenschaften der Schwefelsäure.

Solarbetriebenes Wasserstoffkraftwerk

Die Forschung im SolarLab konzentriert sich auf die Solarenergie. Das von diesem Unternehmen entwickelte Wasserstoffkraftwerkskonzept funktioniert nach einem einfachen Prinzip. Solarziegel werden vor der Küste platziert, und die Effizienz der Wasserstoffproduktion könnte aufgrund der kühlenden Eigenschaften des Meerwassers um bis zu 30 % gesteigert werden. Die von

¹⁴ HADRAVA, Jan, Roman VOKATÝ, HLINČÍK und Daniel TENKRÁT. Vergleich der Wasserstoffqualität aus verschiedenen Produktionstechnologien. *Brennstoff* [online]. 2013, Jg. 5, Nr. 3, S. 79–83. Erhältlich bei <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=95>

Sonnenkollektoren gewonnene elektrische Energie wird dann für die Wasserelektrolyse verwendet. Wasserstoff wird in Tanks auf dem Meeresboden gespeichert, wodurch die Explosionsgefahr eliminiert wird, und über eine Pipeline an Land verteilt, was zu einem relativ sicheren und kostengünstigen Wasserstoffproduktionsprozess führt.¹⁵

Pipi-Kraft

Gerardine Botte, Professorin für Chemie- und Biomolekulartechnik an der Ohio University, hat eine Technologie entwickelt, um Wasserstoffkraftstoff aus Urin zu erzeugen. Urin enthält zwei Verbindungen, die eine Wasserstoffquelle sein könnten: Ammoniak und Harnstoff. Die Technologie basiert auf den Prinzipien der Wasserelektrolyse mit einem Unterschied im Energiebedarf, da die Wasserstoffbrückenbindung in Ammoniak und Harnstoff schwächer ist als in Wasser. Die Technologie von Botte hat ein gewisses Potenzial in Umgebungen, in denen sich eine große Anzahl von Menschen versammelt, wie Flughäfen und Sportstadien. Es kann auch verwendet werden, wenn es um Umweltverschmutzung im Zusammenhang mit Großtierfarmen geht. Laut Professor Botte könnte der von tausend Kühen produzierte Urin 40 bis 50 kW Energie erzeugen, und schädliches Ammoniak könnte durch diesen Prozess eliminiert werden.¹⁶

3.8 BIOLOGISCHE HERSTELLUNG VON WASSERSTOFF

Biomasse gehört zu den aussichtsreichsten nachwachsenden Rohstoffen. Die energetische Nutzung einschließlich der Wasserstoffherzeugung ist vielseitig. Sein Gehalt an Biomasse (6-6,5 % Massenanteil) ist im Vergleich zu Erdgas (25 % Massenanteil) geringer, entspricht aber dem Gehalt an Wasserstoff in Kohle (5 % Massenanteil).

Trockene Biomasse

Trockene Biomasse ist eine Bezeichnung für hölzerne oder trockene Pflanzenabfälle. Es kann durch Verbrennung und Vergasung weiterverarbeitet werden.

¹⁵ MAGNESIUM, J. *Wasserstoffherzeugung mit Solarkraftwerken* [online]. Ökologisch leben. Erhältlich bei: <http://www.ekobydleni.eu/energie/vyroba-vodik-u-s-pomocisolarnich-elektren>

¹⁶ DeWEERDT, S. *Pipi-Power könnte Wasserstoffautos antreiben* [online]. Conservation Magazin. Erhältlich bei: <http://www.guardian.co.uk/environment/2011/mar/09/peepower-Kraftstoff-Wasserstoff-Urin>

Thermochemische Prozesse

Zu den thermochemischen Prozessen gehört die Dampfformung von Biomasse. Dieser zweistufige Prozess besteht aus der Pyrolyse, bei der Gasprodukte (Methan, Wasserstoff, Kohlenmonoxid) erzeugt werden, und dem zweiten Schritt, bei dem hohe Temperaturen (600°–1.000°C) verwendet werden. Im zweiten Schritt, einer Reihe von chemischen Reaktionen, werden die Restfeststoffe und das Methan mit Hilfe von Wasserstoff in Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt und die Gesamtausbeute an Wasserstoff durch Umwandlung von Kohlendioxid in Wasserstoff und Kohlenmonoxid weiter erhöht. Die im Prozess verwendeten Chemikalien können in jedem Kreislauf wiederverwendet werden, wodurch ein geschlossener Kreislauf entsteht, der nur Wasser verbraucht und Wasserstoff und Sauerstoff produziert. Materialien, die mit dieser Methode verarbeitet werden können, reichen von allgemeinen Abfällen, Abfällen aus der Lebensmittelindustrie, landwirtschaftlichen Abfällen bis hin zu Kohle. Der Prozess kann dann je nach verwendetem Rohstoff, Temperatur oder Art der Katalysatoren variieren.

Biomasse mit hohem Feuchtigkeitsgehalt

Im Vergleich zu trockener Biomasse ist Biomasse mit hohem Feuchtigkeitsgehalt aus wirtschaftlichen Gründen für traditionelle thermochemische Prozesse ungeeignet. Stattdessen durchläuft es biotechnologische Prozesse, die von Mikroorganismen in der Wasserumgebung bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck katalysiert werden. Bei diesen biologischen Prozessen werden in der Regel Algen oder anaerobe Bakterien verwendet, die in einer Umgebung ohne Luftsauerstoff vorkommen. Die Wirkung von Mikroorganismen unterscheidet sich dann je nach verwendetem Ausgangsmaterial und Prozessbedingungen.

Die gängigsten Methoden der Wasserstofferzeugung mittels biotechnologischer Verfahren im Überblick:

Direkte Photolyse

Bei der direkten Photolyse werden Sonnenlicht und von Mikroorganismen produzierte Enzyme verwendet, um Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu spalten. Das Verfahren nutzt das photosynthetische Mikroalgensystem, um Sonnenenergie zu nutzen und sie in eine chemische Energie umzuwandeln, die für die Wasserspaltung benötigt wird. Diese Prozesse sind nur unter anaeroben Bedingungen möglich, bei denen der Sauerstoffgehalt maximal 0,1 % beträgt, da die Enzyme sehr empfindlich auf die Anwesenheit von freiem Sauerstoff reagieren. Die Eintrittssubstanz der direkten Photolyse ist nur Wasser, das kostenlos und leicht zugänglich ist. Der Nachteil der direkten Photolyse ist der geringe Wirkungsgrad von 5 %, der unter Laborbedingungen auf bis zu 15 % gesteigert werden

kann. Eine weitere Möglichkeit ist die indirekte Photolyse, eine komplexere Methode, die aus mehreren Schritten besteht: Biomasseerzeugung durch Photosynthese, Konzentration der Biomasse, anaerobe Fermentation und Acetatumwandlung (Essigsäuresalze). Bei der indirekten Photolyse kommen Cyanobakterien zum Einsatz.

Gärung

Fermentation ist eine Umwandlung von Stoffen mit Hilfe von Mikroorganismen-Enzymen aufgrund der Stoffwechselaktivität. Organische Stoffe (Kohlenhydrate) werden in energiearme Verbindungen (Ethanol, Kohlendioxid) umgewandelt. Die am besten geeigneten Ressourcen sind Kartoffeln und Zuckerrohr. Es gibt zwei Hauptarten der Gärung. Die erste ist die Wasserstoffgärung (Dunkelgärung) und die zweite ist die Photogärung.¹⁷

Dunkle Gärung

Die dunkle Gärung wird von obligaten Anaerobiern und fakultativen Anaerobiern unter Ausschluss von Licht und Sauerstoff durchgeführt. Organische Verbindungen sind die primäre Energie- und Wasserstoffquelle. Verschiedene Bakterienarten nutzen die Protonenreduktion zu Wasserstoff zur Speicherung der Elektronen, die bei der Oxidation organischer Verbindungen entstehen. Die theoretische Ausbeute von 1 mol Glukose ist in der folgenden Gleichung dargestellt. Die maximale Menge an direkter Wasserstoffausbeute beträgt 4 mol und es werden 206 kJ Energie freigesetzt. Ein weiteres produzierendes 2 mol Acetat wird hergestellt, das weiter zur Gewinnung von weiteren 4 mol_{H2} verwendet werden kann.



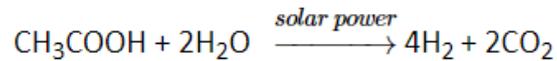
$$\Delta H_r^0 = -206 \frac{kJ}{mol}$$

Photofermentation

Ähnlich wie bei der Dunkelgärung kommt es bei der Photofermentation zur Produktion von Wasserstoff und CO₂ unter Verwendung von Bakterien und organischem Material. Der Unterschied besteht darin, dass die Prozesse mit Sonnenlicht durchgeführt werden. Eine der Gruppen von

¹⁷ BRANDEJSKA, E.; PROKES, O.; DANN, D. *Rückgewinnung von Wasserstoff aus erneuerbaren Quellen* [online]. Energie aus Biomasse, Brünn. Erhältlich bei: http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_v/papers/08-Brandejska.pdf

Mikroorganismen mit der Fähigkeit zur Photofermentation sind violette Nicht-Schwefelbakterien, die unter anaeroben Bedingungen einfache organische Säuren verwenden. Der Prozess wird durch die folgende Gleichung beschrieben:¹⁸



Der Vorteil des Einsatzes von Bakterien ist ihre Fähigkeit, den Stoffwechselprozess anzupassen. Das bedeutet, dass sie unter verschiedenen Bedingungen eingesetzt werden können. Beide Arten der Fermentation werden mit steigendem wirtschaftlichen Gewinn kombiniert, und das Acetat-Nebenprodukt der dunklen Fermentation wird für die Photofermentation genutzt. Es handelt sich um eine zweistufige Bioproduktion von Wasserstoff. Im ersten Schritt wird Wasserstoff aus organischem Material durch Wasserstofffermentation hergestellt, im zweiten Schritt wird Biogas oder Wasserstoff durch Photofermentation hergestellt. Es ist auch möglich, Energie durch die Verbrennung von Restbiomasse zu erzeugen.¹⁹

Die Wirksamkeit des Verfahrens wird durch die verwendeten Materialien und Technologien beeinflusst. Die Fermentation allein hat einen geringen Wirkungsgrad (ca. 10%), verwendet jedoch eine Kombination von Fermentationen. Der Wirkungsgrad kann bis zu 40% erreichen. Der Energiebedarf des Prozesses hängt von der Wärmemenge ab, die zur Erwärmung der Eintrittsmaterialien benötigt wird, und kann relativ hoch sein. Während des zweistufigen Fermentationsprozesses wird eine geringe Menge an NO_x- und CO-Emissionen in die Atmosphäre freigesetzt. Aufgrund der geringen Konzentrationen sollten die Emissionen die Umwelt jedoch nicht wesentlich beeinträchtigen. Die Fermentation birgt ein großes Potenzial, da sie ständig weiterentwickelt wird, und umfangreiche Forschung konzentriert sich auf die genetische Veränderung von Mikroorganismen, um die Effizienz des Prozesses zu erhöhen. Der größte Vorteil der Fermentation ist der Beitrag zur Abfallwirtschaft, da die Abfallproduktion weltweit weiter zunimmt.

¹⁸ BIČÁKOVÁ, O. *Möglichkeiten der Wasserstoffherzeugung durch biologische Prozesse* [online]. Fuels 2, 2010, S. 103-112. Erhältlich bei:

http://paliva.vscht.cz/data/clanky/29_moznosti_vyroby_vodiku_biologickymi_procesy.pdf

¹⁹ DOUCEK, A., *Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse* [online]. Tschechische Wasserstoff-Technologieplattform. Erhältlich ab: <http://hytep.cz/?loc=article&id=17>

ZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS:

- Wenn elektrischer Gleichstrom durch die wässrige Lösung fließt, spaltet er chemische Bindungen zwischen Wasserstoff und Sauerstoff-Wasser-Elektrolyse;
- Die Gesamteffizienz der Elektrolyse liegt zwischen 25 und 35 %;
- Die Elektrolyse ist energetisch sehr anspruchsvoll. Etwa 5,2 kWh, wenn sie zur Herstellung von 1 m³ Wasserstoff verwendet werden;
- Bei der Elektrolyse entsteht aufgrund des sauberen Prozesses Wasserstoffgas von hoher Reinheit;
- Die Elektrolyse wird dort eingesetzt, wo billige grüne Energie verfügbar ist;
- Saure oder alkalische Lösung wird als Elektrolyt während der alkalischen Elektrolyse verwendet;
- Bei der Polymerelektrolyt-Elektrolyse wird eine Membran verwendet, um Ionen zu transportieren.
- Ein Teil der Energie wird bei der Hochtemperatur-Elektrolyse in Form von Strom und ein Teil in Form von Wärme eingebracht.
- Bei der thermochemischen Wasserspaltung werden chemische Reaktionen durch Wärme ausgelöst und der Rest der chemischen Substanzen wird dabei recycelt.
- Bei der Photoelektrolyse werden die Elektroden in den Elektrolyten integriert, aber anstatt einen elektrischen Strom zu erzeugen, wird Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten.
- Der Schwefelkreislauf von Westinghouse nutzt elektrische Energie, Wasser und Schwefeldioxid, um Wasserstoff und Schwefelsäure zu erzeugen.
- Sonnenkollektoren, die auf dem Meeresspiegel platziert werden, können für die Wasserelektrolyse verwendet werden.
- Ammoniak und Harnstoff, die im Urin enthalten sind, werden zur Herstellung von Wasserstoff mit Hilfe der Pee Power-Technologie verwendet.
- Energie, die bei der Verbrennung oder Vergasung von Biomasse entsteht, kann zur Herstellung von Wasserstoff genutzt werden, z. B. durch Dampfreformierung.

FRAGEN AM ENDE DES KAPITELS:

1. Beschreiben Sie die wichtigsten Prinzipien der Wasserelektrolyse.

2. Welche chemische Substanz wird bei der alkalischen Wasserelektrolyse als Elektrolyt verwendet?
3. Welche chemische Substanz wird als Elektrolyt bei der Polymermembran-Wasserelektrolyse verwendet?
4. Wie hoch sind die Betriebstemperaturen bei der Hochtemperatur-Elektrolyse?
5. Welche Energie wird bei der thermochemischen Wasserspaltung verbraucht?
6. Was ist der Schwefelkreislauf von Westinghouse?
7. Wo ist der Einsatz von solarbetriebenen Wasserstoffkraftwerken am weitesten verbreitet?
8. Erkläre den Begriff Pipi-Power.
9. Nennen und erklären Sie die bekanntesten Technologien, die zur Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse verwendet werden.

4 BRENNSTOFFZELLEN

ZIELE:

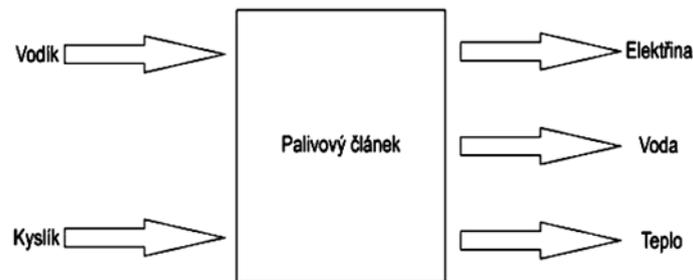
- Die Prinzipien der Brennstoffzelle zu erklären;
- Zellen nach ihren Betriebstemperaturen zu teilen;
- Zellen nach dem Elektrolyttyp zu definieren;
- um andere Komponenten eines Fahrzeugs mit Brennstoffzelle zu nennen.

SCHLÜSSELWÖRTER:

Brennstoffzelle, Elektrolyt

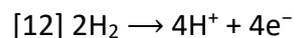
Es gibt verschiedene Arten von Brennstoffzellen, die sich vor allem durch den Elektrolyttyp und die Prozesstemperatur unterscheiden lassen. Die Systeme nutzen verschiedene chemische Reaktionen, die an Elektroden ablaufen, und die Wirksamkeit der elektrochemischen Umwandlung.

Das Prinzip der Stromerzeugung beruht auf chemischen Reaktionen zwischen Wasserstoff und Sauerstoff. Bei dieser Reaktion entstehen Energie und Wasser. Die Energie kommt in Form eines elektrischen Stroms. Die Funktion aller Brennstoffzellen beruht auf dem identischen Prinzip Abb. 14. Wenn wir auf die Elektrolyse-Wasserstoffproduktion zurückblicken, werden wir sehen, dass die Brennstoffzelle ähnlich funktioniert. In diesem Fall ist der Eingangsstoff Wasserstoff, und das Ergebnis ist elektrischer Strom. Wasserstoff wird zur Anode gepumpt. Dabei wird Wasserstoff in Anionen und

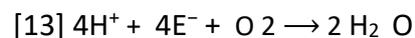


Kationen aufgespalten [12].

Feige. 3: Funktionsprinzip der Brennstoffzelle



Der Elektrolyt ermöglicht den Fluss von Protonen, verhindert aber den Fluss von Elektronen von der Anode zur Kathode. Elektronen müssen über einen externen Stromkreis in die Kathode gelangen. Der Elektronenfluss über diese Schaltung erzeugt einen elektrischen Strom. Anschließend wird die Luft zu einer Kathode geleitet, wo sie mit Wasserstoffionen verbunden wird, die zusammen Wasser und Wärme erzeugen Abb. 13.



Die Gesamtreaktion in einer Brennstoffzelle ist in Abb. 14.



Die Spannung in einer Brennstoffzelle ist sehr niedrig, etwa 1 V. Es muss viel höher sein, um in der Praxis verwendet zu werden. Um dies zu erreichen, werden mehrere Brennstoffzellen in Reihe geschaltet.

4.1 GRUNDSÄTZLICHE ORGANISATION VON BRENNSTOFFZELLEN

Brennstoffzellentypen unterscheiden sich vor allem durch den Elektrolyttyp und die Prozesstemperatur. Die Systeme nutzen verschiedene chemische Reaktionen, die an Elektroden ablaufen, und die Wirksamkeit der elektrochemischen Umwandlung.

Organisation der Brennstoffzellen nach Prozesstemperatur:

- Niedrige Temperatur 60 – 130 °C
- Mittlere Temperatur 160 – 220 °C
- Hochtemperatur 600 – 1050 °C

Organisation der Brennstoffzellen nach Elektrolyttyp:

- Alkalische Brennstoffzellen (AFC's), bei denen der Elektrolyt hauptsächlich aus verdünntem Kaliumhydroxid (KOH) besteht
- Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEMFCs), bei denen der Elektrolyt aus festem organischem Polymer besteht
- P-Hosphorsäure-Brennstoffzellen (PAFCs), bei denen der Elektrolyt Phosphorsäure (HPO_3) ist
- Molten Karbonat-Brennstoffzellen (MCFCs), bei denen der Elektrolyt ein Gemisch aus geschmolzenen Karbonaten ist
- Solidoxid-Brennstoffzellen (SOFC's), bei denen der Elektrolyt aus Oxiden ausgewählter Metalle besteht²⁰

Wasserstoffbetriebene Autos mit Brennstoffzelle müssen andere wesentliche Teile enthalten, ohne die sie nicht fahren könnten.

Kraftstofftank: Ein oder mehrere Zylinder speichern komprimierten Wasserstoff unter einem Druck von 30 bis 70 MPa.

Batterie: Speichert elektrische Energie und unterstützt das Auto beim Beschleunigen. Die durch Rekuperation gewonnene Energie wandelt die kinetische Energie beim Bremsen oder Abbremsen in elektrische Energie um.

²⁰ Vlk, F. Alternativy pohony motorových vozidel, Brno: Selbstverlag, 2004. 234 Seiten, ISBN 80-239-1602-5

Elektromotor: Ein Motor mit hohem Drehmoment treibt die Vorder- oder Hinterachse an. Die Energie wird direkt aus der Brennstoffzelle oder der Batterie bezogen. Er ist wartungsärmer als ein Verbrennungsmotor.

ZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS:

- Das Prinzip der Stromerzeugung basiert auf der chemischen Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff;
- Brennstoffzellen werden nach ihrer Betriebstemperatur in eine Niedertemperatur-, Mitteltemperatur- und Hochtemperaturgruppe eingeteilt;
- Nach ihrem Elektrolyttyp werden Brennstoffzellen in alkalische, Polymer-, Phosphorsäure-, geschmolzene Karbonat- und Festoxid-Brennstoffzellen unterteilt

FRAGEN AM ENDE DES KAPITELS:

1. Welche chemischen Reaktionen laufen in einer Brennstoffzelle ab?
2. Welchen Spannungswert erzeugen Brennstoffzellen?
3. Bei welchen Temperaturen arbeiten Hochtemperatur-Brennstoffzellen?
4. Welche chemische Substanz bildet den Elektrolyten von alkalischen Brennstoffzellen?

5 SICHERHEIT UND WASSERSTOFFSPEICHERUNG

ZIELE:

- Festlegung von Sicherheitsrichtlinien für den Umgang mit Wasserstoff und seinen biologischen Auswirkungen;
- die Unterschiede zwischen der Speicherung von Wasserstoff in flüssiger Form und als Gas zu erklären;
- die Prinzipien der Speicherung von Wasserstoff als Hydrid zu erklären;
- die Begriffe Absorption und Adsorption zu erklären.

SCHLÜSSELWÖRTER:

Wasserstoffspeicherung, Kryokammern, Hydride, Absorption, Adsorption

Dieses Kapitel widmet sich den Wasserstoffspeichertechnologien, die den wichtigsten limitierenden Faktor für eine breitere Nutzung von Wasserstoff darstellen. Wasserstoff aller Brennstoffarten hat die niedrigste Dichte und den niedrigsten Siedepunkt, was seine Speicherung schwierig macht. Die wichtigsten Speichermethoden werden in bekannte und verwendete und neue alternative Methoden unterteilt.

5.1 SICHERER EINSATZ VON WASSERSTOFF

Da die unsachgemäße Verwendung von Wasserstoff zu mehreren schweren Unfällen führte, die die Wahrnehmung seiner Nutzung durch die Öffentlichkeit erheblich beeinflussten. Es gilt als besonders gefährlich. Diese Unfälle wurden jedoch hauptsächlich durch technische Probleme und Serviceausfälle



Feige. 4: Sicherheitszeichen – hochentzündlich

verursacht. Daher ist es entscheidend, die Gefahren bei der Arbeit mit Wasserstoff zu berücksichtigen und das Bewusstsein für die Betriebsbedingungen in Wasserstoffanlagen zu schärfen.

Wasserstoff erzeugt eine brennbare Verbindung, wenn er mit Sauerstoff, Fluor und Chlor gemischt wird. Die wichtigste Sicherheitsregel besteht darin, den Kontakt von Wasserstoff mit Luft zu vermeiden, solange dieses Gemisch leicht entzündlich ist. Es kann leicht mit Zigaretten, elektrischer Ladung, Funken oder sogar heißen Gegenständen entzündet werden. Daher ist es notwendig, die strengen Sicherheits-, Technik- und Brandschutzvorschriften sowie Richtlinien in allen Bereichen zu befolgen, in denen Wasserstoff verwendet oder gespeichert wird.

Wasserstoff hat bei Standardtemperaturen einen negativen Joule-Thomson-Koeffizienten und seine Temperatur steigt daher mit abnehmendem Druck. Dies führt zur Gefahr der Selbstentzündung bei schneller Expansion von komprimiertem Wasserstoff. Bereiche, in denen Wasserstoff gespeichert und genutzt werden soll, müssen daher gut belüftet sein.

Da Wasserstoff leichter als Luft ist, kann er sich auch unter dem Dach ansammeln und die Explosionsgefahr erhöhen. Bei Druckflaschen mit Druckgas steigt der Druck mit der Temperatur. Daher sollten die Lagerbedingungen der Druckzylinder 50° C nicht überschreiten, da sonst die Gefahr einer mechanischen Beschädigung des Sammelsystems (Ventil, Regler, Verteiler) besteht.²¹

5.2 BIOLOGISCHE WIRKUNGEN VON WASSERSTOFF

Eine hohe Konzentration von Wasserstoff in geschlossenen Räumen kann für Menschen schädlich sein, da sie die Sauerstoffmenge in der Luft senkt. Die Wasserstoffkonzentration, die erforderlich ist, um eine Umgebung mit unzureichendem Sauerstoff zu schaffen, ist jedoch viel höher als der Punkt der Entflammbarkeit. Daher ist die Explosionsgefahr größer. Flüssiger Wasserstoff und kühles Gas, das aus der Flüssigkeit freigesetzt wird, können bei Kontakt mit der Haut Verbrennungen verursachen. Die Haut kann an unzureichend isolierten Wasserstoffbehältern haften bleiben und anschließend vom Blitz abgerissen werden. Das Einatmen von reinem Wasserstoff führt zu Bewusstlosigkeit und fast sofortigem Tod.

²¹ TUČEK, Vít, Ludmila DVOŘÁKOVÁ und Jiří HANZAL. Tschechischer Verband der Industriegase: Wasserstoff[online]. Erhältlich bei: http://www.catp.cz/publikace2.php?download=catp_03-04-cz.pdf

5.3 DRUCKGASSPEICHERUNG

Die Speicherung von Wasserstoff als komprimiertem Gas ist energetisch weniger anspruchsvoll als die Speicherung in flüssiger Form. Behälter für die stationäre Wasserstoffspeicherung werden aus einer kohlenstoffarmen oder Chromstahllegierung ohne Schweißnaht hergestellt. Der Druck in diesen Tanks liegt bei ca. 200 bar. In der Tschechischen Republik sind Gefäße mit einem Volumen von 61 kg und 50 l meist üblich. Für hochreinen Wasserstoff werden Zylinder mit 1 l oder 2 l Volumen verwendet. Um die Kapazität zu erhöhen, werden kleine Behälter gruppiert und zusammengefügt. In der Regel befinden sich zehn Zylinder im Haufen. Für den Transport von Wasserstoff werden Verbundflaschen verwendet. Diese werden in Volumina von 10 l bis 300 l hergestellt und sind mit einer dünnen Schicht aus Metall oder speziellem Polymer beschichtet. Diese Schicht verhindert Leckagen. Der Druck in den Zylindern liegt zwischen 350 und 700 bar, und die technologische Grenze dieser Behälter liegt bei 1000 bar. Bei großvolumigen Anwendungen ist der Einsatz von Brennstoffzellenfahrzeugen besser geeignet. Die Brennstoffzellenfahrzeuge sind mit zahlreichen 50-l-Volumenflaschen oder neun liegenden Drucktanks ausgestattet. Das Gas wird dann bei der Lieferung an den Kunden in stationäre Druckbehälter umgefüllt. Bei den stationären Druckbehältern handelt es sich um standardisierte zylindrische Behälter, die unter einem Druck von 50 bar betrieben werden. Sie werden in 25, 50 und 90 m³ Volumen hergestellt.



Abb. 5: Querschnitt der Wasserstoffflasche

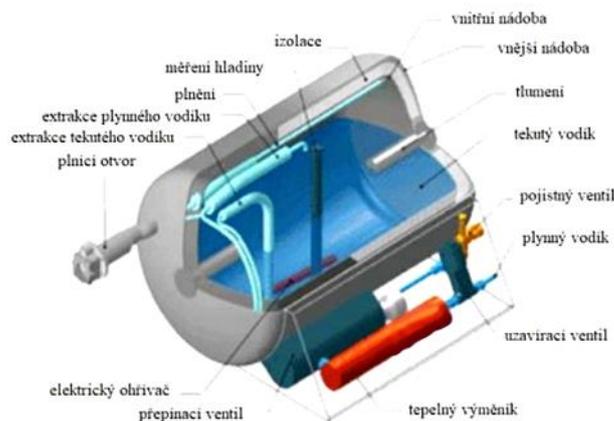
Eine andere Methode ist die unterirdische Speicherung. Für diese Methode werden Hohlräume in Salzbergwerken und leere Gaslagerstätten verwendet. Auf diese Weise kann Wasserstoff bei Drücken bis zu 110 bar gespeichert werden. Höhere Drücke können die Kapillarkraft überschreiten, die Wasser in Mikroporen hält, und zu Wasserstoffleckagen führen.

Wasserstoff in gasförmiger Form kann in hohlen Glasmikrokugeln (HGM) gespeichert werden. Diese Methode befindet sich noch in der Entwicklung. Es soll eine sichere Form der Wasserstoffspeicherung für mobile Anwendungen sein. Die HGM werden unter einem Druck von 350-700 bar und 300°C durch

Diffusion mit Wasserstoff befüllt. Das Gas wird dann beim Abkühlen auf Raumtemperatur eingeschlossen. Um das Gas freizusetzen, muss HGM auf 200 - 300°C erhitzt werden.²²

5.4 KRYOGENE SPEICHERUNG VON FLÜSSIGEM WASSERSTOFF

Die Verflüssigung von Wasserstoff erhöht seine Speicherdichte; Daher ist es möglich, mehr Energie zu speichern, als wenn sie als Gas gespeichert wird. LH₂ (flüssiges H₂) wird bei einer Temperatur von -253 °C gelagert, und das Hauptanliegen ist der energieintensive Prozess der Verflüssigung mit 30 % der Energie, die durch die Verbrennung von flüssigem Wasserstoff gewonnen wird. Ein weiteres Problem ist ein täglicher Volumenverlust von 3 % an gespeichertem Wasserstoff. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, neue Verflüssigungsmethoden zu entwickeln, um den Energiebedarf zu senken und die Effizienz des Prozesses zu erhöhen.



Feige. 6: Kryobehälter für Wasserstoff

Der Energiebedarf besteht hauptsächlich aus Laage in ortho-Form (o-H₂) in Paraform (p-H₂). Die Orthoform ist ein Wasserstoffmolekül, bei dem die Atome eine Spinsymmetrie und die Atome der Paraformmoleküle eine Spinasymmetrie aufweisen. Das p-H₂ ist bei niedrigeren Temperaturen stabiler und hat eine niedrigere Enthalpie. Aufgrund dieser Eigenschaft wird bei der Umwandlung Wärme freigesetzt, was den Energiebedarf des Prozesses erhöht. Der andere Faktor ist die Reinheit des Gases; alle Gase außer Helium müssen entfernt werden, insbesondere CO₂, CO_{CH4} und O₂. Eine Sauerstoffkonzentration über 1 mg pro kg kann zu einer Explosion führen.

LH₂ wird in mehrschichtigen Behältern mit hervorragenden Isolationseigenschaften gelagert, die mit einem Überdruckschutz ausgestattet sind. Der Überdruckschutz gibt das verdampfte LH₂ frei, um

²² RIIS, Trygve, Gary SANDROCK, Øystein ULLEBERG und Preben J. S. VIE. Wasserstoff

Speicherung: Lücken und Prioritäten. [online]. Erhältlich bei:
http://ieahia.org/pdfs/HIA_Storage_G&P_Final_with_Offenbarung.pdf

einen Druckaufbau im Tank zu vermeiden. Die üblichen täglichen Verluste von LH₂ betragen 3 % des Volumens pro Tag. Manchmal wird das verdampfte LH₂ aufgefangen und in zusätzlichen Druckzylindern gespeichert.²³

Vergleich konventioneller Methoden

Die folgende Tabelle zeigt den Vergleich der Gewichts- und Volumeneigenschaften für einen vollen Kraftstofftank eines Fahrzeugs des C-Segments mit einer Reichweite von 500 km, was dem Äquivalent von 6 kg_{H2} bis 45 l Benzin entspricht.

Behältertyp	Gewicht des Gebindes [kg]	Behältervolumen [l]
Kraftstofftank	55	45
Kryo-Tank	100	180
Stahlbehälter 350 bar	360	290
Composite-Tank 350 bar	120	290
Composite-Tank 450 bar	130	230
Verbundbehälter 700 bar	140	200

Feige. 7: Vergleich gängiger Speichermethoden

Ein wasserstoffbetriebenes Auto mit 500 km Reichweite wäre im Vergleich zu einem benzinbetriebenen Auto mit einem fast viermal größeren und 2-3-mal schwereren Kraftstofftank ausgestattet (im Falle eines Stahl tanks bis zu 7-mal schwerer als der Kraftstofftank).

²³ DLOUHÝ, Petr und Luděk JANÍK. Wasserstoffspeicherung I. *Tschechische Wasserstofftechnologie Bahnsteig*[online]. 2007. Erhältlich bei: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/transport-a-skladovanivodiku/495-gespeicherter-wasserstoff-i>

Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden

Diese Speichermethode basiert auf der Bindung von Wasserstoff an metallbasierte Materialien unter geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen. Die Reaktion von Wasserstoff mit Metall wird als Wasserstoffadsorption bezeichnet. Wasserstoff wird direkt in das Materialvolumen aufgenommen. Der atomare Wasserstoff wird im Kristallgitter einfacher kristalliner Metallhydride in den Zwischenraum eingebaut. Wasserstoffbrückenbindungen sind eine exotherme Reaktion, bei der beim Befüllen des Tanks Wärme freigesetzt wird. Daher muss es abgekühlt werden. Beim umgekehrten Prozess bei der Freisetzung von Wasserstoff muss die Wärme von außen zugeführt werden. Wasserstoff wird in Form von Gas freigesetzt und der Vorgang kann ohne Verlust der Speicherkapazität wiederholt werden. Untersucht werden die Reaktionsthermodynamik, die Wasserstoffadsorptions- und Desorptionskinetik, die volumetrischen und gravimetrischen Kapazitäten, der Preis und die Komplexität des Prozesses. Das Potenzial der Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden liegt in Autos und anderen Verkehrsmitteln, bei denen eine reversible Speicherung erforderlich ist. Die Wasserstoffdesorption arbeitet in niedrigen Temperatur- und Druckbereichen. Die optimalen Betriebsbedingungen für Brennstoffzellen mit Polymermembran sind Druck 1–10 atm und Temperatur 25–120°C. Dabei wird die Restwärme einer Brennstoffzelle betrachtet. In diesem Aufbau kann ein einfaches Metallhydrid wie LaNi_5H_6 verwendet werden. Die Nachteile sind die geringe gravimetrische Kapazität (Verhältnis von Zellkapazität zu Zellgewicht) der Wasserstoffspeicherung (ca. 1,3 %) und ein zu hoher Aufwand für die Automobilindustrie.

Weitere Materialien für die Wasserstoffspeicherung sind Materialien auf Magnesiumbasis. Ihre gravimetrische Kapazität beträgt 5-6 % bei 260-280°C Versuchsbedingungen. Komplexe Hydride bieten auch eine bessere gravimetrische Kapazität (18 % für LiBH_4) als einfache Hydride, aber die Reversibilität (Wasserstofffreisetzung) ist schlechter.²⁴

Wasserstoffspeicherung in chemischen Hydriden

Die Wasserstoffspeicherung in chemischen Hydriden ist eine Bezeichnung für andere Hydride, die keine Metalle enthalten. Bei diesen Hydriden handelt es sich hauptsächlich um Verbindungen von Bor und Stickstoff. Wasserstoff entsteht durch eine chemische Reaktion zwischen Hydriden und Wasser

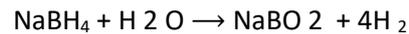
²⁴ EUROPÄISCHE KOMMISSION, Generaldirektion. *Wasserstoffspeicherung: Stand der Technik und Zukunftsperspektive* [online]. Luxemburg: Amt für amtliche Veröffentlichungen der Europäischen Gemeinschaften, 2003. ISBN 92-894-6950-1.

Erhältlich bei: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/6013/1/EUR%2020995%20IN.pdf>

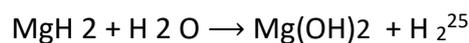
oder Alkohol. Diese Reaktion ist weniger reversibel als bei Metallhydriden; Daher ist der Einsatz in Fahrzeugen kompliziert. Der bunte Kraftstoff und die Nebenprodukte werden aus dem Fahrzeug entnommen und der weiteren Wiederaufbereitung zugeführt.

Hydrolyse

Hydrolyse ist eine Reaktion zwischen chemischen Hydriden und Wasser zu Wasserstoff. Ein Beispiel ist eine Reaktion zwischen Wasser und Natriumborhydrid.

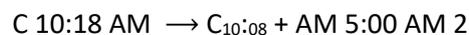


Um die (durch Wasser ausgelöste) Reaktion bei der Manipulation des Kraftstoffs zu verhindern, wird eine stabilisierende Flüssigkeit verwendet. Wenn der Brennstoff benötigt wird, wird die stabilisierende Flüssigkeit mit Wasser vermischt, wodurch sehr reiner Wasserstoff entsteht. Die gravimetrische Kapazität liegt bei ca. 4%. Ein weiteres Material, das für die Hydrolyse geeignet ist, ist MgH_2 . Seine gravimetrische Kapazität unter Laborbedingungen beträgt bis zu 11 %.



Hydrierungs-/Dehydrierungsreaktionen

Die Hydrierung ist eine chemische Reaktion, bei der der Verbindung ein Wasserstoffmolekül zugesetzt wird. Die umgekehrte Reaktion ist die Dehydrierung, bei der Wasserstoff aus der Verbindung freigesetzt wird. Hydrierung und Dehydrierung als Möglichkeit der Wasserstoffspeicherung werden seit vielen Jahren untersucht. Eine dieser Reaktionen ist die Decalin-zu-Naphthalin-Reaktion, bei der 7,3 % der Masse freigesetzt werden können, die durch die Reaktion bei 210 °C als Wasserstoff freigesetzt wird. Der Vorteil dieser Methode ist, dass kein Wasser benötigt wird.



Neue Studien konzentrieren sich auf die Reaktion von Leichtmetallen mit Methanol oder Ethanol. Eine gezielte Wasserstofferzeugung soll bei Raumtemperatur möglich sein. Der Nachteil ist derselbe wie bei der Hydrolyse; Die Wiederaufbereitung der Nebenprodukte ist kompliziert. Der Nachteil für die Automobilindustrie liegt in der Notwendigkeit von Alkohol, was das Gewicht und den Preis des gesamten Prozesses erhöht.

²⁵ ENERGY.GOV: BÜRO FÜR ENERGIEEFFIZIENZ & ERNEUERBARE ENERGIEN ENERGIE [online]. Erhältlich ab: <http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-celltechnologies-office>

Die Sorption von Wasserstoff

Die Untersuchung der Wasserstoffspeicherung mittels Sorption war in den letzten Jahren ein wichtiges wissenschaftliches Thema. Sorption ist ein Prozess, bei dem ein Stoff (Absorptionsmittel) an die Oberfläche eines anderen (Absorptionsmittels) gebunden wird. Die Aufnahmefähigkeit eines Stoffes wächst mit der Größe seiner Oberfläche. Zwei bekannte Methoden sind die physikalische Adsorption, bei der die Anziehungskraft genutzt wird, und die chemische Sorption, bei der chemische Bindungen verwendet werden.

Kohlenstoff-Nanoröhrchen

Neue Studien zeigen, dass die Fähigkeit, Wasserstoff in Kohlenstoffnanoröhren (CNT) bei Raumtemperatur und einem Druck von 8 MPa zu speichern, den Wert von 0,42 % des Massenanteils nicht überschreitet. CNT-Bündel, das eine große Menge Wasserstoff unter kryogenen Bedingungen speichert. Theoretische und experimentelle Studien bestätigten, dass die Wasserstoffspeicherkapazität in Kohlenstoffnanostrukturen durch eine schwache Wechselwirkung zwischen H₂ und CNT bei Raumtemperatur vermittelt wird.^{26,27}

Bornitrid-Nanoröhren

Ein weiteres Material, das sich zur Speicherung von Wasserstoff eignet, sind Nanoröhren auf Basis von Kohlenstoff und Bornitrid (BNNTs). Durch den Import von Heteroatomen von Bornitrid in CNT ist die Wechselwirkung der Materialien mit H₂ stärker als mit CNT allein. Studien haben gezeigt, dass die Kapazität von BNNTs bei Raumtemperatur bis zu 2,6 % beträgt und auf 4,2 % des Massenanteils des Wasserstoffs erhöht werden kann, wenn die Struktur von BNNTs kollabiert.

Säulenförmiges Graphen

Kohlenstoffbasierte Materialien haben ein großes Potenzial für die Wasserstoffspeicherung in der Industrie. Eines der Probleme, die seine Ausbreitung verlangsamen, ist die Speicherkapazität. Es ist entscheidend, die Anzahl der absorbierten Wasserstoffmoleküle zu erhöhen. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Adsorption von der Porosität des Materials abhängt; Daher wird ein neues Material

²⁶ FROUDAKIS, George E. Wasserstoffspeicherung in Nanoröhren & Nanostrukturen. *Werkstoffe heute*[online]. 2011, Jg. 14, Hefte 7-8. Erhältlich bei: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702111701626>

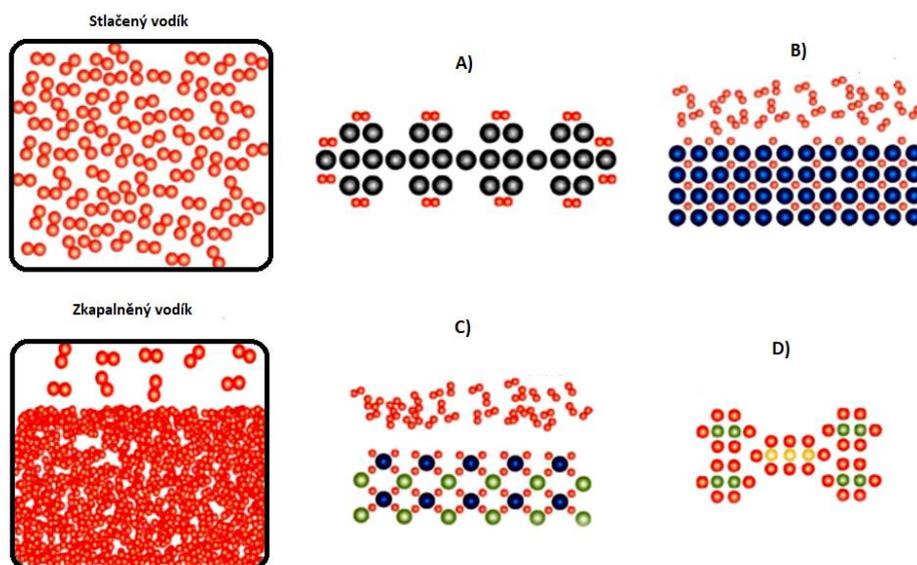
²⁷ Wasserstoffspeicherung in Nanoröhren & Nanostrukturen, online, Verfügbar bei: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702111701626>

(säulenförmiges Graphen, Abb. 23) entworfen wurde. Es kombiniert zwei Allotrope des Kohlenstoffs (CNTs und Graphenschichten) und erzeugt ein 3D-Material mit einstellbaren Poren.

Kleine Poren in Materialien verhindern die Eintragung von Wasserstoff; große Poren, verursachen Resträume im Material. Daher schaffen nur ideal dimensionierte Poren effiziente Wasserstoffspeicherbedingungen. Die Variation der Porengröße kann durch die Freiheit erreicht werden, die Rohrlänge oder den Durchmesser zusammen mit dem Abstand zwischen den Rohren zu variieren.²⁸

Überblick über alternative Technologien

Im vorangegangenen Kapitel wurden die führenden alternativen Wasserstoffspeichertechnologien beschrieben. Es gibt eine Vielzahl von Methoden, die sich in der Entwicklung befinden. Darüber hinaus werden Experimente mit Wasserstoffverbindungen (Kohlenwasserstoff, Ammoniak) durchgeführt. Aktuell verwendete Methoden wurden verbessert. Feige. 24 zeigt die Prinzipien konventioneller und alternativer Methoden.



Feige. 8: Verschiedene Methoden der Wasserstoffspeicherung und ihre Prinzipien

²⁸ George E. Froudakis, Wasserstoffspeicherung in Nanoröhren & Nanostrukturen, Materialien heute, (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702111701626>)

Die Abbildungen in der ersten Spalte zeigen komprimierten und verflüssigten Wasserstoff. Bild A zeigt die Wasserstoffspeicherung durch Adsorption an der Oberfläche von Feststoffen, wobei Wasserstoff in Wasserstoffmolekülen H_2 oder Atomen H gebunden ist. Bild B stellt die Adsorption von Wasserstoffatomen dar, die in das Materialgitter eingefügt werden (diese Methode zeigt eine große Speichermenge in kleinen Volumina, bei niedrigem Druck und nahezu Raumtemperatur). Die Bilder C und D zeigen komplexe Hydride, bei denen Wasserstoff in Form von chemischen Verbindungen fest in Molekülstrukturen gebunden ist. Die Dichte nimmt von A nach D zu.²⁹

5.6 SICHERHEIT IN DER AUTOMOBILINDUSTRIE

Alle Brennstoffe enthalten eine hohe Energiekonzentration und sind daher unter bestimmten Bedingungen gefährlich. Wasserstoff sollte als ähnlich oder sogar sicherer angesehen werden als jeder andere Kraftstoff. Wasserstofftanks werden nicht nur in Standard-Crashtests getestet, sondern auch, um dem Feuer eines Gewehrs standzuhalten. Die Tanks können dem doppelten Druck standhalten, der normalerweise auf sie einwirken würde. Eine ähnliche Sicherheit wird an den Tankstellen erreicht, die verschiedene Arten von Sicherheitssystemen enthalten, die auf Hochdruckbedingungen ausgerichtet sind.

Der Sicherheitsvorteil von Wasserstoff liegt in seiner geringen Dichte. Wenn der Tank durchstoßen wird, steigt er daher schnell in die Atmosphäre auf, um eine Ansammlung am Unfallort zu vermeiden. Außerdem steigt die Flamme während eines Brandes senkrecht über das Fahrzeug auf, um dessen Aufflackern zu vermeiden, wie es bei flüssigen fossilen Brennstoffen üblich ist.

Die Wasserstoffproduktion gibt es hier schon seit Jahrzehnten, und es gab keine außergewöhnlichen Tragödien. Wasserstoff ist auch ein Gas, das nicht gesundheitsschädlich ist, und ein mögliches Austreten würde den Menschen nicht gefährden. Darüber hinaus sind Wasserstoffsysteme in modernen Fahrzeugen so ausgelegt, dass sie im Falle eines Unfalls isoliert werden, um plötzliche Fackeln zu vermeiden.

²⁹ *Programm Brennstoffzellentechnologien* [online]. Veröffentlicht: Januar 2011. Auf der http://www1.eere.energy.gov/Wasserstoff-undBrennstoffzellen/pdfs/fct_h2_storage.pdf

ZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS:

- Wasserstoff bildet mit Sauerstoff, Fluorid und Chlor explosive Verbindungen, die leicht entzündlich sind;
- Die schnelle Ausdehnung von komprimiertem Wasserstoff kann zu einer Selbstentzündung führen;
- Der direkte Kontakt mit Wasserstoff verursacht Verbrennungen, und das direkte Einatmen führt zu Bewusstlosigkeit und Tod.
- Die Speicherung von Wasserstoff als Gas ist energetisch weniger anspruchsvoll und es werden 50-l-Flaschen und 200 bar Druck verwendet;
- Eine weitere Methode der Wasserstoffspeicherung als Gas ist die unterirdische Speicherung.
- Gasförmiger Wasserstoff kann auch in Glasmikrokugeln gespeichert werden;
- Verflüssigter Wasserstoff wird bei einer Temperatur von - 253 °C gespeichert;
- Bis zu 30 % der aus Flüssigwasserstoff gewonnenen Energie werden für dessen Verflüssigung benötigt;
- Unter dem Einfluss der Umgebungswärme verdampft LH2 und erhöht den Druck im Tank;
- Das Kristallgitter aus metallischen und nichtmetallischen Materialien kann Wasserstoff absorbieren;
- Wasserstoff kann durch Adsorption an die Oberfläche verschiedener Materialien gebunden und gespeichert werden;

FRAGE AM ENDE DES KAPITELS:

1. Welche chemischen Substanzen können eine Verbrennung verursachen, wenn sie mit Wasserstoff gemischt werden?
2. Beschreiben Sie die Zustände, in denen Wasserstoff gespeichert werden kann.
3. Erklären Sie den Begriff Wasserstoffspeicherung in Form von Hydriden.
4. Was ist Absorption?
5. Was ist Adsorption?

6 SCHLUSSFOLGERUNG

Wasserstoff als Energieträger ist ein wichtiges aktuelles Thema. Er wird als Treibstoff des 21. Jahrhunderts bezeichnet. Die Herstellung von Wasserstoff ist ein entscheidender Prozess, der aus verschiedenen Ressourcen stammt. Derzeit wird Wasserstoff zu 48 % aus Erdgas, zu 30 % aus Erdöl,

zu 18 % aus Kohle und zu 4 % aus Elektrolyse hergestellt. Es ist offensichtlich, dass fossile Brennstoffe die Wasserstoffproduktion dominieren und nur ein kleiner Teil durch E-Elektrolyse hergestellt wird. Thermochemische, biochemische und photochemische Produktionsprozesse stehen noch am Anfang und sind in der Industrie nicht eingesetzt. In der Automobilindustrie ist nur alternativ hergestellter Wasserstoff sinnvoll, da fossile Brennstoffe direkt als Kraftstoff genutzt werden können. Das ist der Hauptgrund, nach Alternativen zu suchen.

Die Wasserelektrolyse kann traditionelle Methoden aufgrund ihres hohen Energiebedarfs nicht mehr in Frage stellen. Seine Verwendung eignet sich für Länder mit einem Überfluss an Wasser und preiswertem Strom. Island ist ein solches Land, das seine Energie aus geothermischen Quellen bezieht. Ein weiteres interessantes Verfahren zur Wasserstofferzeugung sind Generatoren der vierten Generation. Ein erhitztes Kühlmedium hat eine Temperatur, die hoch genug ist, um chemische Kreisläufe oder Hochtemperatur-Elektrolyse durchzuführen. Die relevanteste Methode, die fossile Brennstoffe in naher Zukunft herausfordern könnte, ist die Wasserstofferzeugung aus Biomasse. Biomasse gehört zu den vielversprechenden erneuerbaren Energiequellen. Abgesehen von der Wasserstoffproduktion wird auch Energie in großem Maßstab genutzt. Die verbleibende Frage der Wasserstoffnutzung liegt in seiner Speicherung. Die Speicherkapazität muss aufgrund des hohen Gewichts und des großen Volumens für die globale Verbreitung der Wasserstoffnutzung verbessert werden. Die Kosten für Wasserstoff übersteigen immer noch die Kosten für fossile Brennstoffe. Die energetische Effizienz (hoher energetischer Bedarf bei der Verdichtung, Verflüssigung oder Wiederaufbereitung chemischer Verbindungen) ist ein weiterer Aspekt, der gesteigert werden muss.