



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

NACHRICHTEN



Jahrgang 37 • 3/2005

Energieträger Wasserstoff

**Im Inhaltsverzeichnis verwendete
Abkürzungen:**

IKET	Institut für Kern- und Energietechnik
IMVT	Institut für Mikroverfahrenstechnik
ITAS	Institut für Technikfolgen- abschätzung
ITC	Institut für Technische Chemie

Herausgeber:

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640 · 76021 Karlsruhe
Telefon 07247 82-0

Redaktion:

Dr. Joachim Hoffmann

Redaktionsbeirat:

Prof. Dr. J. Blümer, IK-IEKP
Dr. W. Breitung, IKET
Prof. Dr. E. Dinjus, ITC-CPV
Dr. K. Gompper, INE
Dr. J. Gspann, IMT
Dr. G. Metzger, FTU
Dr. W. Pfleging, IMF-I
Prof. Dr. U. Schurath, IMK (Vorsitzender)
Dr. K.-F. Weibezahn, IMB

Layout, Grafik und Satz:

Stolz Grafisches Atelier · Karlsruhe

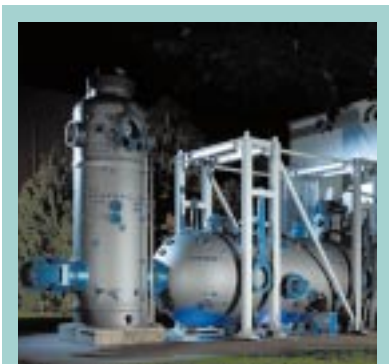
Druck:

Wilhelm Stober GmbH · Eggenstein

Nachdruck mit Genehmigung des
Forschungszentrums Karlsruhe GmbH
unter Nennung der Gesellschaft und
des Autors gestattet. Beleg erbeten.

Die NACHRICHTEN
können kostenlos über die
Hauptabteilung Bibliothek und Medien
des Forschungszentrums bezogen
werden.

Printed in the Federal Republic of
Germany



Außenansicht des Wasserstoff-Ver-
suchszentrums, das in enger Zusam-
menarbeit mit der Industrie im Jahr
2004 am Forschungszentrum Karls-
ruhe errichtet wurde.

Inhalt / Contents

■ Wasserstoffforschung im Forschungszentrum 107 Hydrogen Research in the Research Center Karlsruhe

P. Fritz, D. Radloff, Vorstand

This whole R&D work concerning hydrogen research fits outstanding in the long-term strategy of the Forschungszentrum Karlsruhe, because the centre will concentrate in the future on three large research areas. The R&D work within the research area energy represents thereby proportionally the largest part. They document the ever more importantly becoming role of the question of the energy production and stand for the requirement of the Forschungszentrum Karlsruhe for a comprehensive research of primary and secondary sources of energy concerning preservation of resources to make supply guarantee and environmental compatibility possible.

■ Grundlegende Aspekte einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft 109 Basic Aspects of a Future Hydrogen Economy

Th. Jordan, IKET

The steady increase in energy demand may be met in a sustainable and ecological way only by making energy conversion processes more efficient, its market more flexible and by allowing renewable energies to be stored. Hydrogen, which may be produced from all feedstocks and which allows efficient conversion from/to electrical current, fulfills most of these requirements. While large scale production is well established in chemical industries, the infrastructure and applications for private use still relies on further developments especially of storages and fuel cells.

■ Wasserstofferzeugung aus Biomasse 116 Production of Hydrogen from Biomass

N. Boukis, V. Diem, U. Galla, P. D'Jesús, A. Kruse, H. Müller, E. Dinjus, ITC

The process of biomass gasification in supercritical water ($T > 374 \text{ °C}$, $p > 22.1 \text{ MPa}$) enables the production of a gas rich in hydrogen from wet biomass as starting material. Additional hydrogen is gained from the reaction of organic material with water; the product gas can contain more hydrogen than the feedstock. Energy efficiency is high due to the usage of effective heat exchange and the low compression work for the liquid feed slurry. Systematic laboratory experiments and demonstration in the pilot scale have been performed. The reaction pathways have been identified and new, more effective process layouts are in development. Complete gasification is achieved at 600-700 °C, with residence times up to a few minutes.

■ Nukleare Wasserstoffproduktion

124

Nuclear Hydrogen Production

K. Verfondern, Forschungszentrum Jülich, Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik

Nuclear power represents a safe, reliable, clean, and economic source of both electricity and process heat which may significantly help to meet the steadily growing demand for hydrogen. Particularly the High Temperature Reactor can be connected to conventional hydrocarbon or to water splitting hydrogen production technologies. Experimental activities with respect to methane steam reforming and the sulfur-iodine thermochemical cycle will be described in further detail as well as the on-going international efforts for a nuclear hydrogen production plant based on a Generation-IV reactor concept.

■ Wasserstoffspeichermaterialien für Brennstoffzellenanwendungen

129

Hydrogen Storage Materials for Fuel Cell Applications

M. Fichtner, INT; W. Breitung, IKET

The article introduces a process for cost-effective production of novel nanomaterials for the storage of hydrogen. Furthermore, the results of a tank failure test with an alanate-based storage system will be reported.

■ Mit „Mikro“ zum Wasserstoff

135

Microstructured Devices for Hydrogen Production

P. Pfeifer, K. Haas-Santo, O. Görke, L. Bohn, M. Schacht, IMVT

Hydrogen can be used for efficient production of electricity in fuel cell systems. As H₂ storage and infrastructure will be widely available only on long term basis, mobile systems for hydrogen production are needed. For excellent heat recovery and highly dynamic behaviour of these systems the IMVT develops microstructured devices, in which different raw materials are converted to hydrogen by chemical processes. In microchannels H₂ is produced in presence of nanostructured catalyst coatings and reaction heat is supplied or recovered efficiently in adjacent microchannels.

■ Sicherheitsaspekte zukünftiger Wasserstoff-Technologien

140

Safety Aspects of Future Hydrogen Technologies

W. Breitung, IKET

Hydrogen behaves differently in case of accidents than current fossil energy carriers. Therefore hydrogen specific analyses will be needed for the development of safe hydrogen technologies. A methodology is described which allows an accurate and consistent investigation of the complex physical phenomena involved in the behaviour of hydrogen in accident scenarios by using modern 3d numerical simulation techniques. The theoretical work must be combined with experimental verification. The major components of the recently completed hydrogen safety test center and their future use are described.

■ Das Europäische Exzellenznetz „HySafe“

146

The European Network of Excellence “HySafe”

Th. Jordan, IKET

In Europe the research related to hydrogen safety has been fragmented considerably. This was the reason for the European Commission to support the needed integration of the related efforts with the help of a new instrument, a Network of Excellence (NoE). The goal of NoE HySafe is to provide via durable integration the basis to facilitate the safe introduction of hydrogen as an energy carrier, i.e. to remove all safety related obstacles. The network is constituted by 24 partners from 12 European countries and one partner from Canada. Integration, research and disseminating tasks are organized in 17 work packages, which are described in detail.

■ Wasserstoff: Ein Energieträger im Spannungsfeld zwischen Technik, Wirtschaft und Politik

152

Hydrogen: An Energy Carrier between Technology, Economy, and Politics

T. Fleischer, E. Nieke, ITAS

In politics and media, hydrogen very often is presented as the energy of the future. By discussing some issues along the entire chain of hydrogen production, transport, storage and usage, the authors provide arguments for a more realistic assessment of its role in a future energy system. Special emphasis is given on hydrogen utilization in the transportation sector, the importance of political support for infrastructure development and the potential contribution of fuel cells.

Wasserstoffforschung im Forschungszentrum

P. Fritz, D. Radloff, Vorstand

Vor dem Hintergrund schwindender Ölreserven wird weltweit nach alternativen Energieträgern gesucht, die sowohl im mobilen als auch im stationären Bereich die Rolle des Erdöls übernehmen können. Von vielen Experten wird dabei Wasserstoff als eine nachhaltige Alternative angesehen. Weltweit sind derzeit vor allem in Japan, China, den USA und neuerdings auch in der EU starke Aktivitäten zu verzeichnen, die einen Einstieg in die so genannte „Wasserstoffwirtschaft“ vorbereiten sollen.

Bis dahin ist allerdings noch eine Reihe technischer Probleme zu lösen. Diese reichen von der Wasserstoffherzeugung über den Transport und die Speicherung des Wasserstoffs, Aspekte der Wasserstoffsicherheit bis hin zu einem umfassenden Ansatz zur Technikfolgenabschätzung der Wasserstoffwirtschaft in seinen vielfältigen Aspekten. Diese FuE-Arbeiten werden im Forschungszentrum zurzeit sowohl unter energetischen Aspekten im Forschungsbereich Energie als auch unter Nachhaltigkeitsaspekten im Forschungsbereich „Erde und Umwelt“ bearbeitet.

Um den neuen Herausforderungen übergreifend besser begegnen zu können, haben sich am Forschungszentrum Karlsruhe mehrere Arbeitsgruppen, die bereits auf unterschiedlichen Gebieten der Wasserstofftechnologie aktiv sind, unter dem Namen „HyTecGroup“ zusammengeschlossen. Hieran sind zahlreiche Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Forschungszentrums aus 5 verschiedenen Instituten (IKET,

IMVT, INT, ITAS, ITC-CPV) beteiligt.

Das Ziel der Gruppe ist, die Einzelaktivitäten in den Bereichen stationäre und mobile Wasserstoffherzeugung, Wasserstoffspeicherung und Sicherheit sowie der Technologiebewertung zu bündeln.

Durch einen regelmäßigen Informationsaustausch der Partner soll die Kommunikation der Wissenschaftler verbessert, Möglichkeiten für gemeinsame Aktivitäten ausfindig gemacht und vorhandene Synergien genutzt werden. Eine vereinheitlichte Außerdarstellung und klare Schnittstellen sollen dabei der schnellen und gezielten Bearbeitung von Anfragen aus Industrie und Wissenschaft dienen.

Den Erfolg der HyTecGroup belegen das erste erfolgreiche interne Projekt zur Sicherheit von neuen Wasserstoffspeichermaterialien (siehe Beitrag des INT in dieser Ausgabe) und die zahlreichen nationalen und internationalen Kooperationspartner. Des Weiteren existieren Kooperationen mit namhaften Kraftfahrzeug- und Energieversorgungsfirmen.

Als Aktivitäten der HyTecGroup sind die Arbeiten zur stationären Wasserstoffherzeugung aus nasser Biomasse zu nennen, die am **Institut für Technische Chemie** (ITC-CPV) durchgeführt werden. Dort können in der Pilotanlage VERENA (Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe) bereits 100 kg Biomasse pro Stunde aus der Landwirtschaft und Lebensmittelindustrie durch Oxidation in überkritischem Wasser in ein

wasserstoffreiches Produktgas überführt werden. Der Charme dieses Ansatzes liegt sowohl in der energetisch günstigen Nutzung von nasser Biomasse (die ansonsten erst aufwändig getrocknet werden muss) und der integrierten CO₂-Abtrennung.

Die Arbeiten am **Institut für Mikroverfahrenstechnik** (IMVT) zielen dagegen auf die Erzeugung von Wasserstoff aus flüssigen und gasförmigen Brennstoffen in Kraftfahrzeugen oder in kleinen stationären Einheiten, beispielsweise im Privathaushalt, ab. Dazu werden am Institut entwickelte Mikrostrukturreaktoren eingesetzt, die im Gegensatz zu konventionellen Systemen eine effizientere Wasserstoffherzeugung erlauben und dem ständig schwankenden Bedarf an Wasserstoff gerecht werden. Weitere Vorteile des Mikroreaktors sind seine inhärente Sicherheit als auch seine Kompaktheit.

Die Arbeiten zur Wasserstoffspeicherung werden am **Institut für Nanotechnologie** (INT) durchgeführt. Dort werden so genannte funktionelle Nanokomposite als hochleistungsfähige Speicher-materialien für die schnelle Aufnahme und Abgabe von größeren Mengen Wasserstoff entwickelt. Hierbei ist es auch wichtig, dass die Materialien möglichst viel Wasserstoff im Vergleich zu ihrem Gewicht speichern können.

Die Arbeiten am **Institut für Kern- und Energietechnik** (IKET) befassen sich mit den Sicherheitsaspekten einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft. Durch eine Verknüpfung von Simulation und

Experiment sind dabei belastbare Risikoanalysen möglich.

Hierzu gibt es zwar umfangreiche Erfahrung und Umgang im industriellen Maßstab, es existieren jedoch für die flächendeckende, private Nutzung noch nicht allzu viele Untersuchungen oder Regelwerke. Diese Aspekte werden in dem Network of Excellence HySafe im Rahmen des 6. Rahmenprogramms der EU bearbeitet, bei dem das Forschungszentrum federführend ist.

Darüber hinaus ist vom **Institut für Technikfolgenabschätzung** (ITAS) geplant, die verschiedenen

Möglichkeiten der Bereitstellung und energetischen Nutzung von Wasserstoff in einen systemanalytischen Gesamtvergleich mit anderen Energieträgern einzubeziehen.

Diese gesamte Palette an FuE-Arbeiten passt hervorragend zu der langfristigen Strategie des Zentrums, denn das Forschungszentrum Karlsruhe wird sich zukünftig auf drei große Forschungsgebiete konzentrieren. Die FuE-Arbeiten im Forschungsbereich Energie stellen dabei prozentual das größte Standbein dar. Sie dokumentieren die immer wichtiger werdende Rolle der

Frage der Energieerzeugung und stehen für den Anspruch des Forschungszentrums Karlsruhe eine umfassende Erforschung von Primär- und Sekundärenergieträgern bezüglich Ressourcenschonung, Versorgungssicherheit und Umweltverträglichkeit zu ermöglichen.

Grundlegende Aspekte einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft

Th. Jordan, IKET

Einleitung

Energie und Ökonomie

Zugang zu günstiger Energie ist ein wesentlicher Erfolgsfaktor für jede Volkswirtschaft. Deutliche Belege hierfür sind der insgesamt zunehmende Energieumsatz bei einem allgemeinen Wohlstandszuwachs und, im speziellen, die Abhängigkeit des Bruttosozialprodukts vom Pro-Kopf-Energieverbrauch.

Haben sich die Gesellschaften noch bis ins 19. Jahrhundert noch auf lokale Ressourcen wie tierische Fette, Holz oder Stroh, Wind und Wasser gestützt, wurde durch die Erfindung der Dampfmaschine und deren Befuerung mit Kohle das neue Zeitalter der Industrialisierung eingeläutet. Gleichzeitig begann damit erst-

mals der „Verbrauch“ natürlicher Energiespeicher. Im zwanzigsten Jahrhundert fand dann ein Übergang von den festen Energieträgern, bzw. Brennstoffen, zu flüssigen Brennstoffen, insbesondere Öl, und neuerdings zu gasförmigen Energieträgern, z. B. Erdgas und zukünftig Wasserstoff (H₂), statt. Diese Übergänge waren durch einfachere Handhabung und durch Technologie-Schübe zur Einsparung und Reduzierung der schädlichen Endprodukte motiviert.

Der Phasenübergang der Hauptenergieträger von fest über flüssig zu gasförmig, siehe Abb. 1, ist begleitet von einer stetigen Reduktion des Umsatzes von Kohlenstoff, d.h. einer Zunahme der Wasserstoffatome je Kohlenstoffatom von 0 (reiner Kohlenstoff) auf ∞ (für H₂). Beim gegenwärtigen „Energimix“ sind ca. 2/3 der

„verbrannten“ Atome Wasserstoffatome, Winter [1] und Dunn [2]. Da beim Verbrennen von Kohle CO₂, beim Verbrennen von Wasserstoff nur Wasser entsteht wird bei diesem Übergang der antropogene Ausstoß des Klimagases CO₂ stetig reduziert.

Die oft zitierte „Nachhaltigkeit“ impliziert eine Abkehr von dem wenig vorsorglichen Verbrennen fossiler Energieträger, fordert stattdessen eine weitere Steigerung der Effizienz der Energiewandlungsprozesse und die stärkere Nutzung von regenerativen „Quellen“ (hierzu sollen die Sonnenenergie, Erdwärme und brütende Kernspaltung zählen).

Für eine intensivere Nutzung insbesondere der Sonnenenergie und direkt aus ihr abgeleitete Formen, wie Wind und Wasser, ist wegen der zeitlichen Inkohärenz

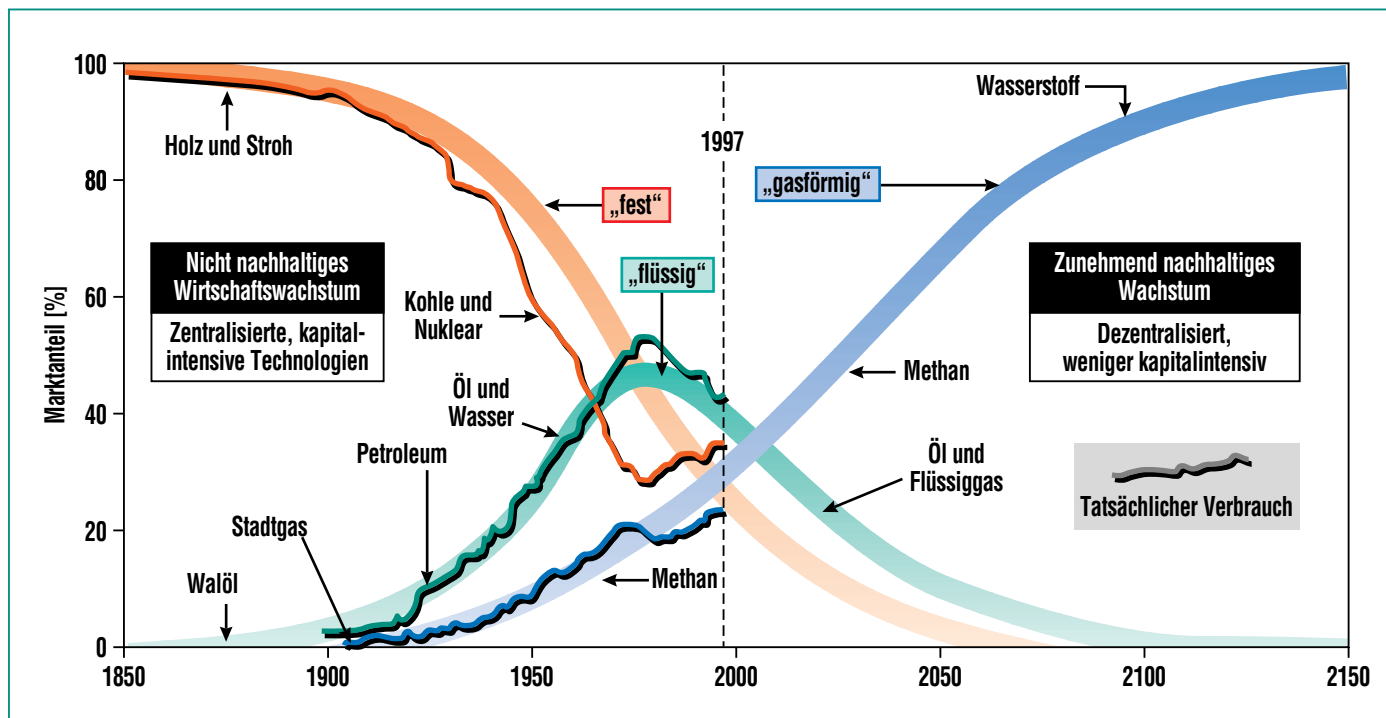


Abb. 1: Globaler Wandel der Energieträger, 1850-2150 [2].

von Verfügbarkeit und Bedarf ein Energiespeicher notwendig.

Durch einen Energiespeicher sind nicht nur Versorgungslücken in der Zeit überbrückbar, auch die durch geographisch ungleiche Ressourcenverteilung bedingte wirtschaftspolitische Spannungen könnten durch einen flexibleren Energiemarkt, bei dem die Produktion und Verbrauch stärker entkoppelt und dezentralisiert sind, gemildert werden.

Wasserstoff ist ...

... 1766 vom englischen Chemiker Henry Cavendish entdeckt worden. Benannt wurde er von Antoine Lavoisier im Jahr 1787 als hydro-gène (hydro = Wasser, griechisch; genes = erzeugend), sinngemäß: „Wasser-Bildner“.

... mit nur einem Proton und einem Elektron das leichteste der chemischen Elemente. Unter Normalbedingungen liegt er nicht in atomarem, sondern im molekularem Zustand als H_2 vor.

... das weitest verbreitete Element im Universum und auf der Erde. Dort kommt es im wesentlichen nur in chemisch gebundener Form, z. B. im Wasser oder in allen organischen Verbindungen vor.

... ungiftig, farb- und geruchlos und verbrennt mit Sauerstoff zu reinem Wasser.

... nicht gefährlicher als alle anderen Energieträger, wenn seine besonderen Eigenschaften berücksichtigt werden.

... keine „Energiequelle“ sondern ein Energieträger, und als solcher eher dem Strom vergleichbar.

... einfach aus nahezu allen anderen Energieträgern bzw. -formen erzeugbar. Mit Elektrolyseuren lässt sich relativ effizient Strom in Wasserstoff und mit Brennstoffzellen Wasserstoff in Strom wandeln.

... ein Energiespeicher und ergänzt daher den breit genutzten Energieträger Strom.

Diese Eigenschaften projiziert auf den zuvor geschilderten Zusammenhang machen die Attraktivität von H_2 deutlich. Die Notwendigkeit für eine nachhaltige, faire Energiepolitik und die zunehmende Verknappung, d.h. Verteuerung der fossilen Energieträger **induzieren die Vision einer Wasserstoffwirtschaft, als ein System der Energieversorgung, das als handelbaren Energieträger Wasserstoff verwendet** [3] (Abb. 2).

Die Bestandteile einer Wasserstoffwirtschaft

Produktion

Wasserstoff wird schon heute kommerziell in einem erheblichen Umfang erzeugt (500 Mrd Nm^3 pro Jahr). Ein wesentlicher Anteil hat dabei die Petrochemie, wo jedoch der erzeugte Wasserstoff unmittelbar wieder zur Raffinerie verbraucht wird. Geringere Mengen werden für die Raumfahrt, für chemische Produktionsverfahren wie zur Düngerherstellung und für die Halbleiterindustrie produziert.

In der Wasserstoffwirtschaft wird, ähnlich wie beim Strom, unterschieden zwischen „grünem“ H_2 ,

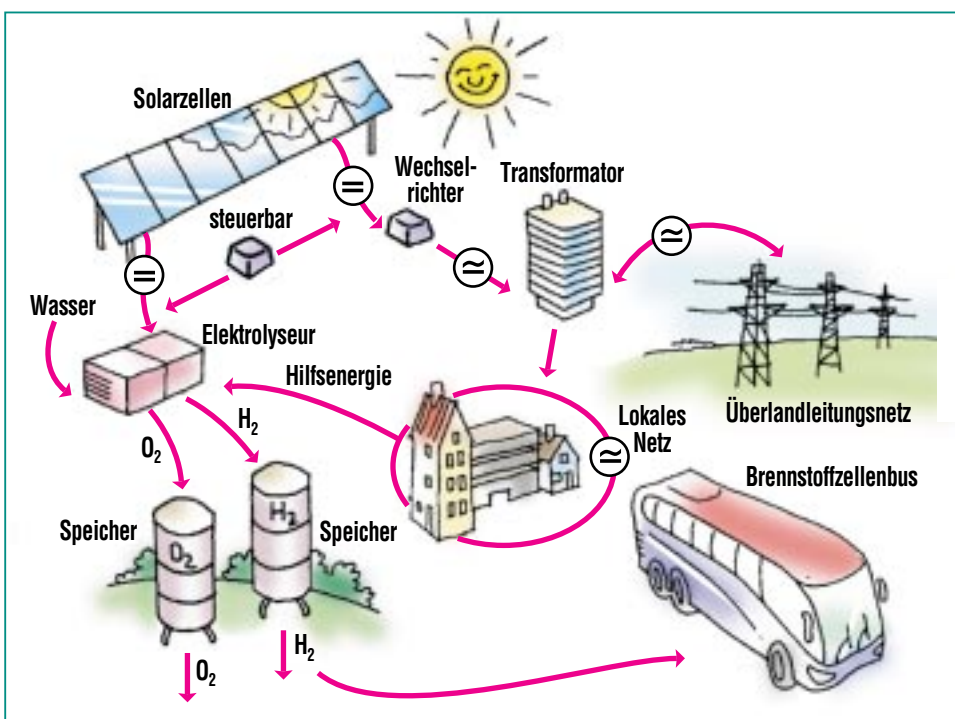


Abb. 2: Skizze einer Wasserstoffwirtschaft [9].

der aus erneuerbaren Quellen wie Sonne („solarer Wasserstoff“), Biomasse (Schmieder et al [4]) oder Wind stammt, „schwarzem“ H₂ aus fossilen Rohstoffen und kerntechnisch produzierten Wasserstoff.

Der zunehmend grüne Anteil fördert eine Dezentralisierung der Versorgungsstruktur, da die erneuerbaren Energieströme stark verteilt auftreten. Diese Dezentralisierung hat mehrere Vorteile:

- Reduzierung der notwendigen Transporte vom Produktionsstandort hin zum Verbraucher,
- Identifizierung der Verbraucher mit der Technologie und
- Stabilisierung der Versorgung durch weniger singuläre Einträge ins Netz.

Der „schwarze“ H₂ wird vorrangig zentral mit einer CO₂-Sequestrierung erzeugt. Für eine absehbare Zeit, zumindest 20 Jahre, wird die zentrale Erzeugung über die Dampfreformierung von Erdgas die günstigste Form der Wasserstoffherzeugung bleiben, Winter [1] und Lovins [5].

In einigen Ländern, insbesondere USA, Japan und Frankreich, werden Verfahren zur H₂-Erzeugung mit chemischen Verfahren (Jod-Schwefel-Zyklus) oder Hoch-Temperatur-Elektrolyse gekoppelt an Spaltreaktoren der neuesten Generation vorangetrieben, siehe IAEA [6, 7]. Auch dieser Pfad reduziert CO₂ Emissionen.

Speicherung

Aufgrund der bisherigen Nutzung sind großskalige H₂-Speicher in öffentlicher Umgebung selten anzutreffen, werden aber für die Verteilung, z.B. über Tankstellen, benötigt. Kleinskalige Speicherung findet bereits heute im wesentlichen in Druckbehältern (200-350 bar) statt.

Aufgrund der geringen Dichte braucht H₂ relativ viel Raum. Insbesondere für mobile Anwendungen muss der Wasserstoff komprimiert, verflüssigt oder in Festkörpern (nanostrukturierte Metallhydride, Kohlenstoffverbindungen,...) gespeichert werden. Hier ergeben sich zur Zeit die größten Herausforderungen an Forschung und Entwicklung.

Verteilung, Infrastruktur, Handel

Momentan findet keine nennenswerte Verteilung von Wasserstoff an private Endkunden statt.

Wasserstoff kann jedoch jetzt schon über moderne Pipelines, Gasnetze, entweder rein oder gemischt mit anderen Brenngasen verteilt werden. Ein historisches Beispiel ist die Verteilung von Stadtgas im Ruhrgebiet zur Straßenbeleuchtung und Hausheizung.

Tankstellen werden mit Wasserstoff-Zapfsäulen ausgestattet sein. Dort wird komprimierter und/oder verflüssigter Wasserstoff für Fahrzeuge angeboten. Die Tankstellen werden mit Tankfahrzeugen versorgt oder haben lokale Reformer oder Elektrolyseure, welche die lokalem Zwischenspeicher füllen.

Da der physische Transport von H₂ aufgrund der geringen Dichte immer ineffizient ist, sollte eher bestehende Infrastruktur z.B. Stromnetze zur Verteilung und die einfache Umwandlung Strom/H₂ genutzt werden.

Verbrauch

Wie zuvor beschrieben wird der größte Teil des Wasserstoffs heute direkt vor Ort produziert und verbraucht. Dies geschieht in einer industriellen, professionellen Umgebung mit geschultem Personal. In einer Wasserstoffwirtschaft kommt erstmals der technische Laie in Kontakt mit H₂. An der Tankstelle wird das H₂-getriebene Fahrzeug betankt, ein Reformer oder Elektrolyseur erzeugt zu Hause den Wasserstoff, der über eine Kraft-Wärme-Kopplung Strom und Wärme für den heimischen Bedarf bereitstellt und ggf. Überschüsse zu Strom gewandelt zu den attraktivsten Zeiten ins Stromnetz einspeist. Batterien könnten durch wieder befüllbare, kleinste H₂-Speicher und Brennstoffzellen ersetzt werden.

Ob zuerst eine breite Anwendung des Wasserstoffs zur Substitution von fossilen Brennstoffen in Fahrzeugen stattfindet, oder ob zunächst stationäre, große Brennstoffzellen zur Kraft-Wärme-Kopplung wesentliche Marktanteile gewinnen, hängt stark davon ab, ob zunächst der Preis für Brennstoffzellen gesenkt oder ob die Lebensdauer für die stationäre Anwendung wesentlich erhöht werden kann.

Wesentliche Aspekte einer Wasserstoff-wirtschaft

Das vorige Kapitel lässt sich facettenartig zusammenfassen, wobei die vermittelnde Funktion von H_2 in Abb. 3 wiedergegeben wird.

Wasserstoff ist universell in der Herstellung

Wasserstoff bietet eine praktisch unbegrenzte Vielfalt an Erzeugungsoptionen. Dies erlaubt einen flexibleren, freien und damit stabileren Energiemarkt und reduziert somit die Abhängigkeit von stark ungleich verteilten Primärenergieträgern wie dem Öl,

steigert die Versorgungssicherheit.

Wasserstoff speichert Energie

Für die regenerativen Energiequellen, insbesondere Sonne und Wind mit ihren ausgezeichneten Produktionsspitzen, ist der Wasserstoff ein brauchbarer Speicher, der über Brennstoffzellen oder Kraft-Wärme-Kopplung bei Bedarf Strom in das Netz einspeisen kann. Ein solches Speicherkraftwerk basierend auf einer Brennstoffzelle ist bereits bei Preisverhältnis Spitzenlast-/Grundlast für Strom von über 30 wirtschaftlich attraktiv, siehe Lovins [5].

Wasserstoff transportiert Energie

Für Inselösungen ist der Transport von Wasserstoff kostengünstiger als die Installation und Wartung einer Stromleitung.

Wasserstoff nutzt vorhandene Infrastruktur

Moderne Pipelines bzw. Erdgasverteilungsnetze können auch Wasserstoff, zumindest Gasmischungen mit großen Wasserstoffanteilen transportieren. Die Gasindustrie transportiert auch schon heute gasförmigen Wasserstoff in Druckflaschen oder verflüssigten Wasserstoff in Tanklastzügen. Die einfache Wandlung in Strom und zurück, lässt eine

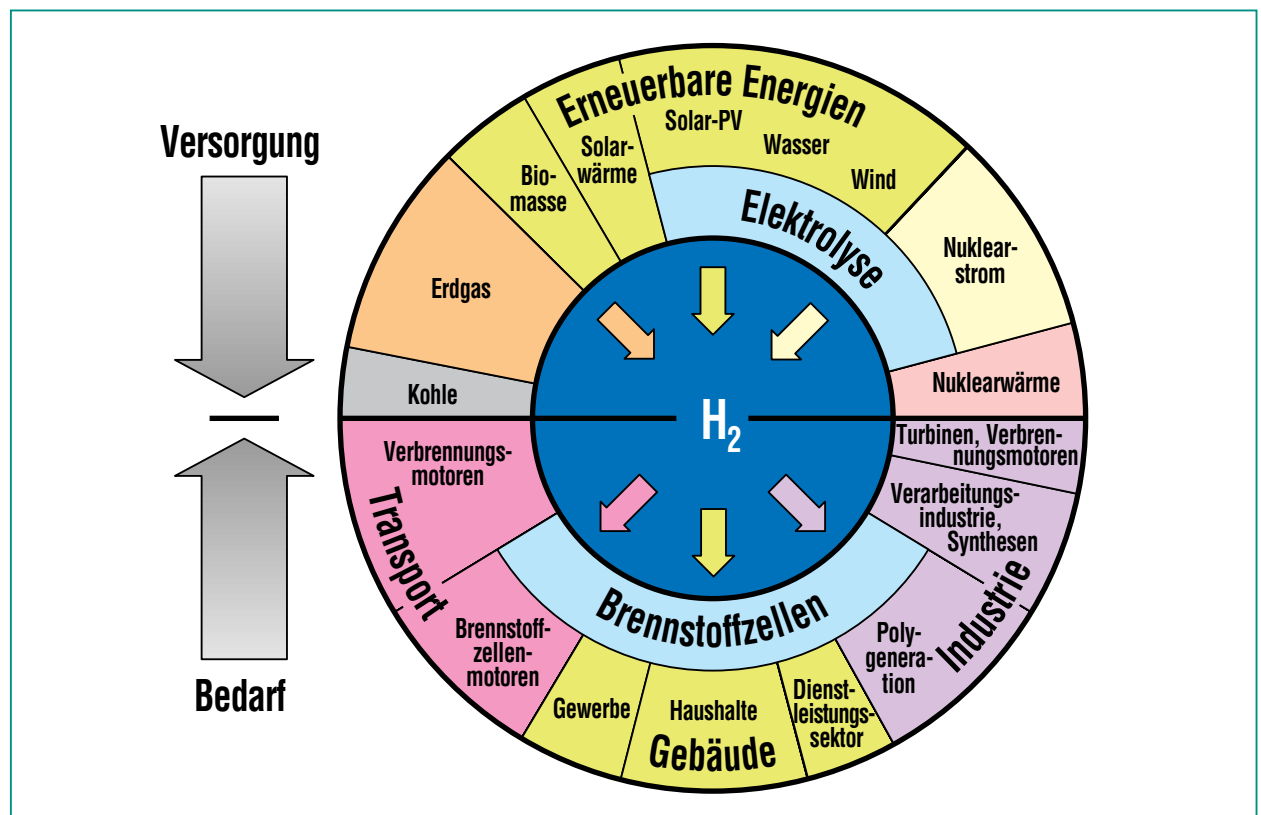


Abb. 3: Wasserstoff: Primärenergiequellen, Energiewandler und -anwendungen [8].

Wasserstoff-Verteilung quasi über das vorhandene Stromnetz zu.

Wasserstoff ist universell in der Anwendung

Wasserstoff kann gut für Transportanwendungen, stationäre Anwendungen und auch für portable Anwendungen genutzt werden.

Bezüglich des Antriebs von Landfahrzeugen belegen die Prototypen aller namhaften Automobilhersteller und insbesondere die Kleinflotten für Demonstrationsvorhaben, z. B. die Brennstoffzellenbusse in CUTE, STEP und ECTOS [10], dass auch heute schon akzeptable Reichweiten und Zuverlässigkeit erreichbar sind.

Wasserstoff bringt Nachhaltigkeit

Brennstoffzellen arbeiten vollständig emissionsfrei, Wasserstoff-betriebene Verbrennungsmotoren und katalytische Brenner emittieren vergleichbar geringe Mengen an Stickoxiden.

Die elektrochemische Umsetzung von H_2 aber auch die einfache Verbrennung erlauben höhere Wirkungsgrade als die heute üblichen Umwandlungsprozesse.

Durch das Nicht-Freisetzen von CO_2 und durch die etwas geringere Emission von Wasserdampf werden die anthropogenen Klimagasfreisetzungen reduziert.

Die Zuverlässigkeit von Brennstoffzellensystemen (keine bewegliche Teile, ...) führt dazu, dass diese bereits erste Notstromgeneratoren in Telekommu-

nikationsfirmen, Krankenhäuser etc. ersetzen.

Ähnliche Qualitäten können auch die H_2 -Erzeugungsprozesse für sich in Anspruch nehmen, insbesondere wenn diese auf regenerativen Quellen basieren.

Wasserstoff ist Innovation

Wasserstoff induziert technologische Entwicklungsschübe. Brennstoffzellensysteme kommen neu auf den Markt, neue Infrastrukturen werden geschaffen. Dies stützt wachstumsorientierte Ökonomien in ihrem Bestreben den Wohlstand zu sichern.

Eine ähnliche Wirkung haben die Windenergie-Konvertoren in Dänemark bereits gezeigt [9]. Andererseits haben Innovationen auch gewisse Schwellen zu überwinden. Dies gilt insbesondere für die Akzeptanz.

Wasserstoff braucht Akzeptanz

Die Verwirklichung von Visionen ist nicht nur von technischen und ökonomischen Faktoren abhängig, sie braucht auch die öffentliche Akzeptanz, Schulte et al [11]. Für den Wasserstoff muss ein offensichtlich besseres Sicherheitsniveau gegenüber den konventionellen Energieträgern demonstriert werden und es muss schon früh über den individuellen als auch gesellschaftlichen Nutzen informiert werden. Nur eine offene Informationspolitik, eine profunde Ausbildung bereits in Schulen als auch im technischen Bereich kann die Akzeptanz, u. U. sogar eine Identifizierung mit solch innovativen Technologien positiv beeinflussen.

Kritiker führen oft die Umwandlungsverluste und die dadurch erzeugten Ineffizienzen bei der Benutzung von Wasserstoff als Energieträger ins Feld. Insbesondere die teuren regenerativen Energiequellen würden die Nutzung von Wasserstoff daher verbieten. Diese Argumentation ignoriert jedoch die in den noch jungen Wasserstofftechnologien steckenden Potenziale zur Effizienzsteigerung, den notwendigen Preis für jegliche Art von Energiespeicher und die Vielseitigkeit des Wasserstoffs. Ohne Zweifel werden auch andere „Energievektoren“ in Abhängigkeit von vielen Einflussgrößen, wie z.B. physikalische und ökonomische Effizienz, Ökologie, Sicherheit, etc. Anteil am weiten Spektrum der Energieträger haben. Eine „Energiemonokultur“ ist sicherlich nur unter speziellen Randbedingungen erstrebenswert.

Aussichten

Der zunehmenden Energiebedarf einer wachsenden Weltbevölkerung kann nur fair, flexibel und kooperativ befriedigt werden, d.h. die Energiemärkte wachsen zusammen und der Wasserstoff wird seinen Platz finden. Zur strategischen Planung dieses Prozesses sind internationale Kooperationen notwendig, in denen Forschung, Standardisierung, Entwicklung und Demonstration in praktischen Anwendungen gemeinschaftlich organisiert werden, siehe IPHE [12].

Die notwendigen Strategien werden mit Hilfe von „Road Maps“ detailliert und abgeglichen. Europäische Roadmaps sind in [8]

(siehe Abb. 4) und HyNet [13] dargelegt, die technologische Planung wird in den Dokumenten SRA und DA der HFP [14] entwickelt. Die grundlegenden, gesellschaftlichen Bedingungen wurden in HySociety [15] erörtert.

Der erste Schritt zu einer Wasserstoffwirtschaft wird immer auf etablierten Prozessen und vor-

handenen Technologien aufbauen. Erfahrungsgemäss gibt es bei solchen Strukturänderungen keine revolutionären Veränderungen.

Simultan werden die Technologien zum Erzeugen, Speichern und Nutzen von H₂ weiter entwickelt. Mit steigenden Preisen für Öl und CO₂-Emissionen wird der Über-

gang zu einer Wasserstoffwirtschaft vorangetrieben.

Obwohl alle Überlegungen einen visionären Zeitrahmen von 20-50 Jahren betrachten, gilt es nach Winter [1] zu schliessen: „Visionen brauchen Taten, sonst verkommen sie zu Illusionen“.

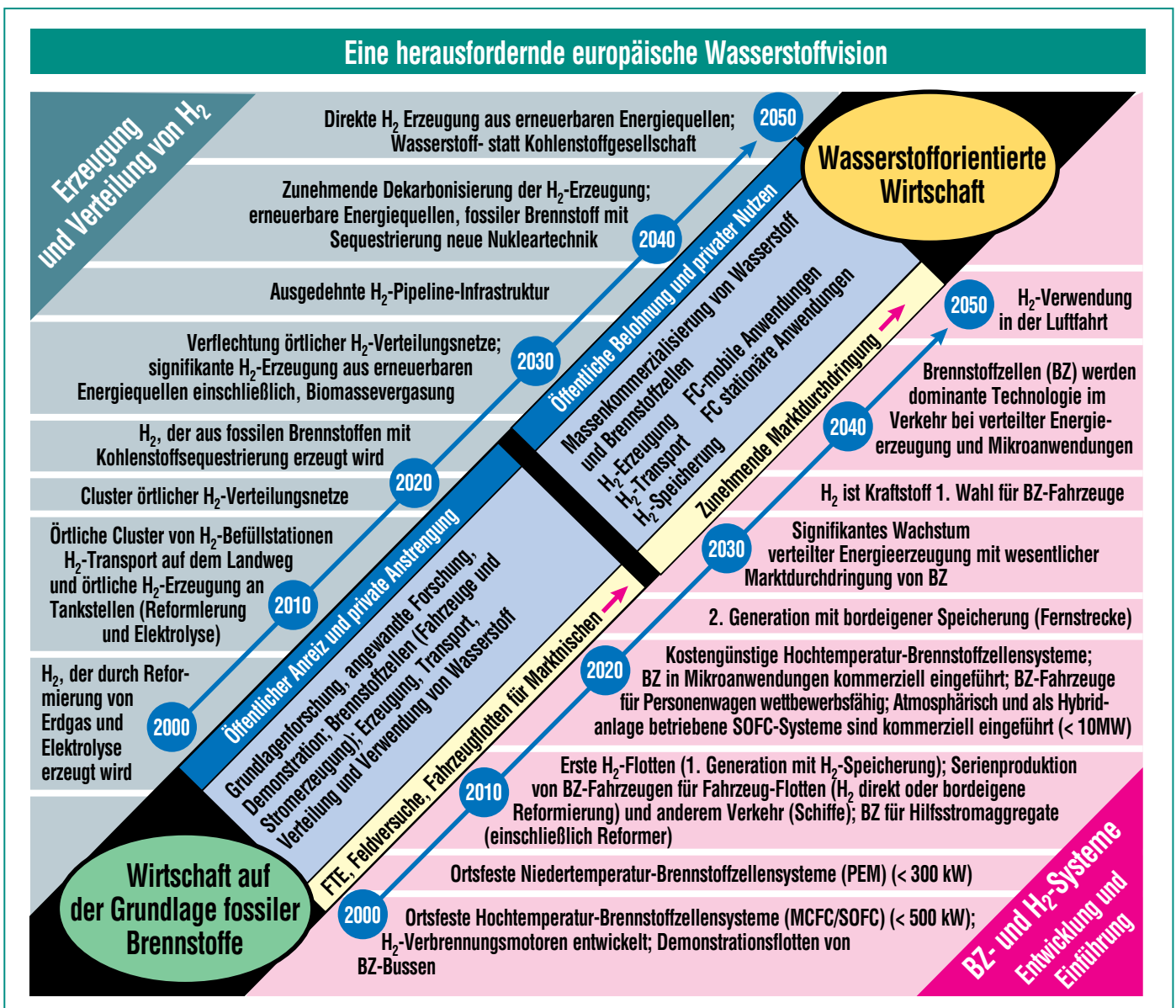


Abb. 4: Vorschlag für eine Europäische Roadmap [8].

Links und Literatur

- [1] C.-J. Winter,
The hydrogen energy economy,
Int Journal of Hydrogen Energy 29
(2004) S. 1095-1097
- [2] S. Dunn,
*Hydrogen Futures: Towards a
Sustainable Energy System*,
Worldwatch Paper 157, August 2001,
ISBN 1-878071-59-9
- [3] [de.wikipedia.org/wiki/
Wasserstoffwirtschaft](http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffwirtschaft)
- [4] H. Schmieder, E. Henrich, E. Dinjus,
*Wasserstoffgewinnung durch
Wasserspaltung mit Biomasse und
Kohle*, Forschungszentrum Karlsruhe,
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6556, 2000
- [5] A. Lovins,
Twenty Hydrogen Myths,
#E03-05, Rocky Mountain Inst, 2003,
(www.rmi.org)
- [6] *Hydrogen as an Energy Carrier and its
production by Nuclear Power*,
IAEA-TECDOC-1085,
ISSN 1011-4289, IAEA, Mai 1999
- [7] *Generation IV Nuclear Reactors*
(www.uic.com.au/nip77.htm)
- [8] *Wasserstoffenergie und
Brennstoffzellen Eine Zukunftsvision*,
EUR 20719 DE Abschlussbericht der
High Level Group, Sonderbericht der
EC, ISBN 92-894-5589-6
([europa.eu.int/comm/research/
energy/nn/nn_pu/
article_1078_en.htm](http://europa.eu.int/comm/research/
energy/nn/nn_pu/
article_1078_en.htm))
- [9] *Hydrogen and its competitors*,
Risø Energy Report 3,
Risø National Laboratory,
Herausgeber Hans Larsen, Robert
Feidenhans'l and Leif Sønderberg
Petersen, Risø-R-1469(EN),
ISBN 87-550-3349-0,
ISBN 87-550-3350-4 (Internet),
ISSN 0106-2840, November 2004
- [10] Fuel Cell Bus Club
(www.fuel-cell-bus-club.com/)
- [11] I. Schulte, D. Hart, R. van der Vorst,
*Issues affecting the acceptance of
hydrogen fuel*,
Int Journal of Hydrogen Energy 29
(2004) S. 677-685
- [12] International Partnership for the
Hydrogen Economy
(www.iphe.net)
- [13] HyNet (2004):
*Towards a European Hydrogen
Energy Roadmap*,
prepared by the HyNet partners
(www.HyNet.info).
- [14] Hydrogen and Fuel Cell Technology
Platform
(www.hfp europe.org)
- [15] HySociety
(www.hysociety.net)

Wasserstoffherzeugung aus Biomasse

N. Boukis, V. Diem, U. Galla, P. D'Jesús, A. Kruse, H. Müller, E. Dinjus, ITC

Einführung

Wasserstoff ist als sekundärer Energieträger für die zukünftige Energieerzeugung in Diskussion und ist ein wichtiger Chemierohstoff. Freier Wasserstoff kommt bekanntlich auf der Erde nur in geringen Mengen vor. Somit muss Wasserstoff chemisch oder elektrochemisch erzeugt werden. Heute wird Wasserstoff überwiegend durch Reformieren von Erdgas hergestellt. Eine alternative Quelle für die Wasserstoffherstellung ist Biomasse. Diese Wasserstoffquelle ist CO₂-neutral, da Pflanzen beim Wachstum genauso viel CO₂ aufnehmen, wie bei der späteren Umsetzung frei wird. Die Wasserstoffgewinnung über den Weg der Wasserelektrolyse ist aus energetischer und ökonomischer Sicht weniger günstig.

Ziel der hier vorgestellten Forschungsarbeiten ist die Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse, bevorzugt aus Restbiomasse. Neben Wasserstoff wird auch, in geringeren Konzentrationen, Methan erzeugt. Diese Thematik wird im Forschungszentrum Karlsruhe seit etwa fünf Jahren intensiv bearbeitet [1]. Die organischen Bestandteile von Biomasse im Allgemeinen lassen sich in ihrer Zusammensetzung in etwa durch die Formel C₆H₉O₄ beschreiben. Über eine Reaktion mit Wasser (C₆H₉O₄ + 8H₂O = 6CO₂ + 12,5H₂) bei hohen Temperaturen lässt sich die Wasserstoffausbeute erheblich steigern. Dies ist ein wesentlicher Grund um nasse Biomasse für die Erzeugung von Wasserstoff einzusetzen. Ein anderer ebenso wichtiger Grund ist die Verfügbarkeit nasser Biomassen, die oft ein Entsorgungsproblem darstellen.

Zwar lassen sich solche Biomassen bakteriologisch umsetzen, jedoch ist es bis jetzt trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen, Wasserstoff in nennenswerten Mengen über biologische Prozesse aus Biomasse herzustellen.

Verfahrensbeschreibung

Der Prozess wird im Druck-Temperatur Bereich des überkritischen Wassers durchgeführt (T > 374 °C, p > 22,1 MPa) und wird als „Biomassevergasung in überkritischem Wasser“, im englischen als „Supercritical Water Gasification“, bezeichnet. Mit den konventionellen Vergasungsverfahren werden bei Biomassen mit hohen Wassergehalten (mehr als 70 Gew.-% Wasser) nur sehr niedrige Wirkungsgrade erzielt [2].

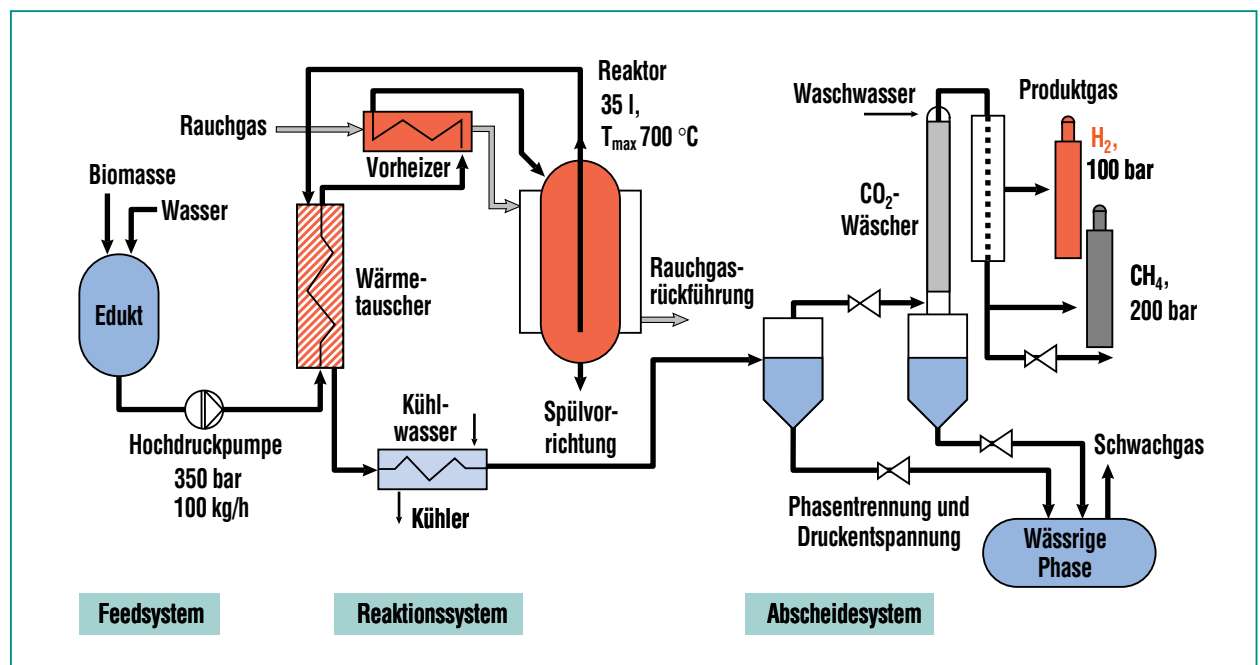


Abb. 1: Schematische Darstellung des Prozesses der Wasserstoffherzeugung in überkritischem Wasser am Beispiel der Anlage VERENA.

Bei diesem Prozess wird das nasse Edukt (Biomasse) nach einer geeigneten Vorkonditionierung (Zerkleinerung, Konzentrations-einstellung, Zusatz von katalytisch aktiven Salzen) mit einer Hochdruckpumpe auf Betriebsdruck gebracht. Da es sich um ein flüssiges wässriges Gemisch handelt, ist der erforderliche Energieaufwand gering. Das komprimierte Gemisch wird über einen Wärmetauscher und einen extern beheizten Vorwärmer dem Reaktor zugeführt. Dort entsteht nach kurzen Verweilzeiten ein gasförmiges Produkt, hauptsächlich Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid.

Danach wird das Reaktionsprodukt dem Hauptwärmetauscher zur Eduktaufheizung zurückgeführt. Schließlich werden die Gase vom wässrigen Effluent separiert und das Kohlendioxid in einem Hochdruckwäscher vom Produktgas getrennt.

Dieses recht einfache Prozessschema wurde in der ersten Pilot-Anlage für den Prozess umgesetzt (s. Abb. 1).

Edukte

Das Spektrum potentieller Edukte für die Wasserstoffproduktion aus nasser organischer Materie ist breit (s. Tab. 1). Aus wirtschaftlicher Sicht sind Abfallbiomasse und organisch belastete Abwässer oder Schlämme aus industriellen und landwirtschaftlichen Produktionsprozessen, typischerweise aus der Lebensmittelproduktion, am interessantesten. Bei dieser bisher nicht genutzten Biomasse handelt es sich überwiegend um nasse Biomasse mit ei-

nem Wasseranteil von über 50 %, meist über 80 %. Oft fallen für diese Reststoffe Entsorgungskosten an. Nasse Biomasse kann zwar getrocknet und dann mit Hilfe eines konventionellen Verfahrens verbrannt oder vergast werden, allerdings ist die Trocknung bei hohem Wassergehalt mit erheblichen Kosten verbunden.

Der Anbau von Energiepflanzen könnte, nach einer entsprechenden steuerlichen Förderung, dazu beitragen, die Menge an regenerativ erzeugter organische Materie signifikant zu steigern und gleichzeitig der europäischen Agrarwirtschaft eine Perspektive zu geben. Pflanzliche Biomasse, so auch Energie-Pflanzen, werden 1-2 Mal pro Jahr geerntet, die energetische Nutzung der Biomasse soll aber möglichst gleichmäßig über das ganze Jahr verteilt sein. Das Institut für Nutzpflanzenkunde der Universität Kassel hat das Konzept der Feuchtkonservierung der geernteten Biomasse in Silos vorgeschlagen. Im Rahmen des vom BMBF geförderten Kompetenznetzwerkes *ReFuelNet* wurde Maissilage als Edukt für den Prozess der Konversion in überkritischem Wasser ausgewählt.

Auch das verfahrenstechnisch verwandte Reforming (H_2 -Erzeugung) von biogenen Kraftstoffen in überkritischem Wasser, wie z. B. wasserreiche Fraktionen von Pyrolyseöl (BCO), könnte sich im Hinblick auf die Wasserstoffherzeugung als vorteilhaft erweisen. Der Wasserstoff kann für die Verstromung z. B. in Brennstoffzellen und/oder für die Synthesechemie eingesetzt werden.

Wasserstoffgewinnung aus biomassestämmigen Alkoholen und Säuren

Wasserlösliche und chemisch reaktive Edukte aus regenerativen Quellen können bei kurzen Verweilzeiten vollständig in energiereiches Brenngas umgewandelt werden [3]. Der dafür erforderliche verfahrenstechnische Aufwand ist relativ gering. Solche Ausgangsstoffe sind z. B. Bio-Ethanol, das durch Fermentation von Kohlenhydraten in großen Mengen verfügbar ist, und ein biomassestämmiges Pyrolyseprodukt, der so genannte Holzessig. Holzessig entsteht als Nebenprodukt bei der Holzkohlerstellung und besteht zu etwa 70 % aus Wasser, in dem etwa

Abfallbiomasse	Organische Abfälle	Kraftstoffe	Energiepflanzen
Landwirtschaft (Gewächshausabfälle, Gülle, Trester) Getränkeindustrie Lebensmittelindustrie	Industrie (Pharma, Chemie, Papier) Klärschlamm	Bioalkohol BCO Holzessig	Mais Raps Algen
Projekte:	WINEGAS	CatLiq	ReFuelNet

Tab. 1: Potentielle Edukte für die Vergasung in überkritischem Wasser. Die farbig unterlegten Edukte wurden im Rahmen externer Kooperationen untersucht.

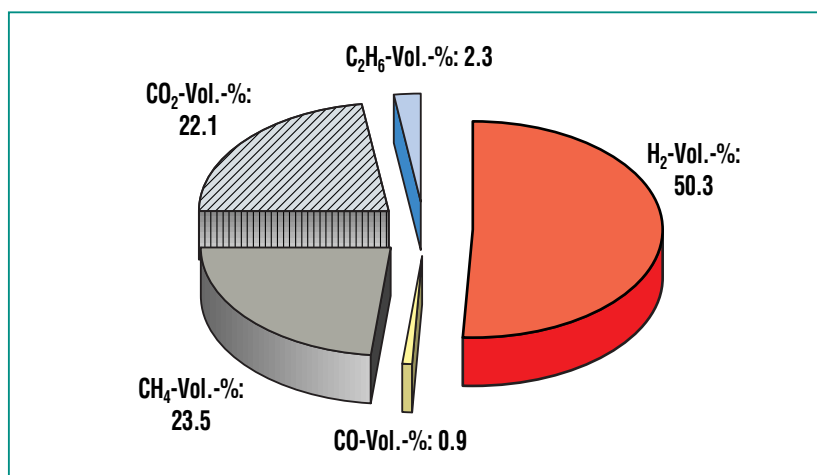


Abb. 2: Gaszusammensetzung bei der hydrothermalen Vergasung von verdünntem Ethanol (14 Gew.-%). Experimentelle Bedingungen: 600 °C, 250 bar, mittlere Verweilzeit 15 s, Zusatz von 100 ppm Kalium (als Carbonat), Umsatz > 99%.

12 % organische Säuren sowie Holzteer und geringe Mengen von Methanol und Aceton gelöst sind.

Die hydrothermale Umsetzung von Ethanollösungen (14 Gew.-%) ergab bereits bei Verweilzeiten von 15 s einen Umsatz von nahezu 100 % und einen Wasserstoffanteil im Rohproduktgas von 50 % (s. Abb. 2). Die erforderliche Reaktionstemperatur lag bei

600 °C, der Druck bei 25 MPa; K₂CO₃ wurde dem Edukt zugesetzt um die Rußbildung effektiv zu unterdrücken [4].

Holzessig wird bei Temperaturen oberhalb 600 °C ebenfalls nahezu vollständig in Gas umgewandelt. Ergebnisse aus Laborversuchen bei 650 °C für verschiedene Ausgangskonzentrationen zeigen, dass der Gehalt an nicht umgesetzter Organik (Rest-TOC) im wässrigen Effluent in allen Fällen bei maximal 1 % der Eingangskonzentration liegt. Eine genauere Untersuchung der einzelnen Komponenten der Eingangslösungen und des wässrigen Auslaufs zeigte, dass alle organischen Bestandteile nahezu komplett abgebaut werden. Phenole werden bis zu einer Restmenge von 160 ppm umgesetzt (s. Tab. 2)

Somit wurde der experimentelle Nachweis erbracht, dass sich Wasserstoff aus Ethanol- und Holzessig-Lösungen in einem Prozessschritt herstellen lässt.

Reaktionsmechanismen

Um aus nasser Biomasse verschiedenster Zusammensetzung möglichst viel Wasserstoff gewinnen zu können, ist es zunächst notwendig, die wichtigsten chemischen Abläufe zu kennen und zu verstehen, um die Reaktion anschließend optimieren zu können. Hierzu wurden Experimente in verschiedenen Reaktoren mit Modellsubstanzen und Biomasse durchgeführt. Dabei wurden in der Produktmischung Schlüsselsubstanzen, i. d. R. typische Zwischenprodukte, identifiziert, anhand derer das chemische Geschehen nachvollzogen werden kann. Alle Schlüsselsubstanzen zusammengenommen bilden einen vereinfachten Reaktionsmechanismus (s. Abb. 3).

Eine Besonderheit nasser Biomasse ist, dass sie neben Cellulose und Hemicellulose im Gegensatz zu holzartigen Biomassen kein Lignin enthält, dafür aber einen sehr viel höheren Salzgehalt besitzt. Entsprechend wurde bei den vorliegenden Arbeiten ein besonderes Augenmerk auf den Einfluss von Salzen auf den Abbau von Cellulose – als Hauptbestandteil der Biomasse – gelegt.

Der erste Reaktionsschritt ist die sehr schnelle Hydrolyse [5,6] von Cellulose zu Glucose. Diese, bzw. die daraus gebildete Fructose, kann sich in kleinere Moleküle aufspalten oder durch Wasserabspaltung Furfurale bilden. Die Furfural-Bildung sollte möglichst verhindert werden, da Furfurale leicht polymerisieren und die so gebildeten Feststoffe, z. B. Koks nur langsam oder gar nicht weiterreagieren. Die Spaltung in klei-

	Verdünnter Holzessig	Umsatz [%]
TOC	28190 mg/l	99,4
Ameisensäure	2,27 g/l	97,9
Essigsäure	31,9 g/l	99,98
Formaldehyd	871 mg/l	100
Phenole	1070 mg/l	85

Tab. 2: Zusammensetzung der wässrigen Phase und Umsatz der einzelnen Komponenten bei der hydrothermalen Vergasung von verdünntem Holzessig bei 650 °C und 25 MPa unter Zusatz von K₂CO₃; [K] = 100 mg/l.

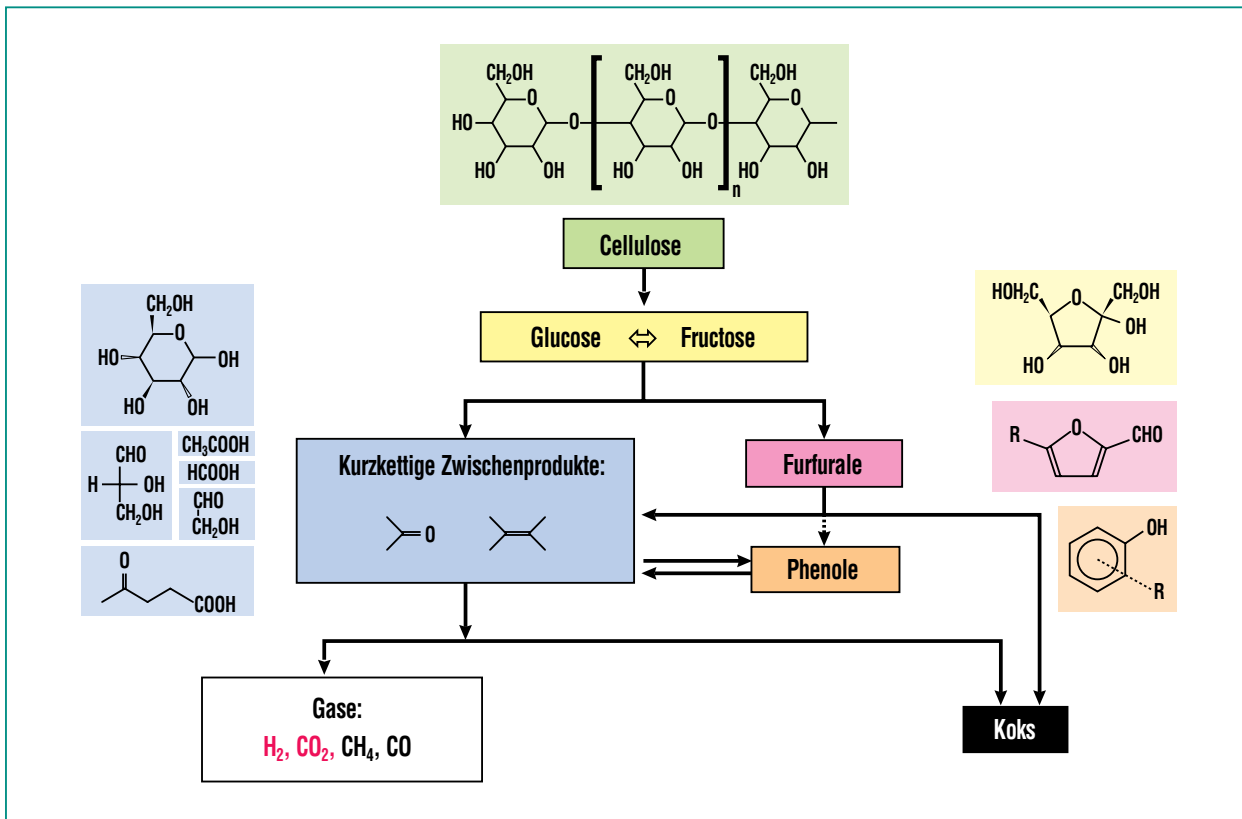


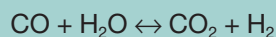
Abb. 3: Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk der Biomasseumsetzung in überkritischem Wasser.

ne Moleküle ist dagegen erwünscht, führt sie doch letztlich zur Bildung von Gasen. Ein kleiner Teil dieser kurzkettenigen Zwischenprodukte reagiert zu Phenolen. Auch diese können unter den Bedingungen der hydrothermalen Vergasung umgesetzt werden [7], sie sind allerdings weit weniger reaktiv als andere Zwischenprodukte.

Experimente mit der Modellschubstanz Glucose zeigen eine starke Erhöhung der Wasserstoffausbeute bei Zusatz von Alkalisalzen (hier KHCO₃ und K₂CO₃, [8-10]) bei gleichzeitiger Verminderung der unerwünschten Furfural-, Koks- und CO-Bildung. Dies ist eine Folge der Katalyse der Wassergas-Shift-Reaktion durch Al-

kalisalze [11,12]. Hierdurch wird nicht nur unmittelbar der Wasserstoffgehalt erhöht und der CO-Gehalt erniedrigt, sondern durch den hierbei gebildeten aktiven Wasserstoff werden wahrscheinlich auch andere Reaktionen beeinflusst, so dass letztendlich Spaltungsreaktionen gefördert und die Gasausbeute erhöht wird.

Wassergas-Shift-Reaktion:



Wie sieht es nun bei echter Biomasse aus? Bei den vorliegenden Arbeiten wurde ein industriell hergestelltes Nahrungsmittel aus Karotten und Kartoffeln, mit kontrollierter und konstanter

Zusammensetzung (Babybrei der Firma Hipp, Summenformel CH_{1,87}O_{0,98}N_{0,02}S_{0,001}) als standardisierte Ausgangssubstanz benutzt. Ein Vergleich zwischen Glucose mit K₂CO₃ und dieser Biomasse zeigt in etwa die selbe Gasausbeute und -zusammensetzung (s. Abb. 4). Ursache hierfür ist der relative hohe Salzgehalt der Biomasse (Kaliumgehalt 1241 mg/kg), der eine ähnliche Wirkung hat, wie der K₂CO₃-Zusatz auf die Umsetzung von Glucose.

Ein Vergleich von Experimenten in verschiedenen Reaktoren zeigt außerdem, dass möglichst schnelles Aufheizen die Gasausbeute erhöht und die Koksbildung unterdrückt.

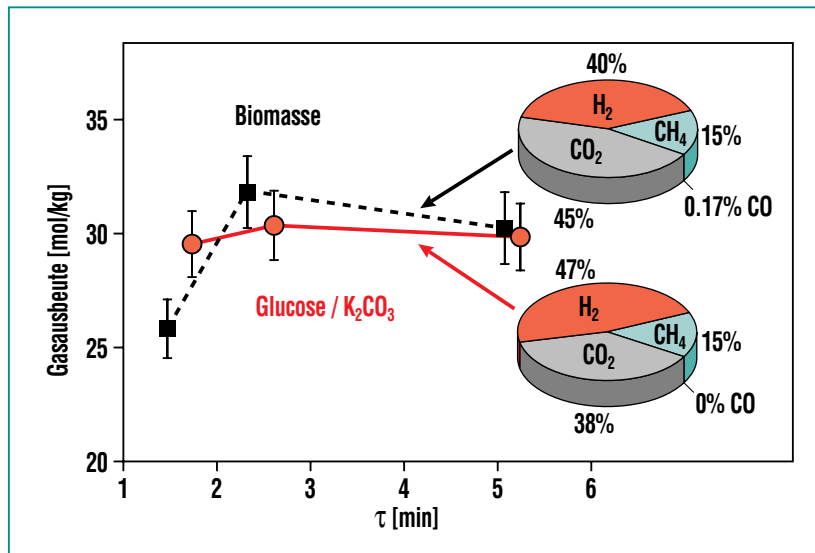


Abb. 4: Gasausbeute als Funktion der Reaktionszeit sowie Gaszusammensetzung nach 5 min. Reaktionszeit bei der Umsetzung von Biomasse und Glucose unter Zusatz von K_2CO_3 (kont. Rührkessel, ca. 5 % Trockenmasse, 500 °C, 30 MPa; 0,5 % (g/g) K_2CO_3).

H₂ aus Maissilage

Das Edukt Maissilage bedarf einer mechanischen Vorzerkleinerung über ein Dispergierwerkzeug. Die Faserlänge wird dadurch reduziert und beträgt maxi-

mal wenige mm. Die Eduktkonzentration liegt bei bis zu 20 Gew.-%. Die Versuche mit Maissilage bestätigen die Machbarkeit der Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse mit hoher Ausbeute [13]. Die Variation der

Temperatur zwischen 300 °C und 700 °C zeigt, dass erst ab einer Reaktionstemperatur von 550 °C der Kohlenstoff-Vergasungsumsatz 50 % überschreitet. Vollständige Vergasung wird erst bei einer Reaktionstemperatur oberhalb 650 °C erreicht. Wasserstoff mit über 50 Vol.-% ist die Hauptkomponente des brennbaren Teils des Produktgases (ohne CO_2) und Methan mit etwa 40 Vol.-% ist ein nutzbares Nebenprodukt des Prozesses.

Untersuchungen zum Einfluss der mittleren Verweilzeit auf den Vergasungsumsatz ergaben, dass bereits kurze Zeiten (im sec Bereich) im Hochtemperaturteil der Anlage (600-700 °C) ausreichen, um Vergasungsumsätze über 90 % zu erreichen. In Abb. 5 sind die Ergebnisse von 36 unabhängigen Experimenten zusammengefasst. Die angegebene mittlere Verweilzeit berücksichtigt dabei auch das Volumen des Vorwärmers und des Kühlers und ist somit erheblich länger als die Aufenthaltszeit in der Reaktionszone. Der Ausdruck:

$$y = 10^2 \cdot \exp\left(\frac{-47.9 \text{ KJ}}{R \cdot T [\text{K}]}\right) \cdot \tau + 10^{-2.8} \cdot \exp\left(6.1 \cdot 10^{-3} \cdot T [\text{K}]\right)$$

(Reaktionsordnung Null)

ermöglicht die Voraussage des Kohlenstoff-Vergasungsumsatzes (y) bei gegebener Reaktionstemperatur und Verweilzeit, gilt allerdings nur für kurze Verweilzeiten.

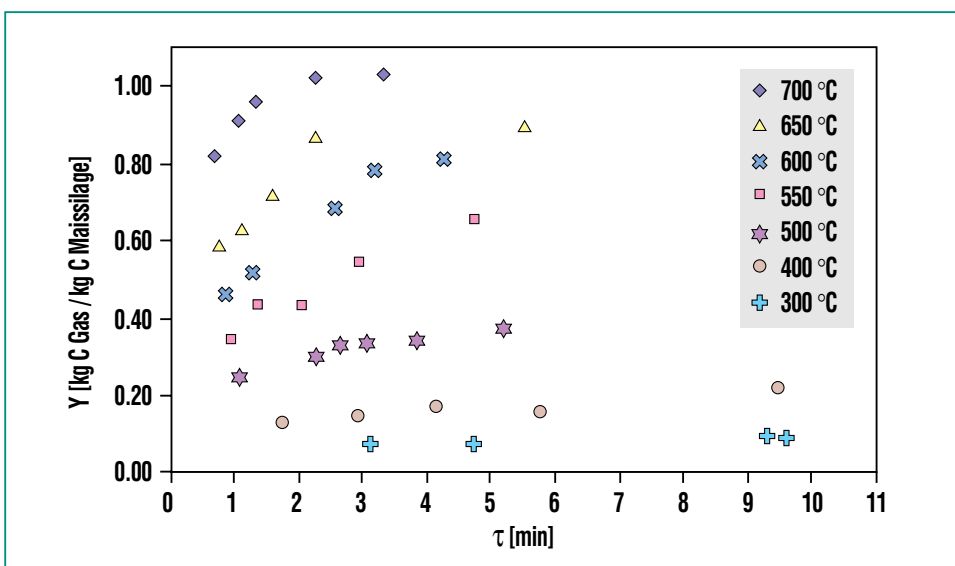


Abb. 5: Kohlenstoffvergasungsumsatz als Funktion der mittleren Verweilzeit und der maximalen Reaktionstemperatur (Edukt ist 5 Gew.-% Maissilage).

Die Variation des Druckes hat nur geringen Einfluss auf die Reaktion.

Kaliumsalze spielen eine wichtige Rolle bei der Erhöhung des Vergasungsumsatzes, wie schon im Kapitel Reaktionsmechanismen erwähnt. Die Maissilage enthält etwa 500 ppm K^+ . Diese Menge ist ausreichend, weitere Erhöhung bewirkt keine signifikante Veränderung in der Produktzusammensetzung.

VERENA

Ziel der Arbeiten mit der Pilot-Anlage VERENA (s. Abb. 6) ist die Demonstration des Prozesses und die Messung der notwendigen Daten um Massen- und Energie-Bilanzen für die Anwendung des Prozesses auf verschiedene Edukte (Biomassen) zu erstellen [14].

Der erste Test-Betrieb der Anlage VERENA begann Ende 2002, bis Frühjahr 2005 wurden etwa 600 Stunden Versuchszeit verwirklicht. Dabei wurde Wasserstoff erzeugt, und somit die Funktion des Prozesses in einem repräsentativen Maßstab demonstriert. Mit Hilfe der Messdaten wurden die verfahrenstechnischen Berechnungsmethoden für die Auslegung der Ausrüstungen experimentell überprüft und in ihre Anwendbarkeit voll bestätigt. Dies betrifft insbesondere den Wärmeeintrag in das Reaktionsmedium, der mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen (Reynolds, Nußelt), berechnet worden ist. Somit ist eine wichtige Voraussetzung für eine zukünftige Maßstabsvergrößerung erfüllt.

Der thermische Wirkungsgrad der Anlage VERENA wurde in Experimenten mit verdünnten Methanollösungen bestimmt (s. Abb. 7). Dadurch werden mit Kohlenstoffkonzentrationen im Edukt, die auch mit Biomasse angestrebt werden, möglichst genaue Daten zur Energiebilanz gewonnen. Der Kaltgaswirkungsgrad wurde nach der Formel $\eta_{kG} = (\text{Energieinhalt Produktgas}) / (\text{Energieinhalt Edukt})$ berechnet.

Aufbauend auf den Laborversuchen wurde auch in der VERENA eine leichte Pyrolyseöl-Fraktion (Holzessig, 10 Gew.-% organische Materie, Gesamtmenge 500 kg, Durchsatz 50 kg/h, Reaktionstemperatur 620 °C) zu einem Brenngas mit den Hauptkomponenten H_2 und Methan umgesetzt. Der Kohlenstoff-Vergasungsumsatz lag bei 97 % und der Kaltgaswirkungsgrad bei 2,13. Die Gaszusammensetzung ergab wieder ein wasserstoffreiches Produktgas. Nach der CO_2 -



Abb. 6: Vorwärmer (oben links) und Reaktor der Anlage VERENA.

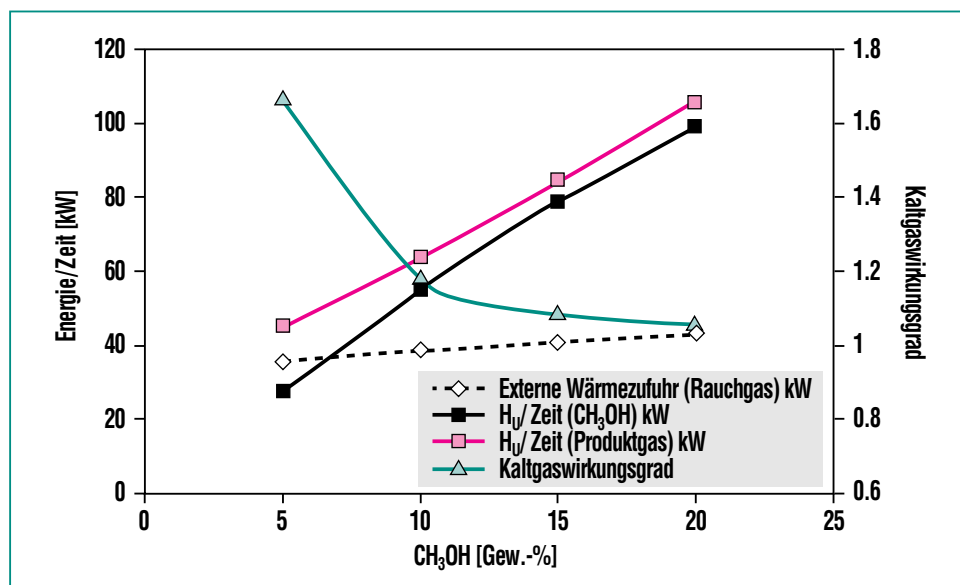


Abb. 7: Versuchsdaten-basierte Auswertung der wichtigsten Energieflüsse in der Anlage VERENA (H_u = unterer Heizwert).

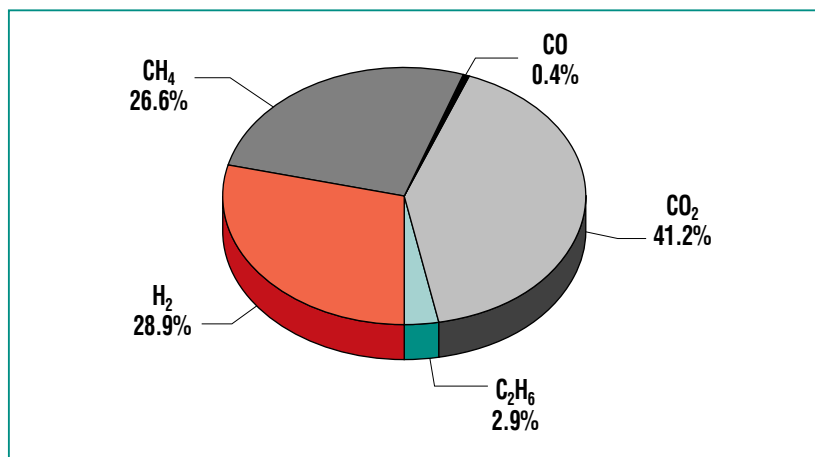


Abb. 8: Produktgaszusammensetzung aus der Vergasung einer 10 Gew.-% Holzessig-Lösung. Eduktumsatz 50 kg/h, Produktgasumsatz 4 Nm³/h.

Abtrennung wird eine Wasserstoffkonzentration von 50 Vol.-% erwartet (s. Abb. 8). Das Abwasser konnte direkt in die biologische Stufe der Kläranlage eingeleitet werden.

Nachdem das Feedsystem der Anlage VERENA für den Betrieb mit fasrigen Edukten ertüchtigt worden ist, wird als nächstes die Wasserstoffherzeugung aus Mais-silage im Pilotmassstab demonstriert.

CO₂- und Wasserstoff-abtrennung

Der hohe Prozessdruck von über 20 MPa ermöglicht eine einfache Abtrennung des Kohlendioxids durch prozessintegrierte Druckwasserwäsche ohne Zusatz von basischen Verbindungen oder energieaufwendiges Kühlen wie bei anderen gängigen Verfahren. Bei diesen hohen Drücken ist die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser bei Umgebungstemperatur wesentlich höher als die Löslichkeit der anderen Prozessgas-

komponenten Wasserstoff und Methan. Die Kohlendioxidabtrennung erfolgt dabei ohne Verlust im Druckniveau.

In die Pilotanlage VERENA ist eine einstufige Gaswäsche in Form einer Gegenstrom Füllkörperkolonne integriert. Erste Ergebnisse, die während Versuchskampagnen zur Biomassevergasung gemessen wurden, haben gezeigt, dass ein Teil des CO₂ bei der Phasentrennung im Hochdruckbereich bereits im Prozesswasser gelöst und abgeführt wird. Bis zu 99 % des verbleibenden CO₂ konnten bei Gasflüssen von 200 NI/h abgetrennt werden.

Für die weiteren systematischen Untersuchungen wurde die Druckwasserwäsche vom Rest der Anlage abgekoppelt und mit einer Testgasmischung (52 % H₂, 27 % CO₂, 20 % CH₄ und 1 % CO) aus Druckflaschen beschickt. Die Gasmenge wurde über einen Massendurchflussregler genau eingestellt. Bei 10 MPa Druck werden bereits 99 % des ursprünglich im Prozessgas enthaltenen

Kohlendioxids ausgewaschen. Die Wasserstoff- und Methanverluste betragen dabei nur 5 bzw. 10 %.

Nach der absorptiven Abtrennung des CO₂ besteht das unter einem Systemdruck von 20 bis 25 MPa stehende Produktgas hauptsächlich aus H₂, CH₄ sowie geringen Anteilen an C⁺-Alkanen. Für die Abtrennung und somit Herstellung von technisch reinem Wasserstoff bieten sich Membranverfahren an. Die H₂-Abtrennung stellt für Membranen eine geradezu ideale Trennaufgabe dar, denn H₂ permeiert im Vergleich zu anderen Gasen sehr viel besser. Hierdurch resultieren sowohl hohe Selektivitäten als auch Flüsse verglichen mit anderen Gasen [15]. Dabei wird die Druckdifferenz über die Membran als Triebkraft für die Gastrennung ausgenutzt.

Die Gastrennung wird unter Systemdruck durchgeführt. Nach der CO₂-Abtrennung ist mit einem H₂-Gehalt mit 50 bis 70 Vol.-% im Produktgas zu rechnen. Systemdrücke von 20 bis 25 MPa entsprechen Partialdrücken von 10 bis 17,5 MPa als nutzbare Druckdifferenz. Dies bedeutet, dass H₂ mit einem Druck von ca. 10 MPa als technischer Wasserstoff zur Verfügung gestellt werden kann.

Erreichter Stand

Die experimentelle Untersuchung des Prozesses hat die Machbarkeit, die chemische und energetische Effizienz sowie folgende Punkte im Einzelnen bestätigt:

- Wasserstoff kann aus nicht getrockneter Biomasse mit hoher Ausbeute und geringen CO-Gehalten in einem Prozessschritt erzeugt werden.
- Es wird wenig Teer und Koks gebildet, die wesentlichen Reaktionspfade wurden identifiziert.
- H₂ kann unter Druck gewonnen werden. Es fällt keine Kompressionsarbeit für die Verdichtung von H₂ an. Das CO₂ ist leicht abtrennbar.
- Eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute ergibt sich aus der Anwendung eines hohen Prozessdruckes und aus der hohen Reaktivität von Biomasse.
- Die Produktgasreinigung ist einfach, weil die Heteroatome in der wässrigen Lösung verbleiben.

Weiteres Vorgehen

Zur Absicherung der kommerziellen Relevanz werden, basierend auf Marktrecherchen und Studien, Erfolg versprechende Anwendungen identifiziert und in Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen und der Industrie im Rahmen konkreter Projekte verfolgt.

Dazu müssen, neben der Bewertung der Verfahrenseffizienz, mittelfristig eine Reihe chemischer Grundlagen und ingenieurtechnischer Fragestellungen, insbesondere bezüglich des Kernstücks des Prozesses, der hydrothermalen Vergasung, intensiv und eduktbezogen bearbeitet werden. Die angestrebte Bearbeitungstiefe soll letztlich eine kommerzielle Umsetzung auf der Basis einer ingenieurtechnisch ausgelegten Pilotanlage für ausgewählte Edukte erlauben.

Danksagung

Die Autoren möchten sich beim BMBF für die Finanzierung der Anlage VERENA bedanken. Den beteiligten Mitarbeitern des Instituts gilt unser besonderer Dank.

Literatur

- [1] N. Boukis, A. Kruse, U. Galla, V. Diem, E. Dinjus, *Forschungszentrum Karlsruhe, Nachrichten, Jahrgang 35 3/2003*, 99-105
- [2] N. Boukis, U. Galla, V. Diem, P. D'Jesús, E. Dinjus, *Chem. Eng. Trans.*, (2004) Vol. 4, 131-136
- [3] N. Boukis, V. Diem, W. Habicht, E. Dinjus, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2003) Vol. 42, 728-735
- [4] V. Diem, N. Boukis, E. Hauer, E. Dinjus, *Chem. Eng. Trans.*, (2004) Vol. 4, 99-104
- [5] M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids* 13 (1998) 261 - 268
- [6] M. Sasaki, T. Adschiri, K. Arai *AIChE Journal* 50 (2004) 192 - 202
- [7] A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrecht, M. Schacht *Ind. Eng. Chem. Res* 39 (2000) 4842 - 4848
- [8] A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf, *Chemie Ingenieur Technik* 75 (2003) 1351-1355
- [9] A. Sinag, A. Kruse, J. Rathert, *Ind. Eng. Chem. Res* 43 (2004) 502 - 508.
- [10] A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf, *Ind. Eng. Chem. Res* 42 (2004) 3519 - 3521
- [11] D.C. Elliott, L.J. Sealock, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 22 (1983) 426 - 431
- [12] M. Watanabe, T. Sato, H. Inomata, R.L. Smith Jr., K. Arai, A. Kruse, E. Dinjus, *Chem.Rev.*; (2004)
- [13] P. D'Jesús, N. Boukis, B. Kraushaar-Czarnetzki, E. Dinjus *Chem. Eng. Trans.* (2005), 6, 61-66
- [14] N. Boukis, U. Galla, V. Diem, E. Dinjus *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, 30 August to 2 September 2004 Vancouver Island, BC, Canada*
- [15] T. Peters, M. Kraume, *C.I.T.* (2005). 77, 473-485

Nukleare Wasserstoffproduktion

K. Verfondern, Forschungszentrum Jülich, Institut für Sicherheitsforschung und Reaktortechnik

Einleitung

Für den Energieträger Wasserstoff (H_2) wird in Zukunft ein starker Anstieg der Nachfrage erwartet. Dabei trifft er nicht nur als Rohstoff in der chemischen Industrie zur Verbesserung der geförderten Ölprodukte auf einen rasch anwachsenden Markt, sondern auch als umweltfreundlicher Kraftstoff im Transportsektor wird ihm in Zukunft eine nennenswerte Rolle zugeschrieben. Damit stellt sich die wichtige Frage, wie er in genügender Menge bereitgestellt werden kann.

Derzeit beläuft sich die Produktion von Wasserstoff weltweit auf etwa 550 Mrd Nm^3 , entsprechend rund 50 Mio t pro Jahr, wobei mehr als 95% auf der Basis fossiler Energien gewonnen werden. Aufgrund ihrer klimaschädigenden Wirkung gilt es, diese nach und nach zu ersetzen. Wasser und Biomasse werden die Rohstoffe der Zukunft zur Extraktion des Wasserstoffs sein; andererseits werden CO_2 -emissionsfreie Primärenergien die hierzu notwendige Prozesswärme erzeugen. Im Hinblick auf eine Wasserstoffproduktion im großen Maßstab bei konstanter Rate kommt dabei der Nuklearenergie eine entscheidende Rolle zu.

Die Nuklearenergie gilt als eine sichere, zuverlässige, saubere, und wirtschaftliche Energiequelle, deren Potential im Hinblick auf Anwendungen außerhalb der reinen Elektrizitätserzeugung bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist. Insbesondere wäre die nukleare Wasserstoffherzeugung ein wichtiger Beitrag zu dem Ziel, aus Gründen

der Energiesicherheit und -stabilität die Entwicklung einheimischer Energiequellen zu fördern und die nationale Abhängigkeit von Ölimporten zu verringern.

Die nukleare Wasserstoffherzeugung

Prinzipiell können alle Methoden der Wasserstoffproduktion, abgesehen von den photolytischen, mit einem Nuklearreaktor als Lieferant für Elektrizität bzw. Prozesswärme gekoppelt werden. Allerdings ist nicht jeder Typ Kernkraftwerk gleichermaßen geeignet für die Kopplung mit einem Wasserstoff erzeugenden Prozess. Konventionelle Leichtwasserreaktoren haben diesbezüglich eine zu niedrige Kühlmittelaustrittstemperatur, könnten jedoch zur Herstellung von Wasserstoff mittels Elektrolyse verwendet werden. Das elektrolytische Verfahren ist sofort einsetzbar und erfordert auch nicht die unmittelbare Nähe des Kernreaktors, es wäre allerdings nur wirtschaftlich in Verbindung mit der Bereitstellung billigen Stroms (z.B. „off-peak“). Wesentlich besser geeignet für die direkte Nutzung von Prozesswärme sind Hochtemperaturreaktoren (HTR) mit einer Austrittstemperatur des Kühlgases Helium bis zu 950 °C, deren Erreichen in der deutschen AVR-Anlage (AVR: Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor) unter Langzeitbedingungen und im japanischen High Temperature Engineering Test Reactor (HTTR) eindrucksvoll bestätigt wurde.

Die Verbindung zwischen Nuklear- und Prozesswärmeanlage ist prin-

zipiell unabhängig von der Methode der H_2 -Erzeugung. Das aufgeheizte Primärkühlmittel gibt seine Wärme über einen Zwischenkreislauf an den chemischen Prozess ab. Der Zwischenkreislauf soll verhindern, dass Primärkühlmittel unmittelbar in die chemische Anlage und umgekehrt Produktgas in das Reaktorgebäude gelangen kann. Somit ist es möglich – und das ist die Absicht – die chemische Seite als rein konventionelle Anlage zu konzipieren und eventuelle Reparaturen von Prozesseinheiten unter nicht-nuklearen Bedingungen auszuführen.

Bei der Betrachtung denkbarer Störfälle kommt einem gekoppelten nuklear-chemischen System eine besondere Bedeutung zu, da abgesehen von der jeder Seite eigenen Gefahrenklasse eine qualitativ neue hinzukommt, nämlich die der gegenseitigen Beeinflussung. Die sich sofort aufdrängenden Fragestellungen sind: Ist das Reaktorgebäude sicher vor einer Explosion im chemischen Teil des Komplexes? oder umgekehrt: Welchen Einfluss hat die störfallbedingte Freisetzung von Radioaktivität auf den Weiterbetrieb der Chemieanlage? Aber es gilt auch die vergleichsweise häufiger zu erwartenden Fälle thermodynamischer Rückkopplungen im Falle eines Verlustes der Wärmequelle (nuklear) bzw. der Wärmesenke (chemisch) zu betrachten. Am konkreten Beispiel des HTTR in Verbindung mit einer Dampfreformierungsanlage sind die Gefahrenpotentiale identifiziert und bewertet worden und haben zu einem entsprechenden Vorschlag für ein Sicherheitskonzept geführt.

Methoden zur Wasserstoffproduktion mit nuklearer Primärenergie aus einem HTR

Reformierung von Kohlenwasserstoffen als Übergangslösung

Die Verfahren zur Spaltung von Kohlenwasserstoffen gehören gegenwärtig zu den am weitesten verbreiteten Herstellungsmethoden für Wasserstoff. Die wichtigsten, großtechnisch etablierten Prozesse sind die Dampfreformierung von Erdgas, die partielle Oxidation von Schwerölen und die Kohlevergasung. Die Vergasung von Biomasse wird derzeit in Pilotanlagen getestet.

Die Dampfreformierung von Erdgas, mit der weltweit rund die Hälfte des Wasserstoffbedarfs gedeckt wird, war schon früh im Visier der Forschung in Deutschland mit dem Ziel, die für die Methanspaltung benötigte Prozesswärme aus einem Hochtemperaturreaktor auszukoppeln. Das Forschungszentrum Jülich entwickelte in Zusammenarbeit mit der Industrie die hierzu notwendigen Wärmetauscherkomponenten, die von ihrer Dimension her zur 125-MW-Leistungsklasse gehörten. Sie wurden in einem eigens konzipierten Versuchskreislauf im 10-MW-Leistungsbereich über insgesamt 18400 Stunden, davon 38% oberhalb von 900 °C, auf ihre Zuverlässigkeit und Verfügbarkeit hin erfolgreich getestet.

Die Dampfreformierung von Methan wurde unter nuklearen Bedingungen, d.h. mit Helium von 900 °C beheizten Reformerrohren,

experimentell untersucht, zunächst in einem Einzelspaltrohr (EVA) mit für Industrieanlagen typischen Abmessungen (15 m Länge, Innendurchmesser 130 mm), später in Spaltrohrbündeln (EVA-II) (Abb. 1). Ähnliche Versuche gab es kürzlich in Japan, in denen schwerpunktmäßig thermodynamische Prozesse unter verschiedenen Bedingungen untersucht wurden. Als Gegenstück zu EVA wurde ebenfalls in Jülich ADAM konstruiert, eine Anlage zur Re-Methanisierung des in EVA entstandenen Synthesegases, die das System zu einem geschlossenen Kreislauf ergänzte und so das Prinzip eines Energietransportsystems auf der Basis des Energieträgers Wasserstoff verifiziert.

Auch die Vergasung von Kohle durch Einsatz eines HTR wurde im Rahmen des Projekts „Prototyp Nukleare Prozesswärme“ (PNP) erforscht und hat u. a. zur Errichtung von Pilotanlagen zur Vergasung von heimischer Braunkohle bzw. Steinkohle unter nuklearen Bedingungen geführt.

Spaltung von Wasser

Im Unterschied zur Wasserspaltung durch „normale“ Elektrolyse wird bei der Hochtemperaturelektrolyse Wasserdampf bei 800-1000 °C elektrochemisch zerlegt. Der Vorteil der hohen Betriebstemperatur, nämlich eine Verringerung des Elektrizitätseinsatzes um rund 30% (die erforderliche Dissoziationsenergie wird zum Teil durch die Prozesswärmeenergie bereitgestellt), wird jedoch teilweise kompensiert durch den etwas höheren Bedarf an Gesamtwärme. Die Forschung in verschiedenen Ländern konzentriert

sich auf die Entwicklung und Optimierung einer planaren oder rohrförmigen Elektrolysezelle, dem Aufbau von Stacks (Stapel) mit hintereinandergeschalteten Brennstoffzellen, der Auswahl geeigneter Materialien sowie der Ankopplung an eine nukleare Wärmequelle. In Deutschland wurde das unter dem Namen „Hot Ely“ bekannt gewordene Verfahren in den 90er Jahren in einer 2-kW-Pilotanlage demonstriert. Japan hat in seinen Tests mit planaren Zellen bei 850 °C Wasserstoffproduktionsraten von 3-6 NI/h pro m² Fläche erzielt.

Thermochemische Kreisprozesse, bei denen die Summe der einzelnen Reaktionsschritte zur Zerle-



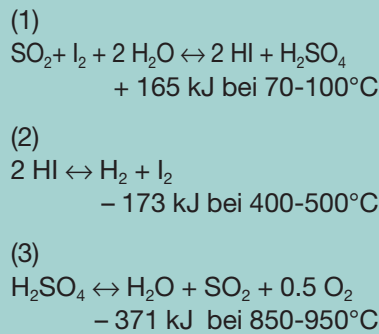
Abb. 1: Reformerrohr-Testbündel zur Erzeugung von Synthesegas unter nuklearen Bedingungen in der EVA-II-Anlage am Forschungszentrum Jülich.

gung von Wasser führt, können ebenfalls zur Wasserstoffherstellung genutzt werden. Die unterstützenden chemischen Substanzen werden regeneriert bzw. rezykliert und verbleiben – idealerweise – vollständig im System. Einziger Input sind Wasser und Wärmeenergie.

Zahlreiche Kreisprozesse sind in der Vergangenheit vorgeschlagen und auf ihre Eigenschaften Reaktionskinetik, Thermodynamik, Trennung der Substanzen, Materialstabilität, Prozessablauf sowie Kostenanalyse hin untersucht und zumeist wieder verworfen worden. Einige der viel versprechenden wurden in ihren Teilreaktionen detailliert analysiert und insbesondere auch im Hinblick auf die Kopplung mit einer solaren oder nuklearen Wärmequelle untersucht. Zu ihnen zählt der Schwefel-Jod-Kreisprozess, der ursprünglich bei der Fa. General Atomics in den USA entwickelt und später von verschiedenen For-

schergruppen wieder aufgegriffen und modifiziert wurde.

Das japanische JAERI (Japan Atomic Energy Research Institute) hat diesen Prozess bislang am weitesten vorangetrieben. In seinem Verfahren setzt sich der Schwefel-Jod-(S-I)-Prozess aus drei Teilschritten zusammen (Abb. 2):



Gleichung (1) entspricht der sog. Bunsen-Reaktion, in der bei Anwesenheit der Substanzen SO_2 und I_2 der Rohstoff Wasser eingespeist wird. Die Produkte dieser exothermen Reaktion sind die

beiden Säuren Jodwasserstoff und Schwefelsäure, die als HI-reiche bzw. H_2SO_4 -reiche Phasen anfallen. Nach Trennung, Reinigung, Aufkonzentrierung werden die Säuren dann jeweils unter Zuführung von Wärme entsprechend den anderen Reaktionsgleichungen zerlegt und damit der Wasserstoff bzw. Sauerstoff erzeugt.

Dieses Verfahren konnte bei JAERI inzwischen im kontinuierlichen Betrieb eine Woche lang im geschlossenen Kreislauf erfolgreich demonstriert werden. Die Anlage bestehend aus mehr als 10 überwiegend aus Glas und Quarz gefertigten Prozesseinheiten erreichte eine Produktionsrate von 30 Ni/h Wasserstoff. Der nächste Schritt beginnend in diesem Jahr ist Auslegung und Aufbau einer Pilotanlage mit einer um den Faktor 1000 erhöhten Ausbeute von 30 Nm^3/h , die unter simulierten nuklearen Bedingungen, d.h. mit elektrisch beheiztem Helium von 880°C und einem Betriebsdruck von 3 MPa, betrieben werden soll. Ab dem Jahr 2010 könnte dann, so die Planung, durch den Anschluss an den HTTR weltweit erstmalig „nuklearer“ Wasserstoff mit einer Rate in der Größenordnung von 1000 Nm^3/h hergestellt werden.

Reaktoren der nächsten Generation

Im „Generation IV International Forum“ (GIF) haben sich mehrere Partnerländer, darunter als jüngstes Mitglied auch EURATOM, zusammengeschlossen mit dem Ziel, bis zum Jahr 2030 Nuklearreaktoren der nächsten (vierten) Generation

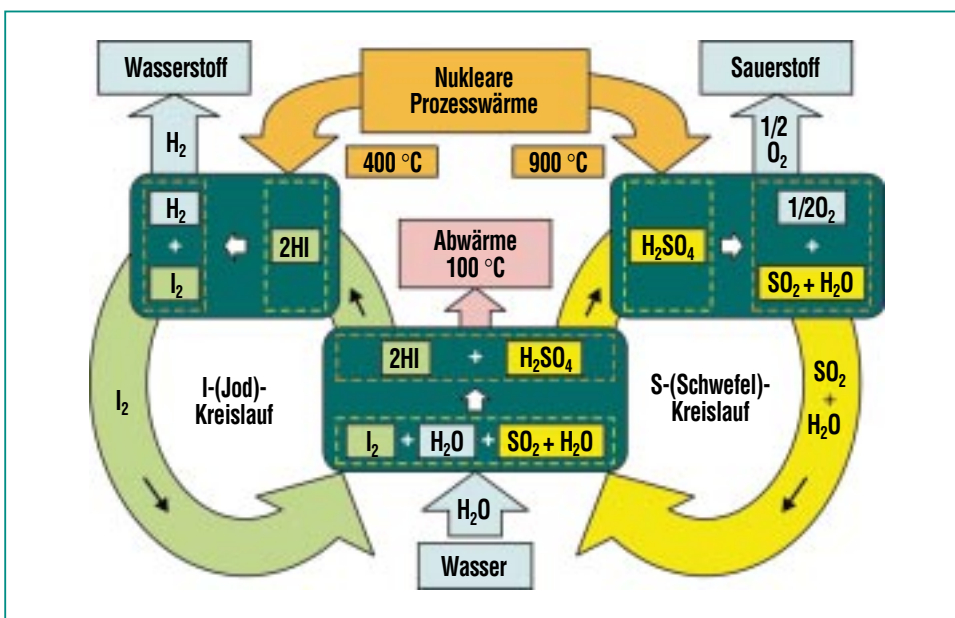


Abb. 2: Prinzip eines thermochemischen Schwefel-Jod-(S-I)-Kreisprozesses.

zu entwickeln, die den Anspruch erheben, noch sicherer, zuverlässiger, kosteneffektiver und proliferationsgeschützter zu sein als die bisherigen Generationen. Dem Hochtemperaturreaktor mit sehr hoher Gasaustrittstemperatur, genannt VHTR (Very High Temperature Reactor) (Abb. 3), werden dabei die besten Chancen eingeräumt, die Vorreiterrolle zu übernehmen. Seine charakteristischen Merkmale, wie Gasturbinen-Einkreisanlage (Brayton-Kreislauf), Gastemperaturen $> 1000^{\circ}\text{C}$ bei gleichzeitig hoher Lebensdauer und Wasserstoffherzeugung im großen Maßstab kommen allerdings einem Quantensprung gleich, so dass es sinnvoll er-

scheint, in Zwischenschritten vorzugehen.

Eine gute Ausgangsbasis sind die derzeit betriebenen Hochtemperaturreaktoren in Japan und China als Forschungsinstrumente zur weiteren Demonstration der HTR-Sicherheitseigenschaften. Konzepte für Prototypanlagen mit VHTR-ähnlichen Eigenschaften liegen auch bereits vor. Am weitesten gediehen ist das Konzept des PBMR (Pebble Bed Modular Reactor), einer 400-MW(th)-Einkreisanlage, mit dessen Baubeginn in Südafrika in naher Zukunft zu rechnen ist. Planungen in den USA sehen den Bau einer Demo-Anlage NGNP (Next Generation Nuclear Plant) auf der Basis eines HTRs vor

mit einer Leistungsgröße von 400-600 MW(th) zur Erzeugung von Elektrizität und Prozesswärme bei $900-1000^{\circ}\text{C}$. Unter Verwendung von 100 MW ausgekoppelter Wärme soll Wasserstoff mit Hilfe des S-I-Prozesses (als Referenz) und alternativ mit der Hochtemperaturerolyse, erzeugt werden. Das von der Framatome ANP entwickelte Konzept ANTARES entspricht einem modularen HTR mittlerer Leistung mit indirektem Kreislauf, einer Gasaustrittstemperatur von $850-900^{\circ}\text{C}$, einem Brennstoffabbrand von rund 150 GWd/t sowie einem Zwischenwärmetauscher zur möglichen Ankopplung an Hochtemperaturprozesse, insbesondere für die Wasserstoff-Erzeugung.

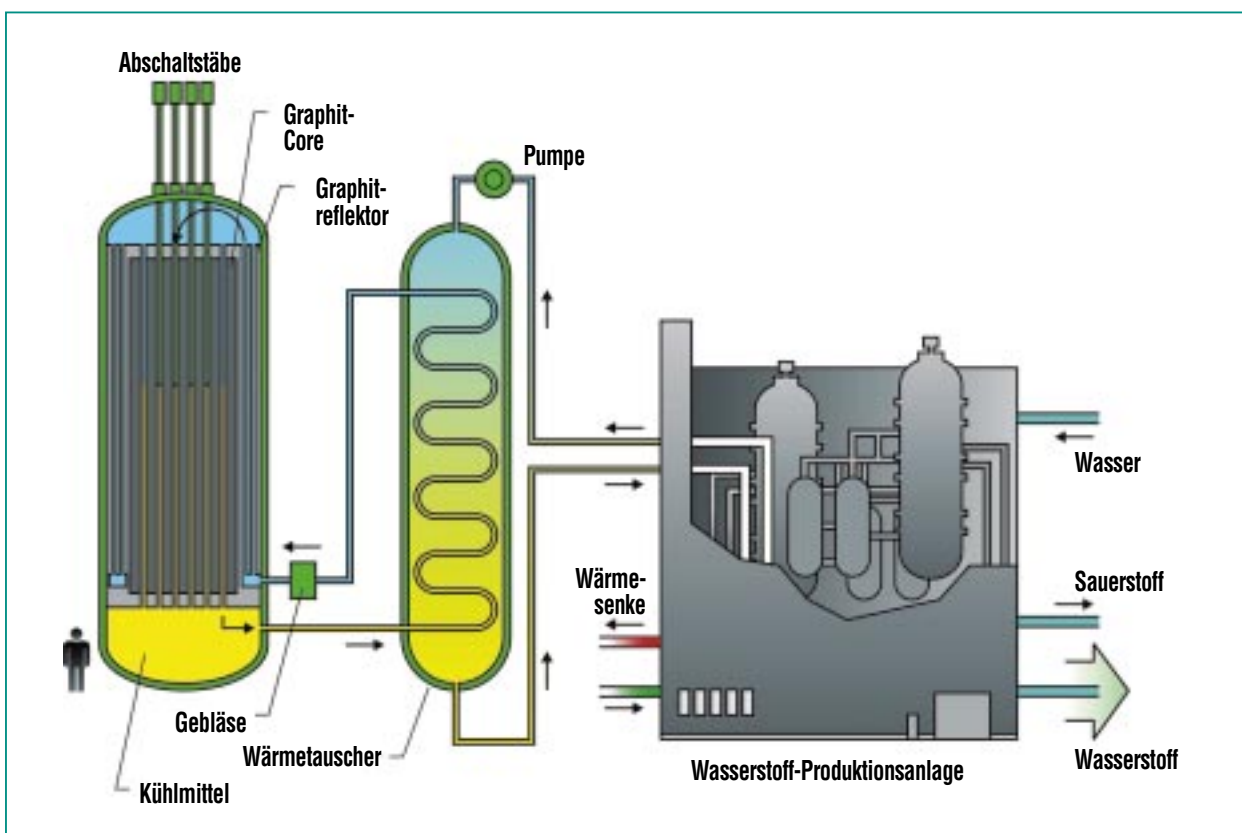


Abb. 3: Schema des VHTR, Option für eine Nuklearanlage der vierten Generation zur Wasserstoffproduktion.

Aussichten

Neue Reaktorkonzepte bieten die Möglichkeit, neben der klassischen Elektrizitätserzeugung auch die Energie zur Herstellung von Wasserstoff oder anderen Kraftstoffen zu liefern. In einer künftigen Energiewirtschaft könnte der Wasserstoff als speicherbares Medium eine variable Nachfrage nach Elektrizität über Brennstoffzellenkraftwerke ausgleichen („Hydricity“) und auch als sog. „spinning reserve“ dienen. Die Voraussetzungen für solche Szenarien wären allerdings eine wettbewerbsfähige nukleare Wasserstoffproduktion, eine großräumige Speicherung des Wasserstoffs bei geringen Kosten (unterirdische Lagerstätten) sowie kostengünstige Brennstoffzellenkraftwerke.

Forschungsarbeiten zur nuklearen H₂-Erzeugung werden derzeit in zahlreichen Ländern verstärkt angegangen, zumeist in internationaler Kooperation. Neben der bereits genannten GIF-Initiative gibt es eine weitere der Internationalen

Atomenergie-Behörde, IAEA. Ihre INPRO (International Project on Innovative Nuclear Reactors and Fuel Cycles) genannte Initiative ist im Vergleich zu GIF mehr übergeordnet und langfristig zu sehen. Die Zielsetzung ist die sichere, nachhaltige und proliferationsgeschützte Nutzung der Kernenergie als Beitrag zur Deckung des globalen Energiebedarfs im 21. Jahrhundert.

In China, Japan, Korea und den USA sind sehr ehrgeizige Programme aufgestellt worden mit dem Ziel, mittelfristig die nukleare Wasserstoffproduktion zur Marktreife zu führen. In der Europäischen Union ist das Engagement von Forschung, Industrie und Politik im Wesentlichen gegeben durch die Beteiligung an Projekten im laufenden 6. Rahmenprogramm der EU. So haben mit CHRISGAS, SOLREF, HYTHEC, HI₂H₂-Projekte begonnen, die sich der Wasserstofferzeugung durch Vergasung von Biomasse, Dampfreformierung, thermochemische Kreisprozesse bzw. Hochtemperatur-

Wasserelektrolyse widmen. Auf der nuklearen Seite gibt es das im April 2005 gestartete Projekt RAPHAEL, Akronym für „Reactor for Process Heat Hydrogen and Electricity Generation“, das schwerpunktmäßig Materialentwicklung, HTR-Brennstoff, H₂-Produktionstechnologie, Behandlung der radioaktiven Abfälle umfasst.

Wasserstoffspeichermaterialien für Brennstoffzellenanwendungen

M. Fichtner, INT; W. Breitung, IKET

Einleitung

Die derzeitige Diskussion für einen Ersatz erdölbasierter Kraftstoffe in Fahrzeugen durch Wasserstoff betrifft nicht nur den Energieträger, sondern das gesamte Fahrzeugkonzept und ist deshalb mit einem möglichen Paradigmenwechsel im gesamten Antriebsbereich verbunden. Die Geschichte zeigt, dass dies in der Vergangenheit bereits mehrfach der Fall war.

Kurz nach der Entwicklung der Dampfmaschine, die als erstes Gerät unter Verwendung eines Brennstoffes ermüdungsfrei und auf Bedarf Arbeit verrichtete, wurden die ersten elektrischen Motoren entwickelt, die zunächst von einer Volta'schen Säule mit Strom versorgt wurden. Da sich die neuen elektrischen Antriebe bald als sehr vorteilhaft auf Grund ihrer Zuverlässigkeit, Sicherheit, Einfachheit, Sauberkeit und geringen Lärmentwicklung erwiesen, war es schließlich nur eine Frage der Zeit, bis 1881 das erste elektrisch ge-

triebene Fahrzeug gebaut wurde – drei Jahre vor dem ersten Fahrzeug mit Verbrennungsmotor. Dieser war im Vergleich zum Elektroantrieb noch unzuverlässig und laut, bot aber den Vorteil einer größeren Reichweite. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts war die Zahl der zugelassenen Elektro- und Verbrennungsmotorfahrzeuge zunächst etwa gleich. Der Geschwindigkeitsrekord wurde längere Zeit gar von einem Elektrofahrzeug gehalten, mit dem auch erstmals die 100-km/h-Grenze überschritten wurde (siehe Abb. 1) und es gab erste Tankstellen, an denen verbrauchte Batterien aufgeladen oder ausgetauscht werden konnten.

Trotz der Vorteile des Elektroantriebs setzten sich in der Folgezeit Fahrzeuge mit Verbrennungsmotor durch. Ursache dafür war z.B. die geringere Reichweite der Elektrofahrzeuge auf Grund der geringen Leistungsdichte der mitgeführten Batterien und der zeitaufwendige Ladevorgang. Hinzu kam die verbesserte Zuverlässigkeit der Kolbenmotoren, so dass bereits im

Jahre 1913 praktisch alle neu zugelassenen Fahrzeuge mit Kolbenmotoren ausgerüstet waren. Durch den einfacheren Tankvorgang und die hohe Verfügbarkeit des Rohstoffes Erdöl und seiner Raffinate waren der Anwendung des Verbrennungsmotors in der Folgezeit keine Grenzen gesetzt.

In neuerer Zeit ist absehbar geworden, dass die Vorräte an Rohöl zur Neige gehen werden, die weltweiten Reserven sind bereits etwa zur Hälfte erschöpft. Hinzu kommt, dass Länder wie China und Indien einen starken Bedarfszuwachs zeigen, so dass interne Studien von Automobilherstellern [1] davon ausgehen, dass der Benzinpreis in spätestens 10-15 Jahren stark ansteigen wird. Auf der Suche nach Alternativlösungen stellt Wasserstoff als Energieträger eine der viel versprechenden Optionen dar. Er kann mittels regenerativer Energien oder der Kernenergie CO₂-neutral erzeugt werden und bei seiner Umsetzung z.B. in einer Brennstoffzelle bildet sich reines Wasser als Verbrennungsprodukt.



Abb. 1: a) Der Inhaber des Geschwindigkeitsrekords im Jahre 1899, Jenatzy's Elektrofahrzeug „La jamais contente“, mit dem 105,8 km/h erreicht wurden (2 Elektromotoren mit insgesamt 68 PS, Fulmen Batterie). b) Brennstoffzellen-Versuchsfahrzeug „HyWire“ der Firma General Motors (2004).

Technische Herausforderungen, die es auf dem Weg in eine Wasserstoffwirtschaft zu lösen gibt, sind neben der Wasserstoffherzeugung vor allem die Speicherung dieses leichten Gases [2]. Während in Versuchsfahrzeugen bereits erste kommerziell erhältliche Speichersysteme auf der Basis von komprimiertem oder verflüssigtem Wasserstoff eingesetzt werden, erscheinen beide Methoden auf mittlere bis lange Sicht nicht sinnvoll, da es entweder Sicherheitsprobleme gibt (Druckspeicher) oder hohe Verluste im Gesamtwirkungsgrad des Verfahrens, z.B. durch die für die Verflüssigung erforderliche Abkühlung auf -250 °C oder die Komprimierung auf mehrere 100 bar entstehen.

Eine Möglichkeit, die Nachteile der gasförmigen und flüssigen Speicherung zu umgehen, ist die Speicherung in einem Material, welches schnell und bei moderaten Temperaturen große Mengen von Wasserstoff aufnehmen und abgeben kann. Die Entwicklung eines solchen H_2 -Speichers stellt eine große wissenschaftliche und technische Herausforderung dar. Neben den bislang nur ansatzweise gelösten wissenschaftlichen Fragen wie den Umwandlungsmechanismen der Materialien bei der Wasserstoffabsorption und -desorption und der Rolle von Dotierungsmitteln sind als wichtige technische Teilaspekte vor allem die

- reversible Speicherkapazität,
- Arbeitstemperaturen und -drücke (Thermodynamik),
- Geschwindigkeit des Be- und Entladevorgangs (Kinetik),

- Sicherheit im Umgang und Betrieb der Materialien,

- Kosten des Materials

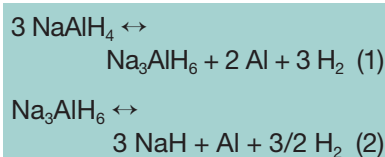
zu nennen.

In den FZK-Nachrichten Nr. 1-2 (2005) wurden bereits erste Resultate des nanotechnologischen Ansatzes, wie er am Forschungszentrum verfolgt wird, vorgestellt. Dabei wurde über neue Trägermaterialien mit höheren Speicherkapazitäten berichtet [3,4] sowie über Nanokatalysatoren, mit denen eine bedeutende Verbesserung der Austauschkinetik für den Wasserstoff erzielt werden kann [5].

In dieser Ausgabe wird nun ein Verfahren vorgestellt, das eine drastische Kostensenkung bei der Herstellung von Speichermaterialien auf Aluminiumbasis (sog. Alانات) erlaubt. Weiter wird über erste Sicherheitsversuche mit den neuen Hochleistungsspeichermaterialien berichtet.

Verfahren zur Herstellung kostengünstiger Speichermaterialien

Bei dem derzeit leistungsfähigsten reversiblen Speichermaterial für Brennstoffzellenanwendungen handelt es sich um nanokompositisches, Ti-dotiertes NaAlH_4 , das nach dem folgenden Mechanismus Wasserstoff aufnehmen und abgeben kann:



Die reversibel zugängliche Wasserstoffmenge aus Gleichung (1) und

(2) beträgt maximal 5,6 Gew.-%. Eine Zersetzung des im letzten Schritt gebildeten NaH wird nicht angestrebt, da diese erst bei 450 °C eintritt und dabei metallisches Natrium entsteht.

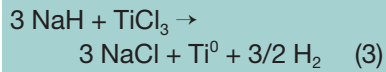
Zur Herstellung des Nanokomposits aus einer Titanverbindung und dem Wasserstoffträger bietet es sich aus Kostengründen an, nicht das teurere NaAlH_4 als Ausgangsmaterial zu verwenden, sondern, wie von Bogdanovic vorgeschlagen [6], den entladenen Zustand des Systems als Nanokomposit aus NaH , Al und einem Ti-Precursor herzustellen. Dieses kann dann mit Wasserstoff beladen und zyklisiert werden.

Als Ti-Precursor werden derzeit vor allem TiCl_3 [7] sowie verschiedene Ti-Organyle wie $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ [6] eingesetzt. Dabei hat sich vor allem TiCl_3 als katalytisch aktiver Precursor bewährt.

Seiner Verwendung in einer technischen Anwendung steht jedoch der hohe Preis von derzeit ca. 20 EUR/g gegenüber. Für 1 kg Speichermaterial werden müssen bei einer Dotierung mit 2 mol% Ti etwa 50 g des Precursors verwendet werden, was einem Preis von ca. 1000 EUR Katalysatorkosten pro kg Speichermaterial entspricht. Für einen Speicher, der eine akzeptable Reichweite eines Brennstoffzellenfahrzeugs ermöglicht, würden somit etwa 50.000 EUR reine Katalysatorkosten anfallen.

Ein weiterer Nachteil des TiCl_3 ist, dass sich bei der Reaktion mit dem Speichermaterial neben Ti^0 auch speicherinaktives NaCl bildet, das die Speicherkapazität des Gesamtsystems verringert. Bei einer

Umsetzung nach Gleichung (3) werden aus 2 mol% TiCl_3 6 mol% NaCl gebildet.



Ziel der Arbeiten am INT war es deshalb, ein katalytisch aktives System zu entwickeln, das unter Verwendung des derzeit kostengünstigsten Ti-Precursors in einem einfachen und mengenmäßig leicht skalierbaren Verfahren hergestellt wird. Bei dem Precursor handelt es sich um TiCl_4 , eine Flüssigkeit, deren Preis derzeit etwa 0,02 EUR/g beträgt, also um den Faktor 1000 günstiger ist als TiCl_3 . Die reinen Materialkosten für den Katalysator eines Hydridtanks würden demnach nur noch 50 EUR statt 50.000 EUR betragen.

Einer Verwendung des TiCl_4 stand bisher entgegen:

1. sein niedriger Siedepunkt von $138 \text{ }^\circ\text{C}$,
2. seine ungünstigen Mahleigenschaften,

3. der um ein Drittel höhere Cl-Anteil, der sich über die Bildung von NaCl nachteilig auf die Speicherkapazität auswirkt,
4. seine im Vergleich zu TiCl_3 etwas schlechteren katalytischen Eigenschaften.

Durch das am INT entwickelte Verfahren konnten alle diese Nachteile beseitigt und ein Kompositensystem entwickelt werden, dessen kinetische Eigenschaften die eines TiCl_3 -dotierten Systems sogar leicht übertreffen.

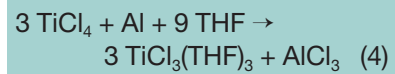
Teilschritte des Verfahrens

a) Vorbehandlung

Zunächst wird feinem Al-Pulver eine vorberechnete Menge von TiCl_4 in etwas Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel zugesetzt und einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen und das Pulver getrocknet. Nach der elektrochemischen Spannungsreihe ist bei diesem Vorgang zu erwarten, dass das

vierwertige Ti teilweise reduziert wird, wobei AlCl_3 als Nebenprodukt entsteht.

Wie wir zeigen konnten, setzt sich das TiCl_4 in der Tat gemäß folgendem Schema um:



Die sich bildende, blaue Komplexverbindung ist eine in THF lösliche, kristalline Substanz, die sich beim Abziehen des Lösungsmittels als dünne Schicht um die Al-Partikel legt. Mit größeren Kristallen des Materials wurden Einkristallstrukturanalysen durchgeführt. Dadurch war eine Identifikation des Ti-Produkts in (4) möglich, siehe Abb. 2. Mit diesem einfachen Teilschritt war es bereits gelungen, die oben aufgeführten Nachteile 1. und 2. zu umgehen.

b) Kalzinierung

Nächstes Ziel war die Herstellung einer in der Probe fein verteilten, metallischen Titanphase, die nach dem derzeitigen Wissenstand als

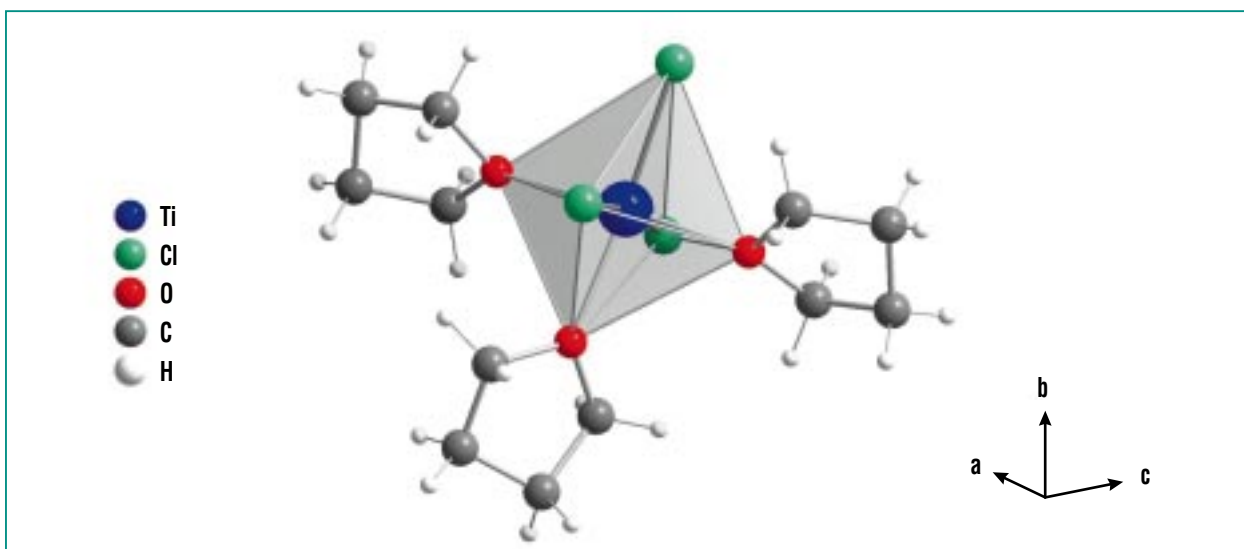


Abb. 2: Kristallstruktur des Ti-haltigen Zwischenprodukts $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$ aus Prozess (a).

die katalytisch aktive Spezies angesehen wird. Dazu ist es einerseits möglich, das vorbehandelte Al-Pulver mit NaH kugelumzumahlen, um die wasserstoffarme Form des Nanokomposits herzustellen. Dabei müsste aber der hohe Cl-Anteil des Materials in Kauf genommen werden. Wie wir zeigen konnten, ist es aber auch möglich, sich der hohen Chloridmenge unter Anwendung eines „Tricks“ weitgehend zu entledigen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass es intermetallische Verbindungen zwischen Ti und Al gibt, wie z.B. TiAl_3 , TiAl , Ti_3Al . Die Bildung dieser Phasen ist mit einer hohen Bildungsenthalpie verbunden, die eine starke Triebkraft für die Bildung der intermetallischen Phasen darstellt. Allerdings sind dafür kinetische Barrieren zu überwinden. In

Al-basierten Speichermaterialien werden die intermetallischen Phasen deshalb in der Regel erst nach sehr langem Kugelmahlen und/oder nach einer Reihe von Absorptions- und Desorptionszyklen beobachtet [9]. Sie entstehen bei den relativ niedrigen Arbeitstemperaturen der Alanatspeicher (ca. 100-150 °C) wahrscheinlich durch Reaktion von nanoskaligem Ti und sich bildendem Al im Desorptionsschritt eines Zyklus.

Wie sich zeigte, kann die hohe Triebkraft für deren Bildung auch durch einfache Temperaturerhöhung des Materials genutzt werden. So zeigten Proben, die nach a) mit 2 mol% Ti vorbehandelt und anschließend im Ar-Strom bei 500 °C für 90 min kalziniert wurden, schwache, aber deutliche Reflexe von Al_3Ti , Al_2Ti , und Ti (siehe Abb.

3). Nach einer chemischen Analyse des Cl-Gehalts wurde der Cl-Anteil dabei von ursprünglich 10,5 Gewichtsanteilen in Al um über 90% auf weniger als 1 Gewichtsanteil reduziert.

Reversible Eigenschaften

Zur Untersuchung der reversiblen Speichereigenschaften des Materials wurden stöchiometrische Mengen des Al-Ti-Komposits und NaH unter Inertbedingungen mehrere Stunden in einer Hochenergie-Kugelmühle gemahlen, um das entsprechende Nanokomposit als Ausgangsmaterial für die Zyklen-tests zu erzeugen.

Für die Zyklen-tests wurde das Komposit bei 100 °C mit einem Wasserstoffdruck von 100 bar beaufschlagt, die Entladung wurde

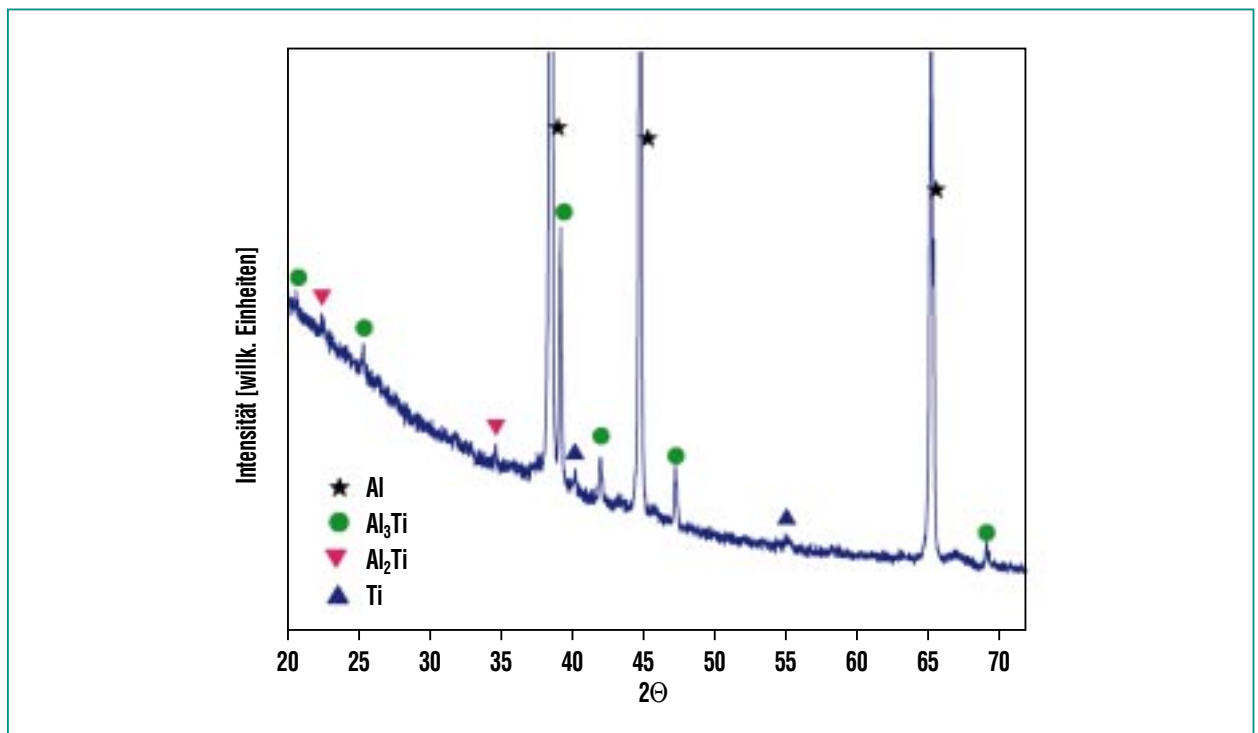


Abb. 3: Röntgenpulverdiffraktogramm (XRD) einer vorbehandelten und kalzinierten Al-Probe mit einem Gehalt von 2 mol% Ti.

bei 150 °C und 0,3 bar Druck durchgeführt.

Abb. 4 zeigt die Wasserstoffaufnahme einer solchen Probe über die Zeit, verglichen mit einem Material, das mit der entsprechenden Menge TiCl_3 hergestellt wurde. Die Abbildung zeigt, dass die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellte Probe keinerlei Nachteile gegenüber dem „Standardmaterial“ aufweist. Somit konnten auch die weiteren, oben erwähnten, Nachteile 3. und 4. beseitigt werden.

Versagenstest eines Speichersystems

Im Rahmen der Arbeiten der HyTecGroup am Forschungszentrum Karlsruhe wurden in Zusammenarbeit mit dem Wasserstoff-Sicherheitszentrum des Instituts für

Kern- und Energietechnik erste Sicherheitstests mit neuen Hochleistungsspeichermaterialien für Wasserstoff durchgeführt. Dabei wurde das Versagen eines im Betrieb befindlichen und mit Speichermaterial gefüllten Wärmetauscherrohrs simuliert.

Für die Tests wurde ein Abschnitt eines Wärmetauscherrohrs (2 cm Durchmesser) mit etwa 100 ml eines am INT hergestellten, Titan-dotierten, nanoskaligen Natriumalanats, das einen Wasserstoffgehalt von mehr als 7 Gewichtsprozent aufweist, gefüllt. Das Rohr wurde beidseitig verschlossen. Dabei wurde auf einer Seite eine Berstscheibe eingesetzt, die bei 8,5 bar Überdruck schlagartig öffnet. Die Tests wurden im Freien durchgeführt und das Versagen des Bauteils mit einer Reihe von

Druck- und Temperatursensoren sowie einer Hochgeschwindigkeits- und einer Thermokamera verfolgt. Im Experiment wurde das Bauteil schrittweise auf 130 °C aufgeheizt, was etwa der Betriebstemperatur eines Speichers entspricht, bis der sich aufbauende Wasserstoffdruck im Innern des Rohrs die Berstscheibe zum Platzen brachte und das heiße, fein verteilte Pulver mit 9 bar Überdruck in die Luft geschleudert wurde. Eine Entzündung des Pulvers oder der gesamten Staubwolke fand jedoch nicht statt, siehe Abb. 5.

Dies ist zunächst überraschend, da allgemein davon ausgegangen wird, dass sich das oxidationsempfindliche Pulver an Luft schnell entzünden wird, was möglicherweise zu einer Verpuffung geführt

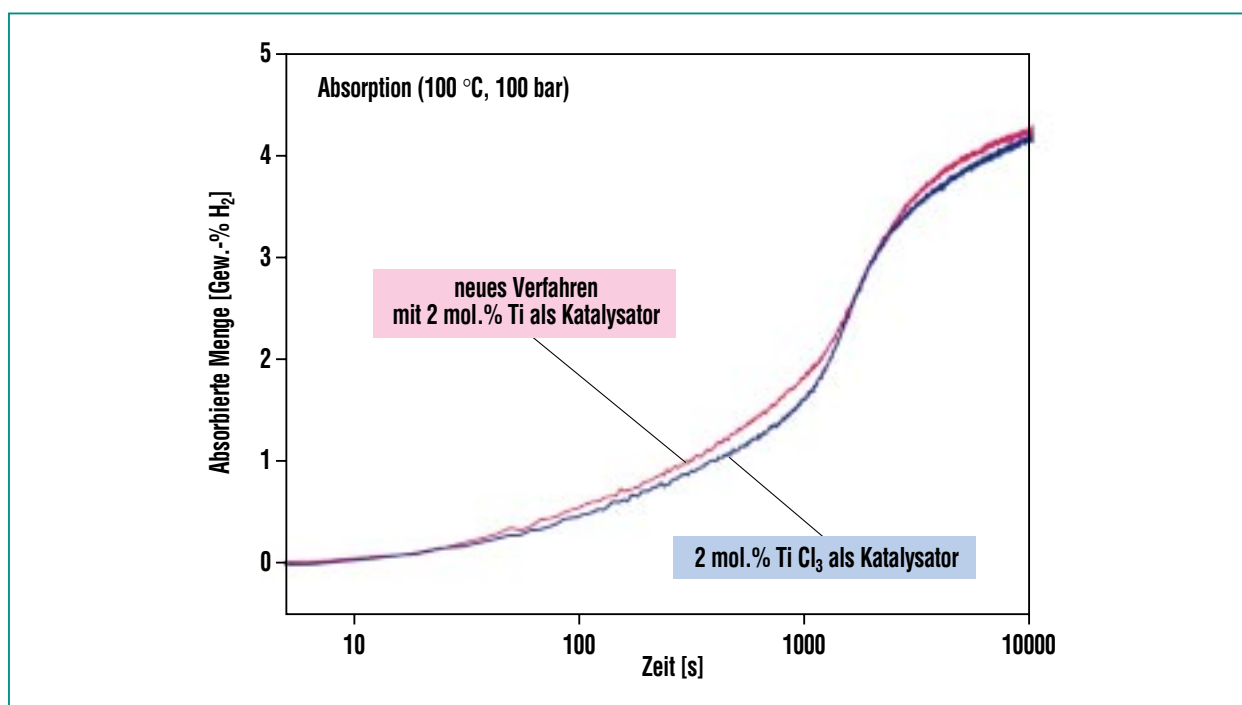


Abb. 4: Absorptionsverhalten zweier Al-Ti-Na-Nanokomposite, auf der Basis von TiCl_3 als Katalysator und nach dem neuen Verfahren hergestellt. Letzteres zeigt keinerlei Leistungs Nachteile gegenüber dem weit teureren Stand der Technik.



Abb. 5: Versagenstest eines mit Ti-dotiertem, nanoskaligem NaAlH_4 gefüllten Wärmetauscherrohr.

hätte. Eine mögliche Erklärung ist, dass im Experiment der mit ausgestoßene Wasserstoff eine allzu schnelle Reaktion des Materials mit dem Luftsauerstoff verhinderte. Dadurch hatte das Material Gelegenheit, an der Oberfläche der Pulverpartikel eine dünne Passivschicht aus Oxiden und Hydroxiden zu bilden, welche die weitere Reaktion stark verlangsamte. Für diese Vermutung spricht auch, dass das am Boden des Experimentierfeldes liegende Material noch eine Viertelstunde nach dem Versuch stark mit Wasser reagierte, im Kern der Partikel also noch aktiv war.

Literatur

- [1] General Motors, private communication (2004)
- [2] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353
- [3] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher *J. Alloys and Compounds* 356-357 (2003) 418-422
- [4] M. Fichtner, Ch. Frommen, O. Fuhr, *Inorganic Chemistry* 44 (2005) 3479
- [5] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, J. Rothe, *Nanotechnology* 14 (2003) 778
- [6] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *Appl. Phys. A*, 72 (2001) 221
- [7] C. M. Jensen, R. Zidan, *United States Patent* 6,471,935
- [8] A. Léon, O. Kircher, J. Rothe, M. Fichtner, *J. Physical Chemistry B* 108 (2004) 16372

Mit „Mikro“ zum Wasserstoff

P. Pfeifer, K. Haas-Santo, O. Görke, L. Bohn, M. Schacht, IMVT

Einleitung

Eine Brennstoffzelle ist eine Vorrichtung zur direkten Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie. In der Brennstoffzelle reagieren Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) miteinander, als Abfallprodukt entsteht lediglich Wasser. Die Vermeidung umweltrelevanter Schadstoffemissionen, hohe Wirkungsgrade sowie geringe Geräuschemissionen machen Brennstoffzellen interessant für die mobile und dezentrale Stromerzeugung wie z.B. im Auto, auf einem Segelboot oder für mobile PCs.

Problematisch ist jedoch die Speicherung des Energieträgers H_2 . Auch mit bereits optimierten Speichermaterialien für Hydridtanks, neuartigen Druck- oder tiefkalten Flüssigtanks ist Gewicht und Volumen des gesamten Speichers noch zu hoch, um z.B. beim Einsatz in PKWs die gleiche Reichweite wie ein Verbrennungsmotor-Fahrzeug bieten zu können.

Eine Alternative ist daher die Herstellung von H_2 aus Kohlenwasserstoffen in einem chemischen Prozess vor Ort. Da der H_2 -Bedarf zeitlich sehr stark schwanken kann, wird für die Systemkomponenten wie den Reaktor und die Wärmetauscher eine sehr gute Dynamik und Effizienz gefordert. Dies fehlt konventionellen Prozesssystemen, die von Großverfahren der Chemie abgeleitet sind. Daher werden am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) Mikrostrukturapparate entwickelt, in denen die verschiedenen Kohlenwasserstoffe effizient und schnell in H_2 umgewandelt werden.

Dies geschieht in tausenden winzigen Mikrokanälen mit Hilfe von

nanostrukturierten Katalysatorschichten. Durch die kleinen Abstände zwischen den Mikrokanälen ist in Sekunden die Betriebstemperatur der H_2 -Erzeugungssysteme erreicht und die Brennstoffzelle wird mit H_2 versorgt. Extrem hohe Wärme- und Stoffmengen können in kurzer Zeit bzw. auf kleinem Raum übertragen werden. Apparatgröße, -gewicht und Energieverluste werden minimiert, der Gesamtwirkungsgrad des Systems zur Erzeugung von H_2 für Brennstoffzellen wird erhöht.

Im vorliegenden Beitrag wird ein Überblick über die Entwicklungen im IMVT im Bereich der H_2 -Erzeugung aus Kohlenwasserstoffen gegeben.

Wege zur Wasserstoff-erzeugung

In Abb. 1 ist schematisch der Ablauf des Gesamtprozesses zur Her-

stellung von H_2 für Brennstoffzellen aus Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffgemischen dargestellt. Der Brennstoff wird mit O_2 und/oder Wasser gemischt, aufgeheizt und in einem sog. Reformier zu einem wasserstoffreichen Gas umgesetzt. Flüssige Brennstoffe müssen vor der Vermischung verdampft werden. Das Reformatgas wird nun abgekühlt sowie in einer Gasreinigungsstufe von schädlichen Stoffen wie z.B. Kohlenmonoxid (CO) getrennt und kann nun für die Erzeugung elektrischer Energie in einer Brennstoffzelle verwendet werden. Das im Brennstoffzellenabgas enthaltene restliche H_2 kann verbrannt und die entstehende Wärme zur Aufheizung und Verdampfung der Eduktströme oder zur Deckung des Energiebedarfs der Wasserdampferformierung verwendet werden.

Drei verschiedene Prozessführungen wurden am IMVT untersucht:

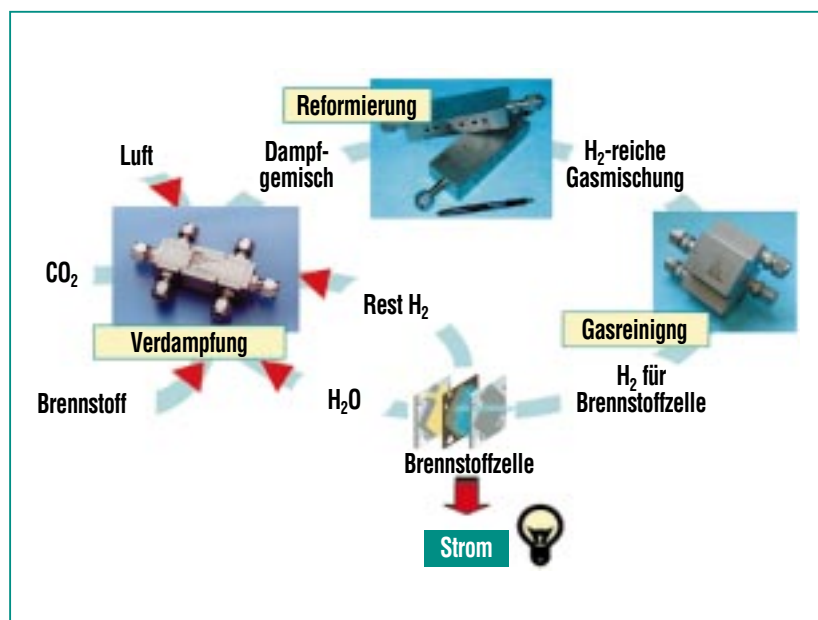


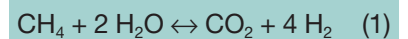
Abb. 1: Fließbild des Gesamtsystems zur Erzeugung elektrischer Energie. Bei jedem Schritt der Wasserstoffherzeugung lohnt sich der Einsatz der am IMVT entwickelten Mikrostrukturreaktoren.

- 1) Der Kohlenwasserstoff wird durch Sauerstoff oder Luftzugabe partiell oxidiert. Dieser Prozess ist exotherm, es wird keine Zusatzenergie benötigt. Nachteil ist jedoch, dass die H₂-Ausbeute vergleichsweise gering ist.
- 2) Es wird eine Wasserdampfreformierung durchgeführt, also Wasserdampf und Brennstoff miteinander umgesetzt. Vorteil ist die hohe Wasserstoffausbeute, Nachteil ist die Endothermie der Reaktion, es muss Energie von außen zugeführt werden.
- 3) Eine Kombination von 1) und 2) ist die autotherme Reformierung oder zutreffender gesagt oxidative Wasserdampfreformierung, d.h. es wird sowohl Wasserdampf als auch Sauerstoff zugegeben. Dabei wird unter Berücksichtigung der Wärmeverluste an die Umgebung so viel Sauerstoff zugegeben, dass der Prozess ohne Energiezuführung von außen abläuft, ein großer Vorteil dieser Reaktionsführung. Schwierig ist jedoch die Einstellung der Selektivitäten der beiden Reaktionen, da die Reaktionen unterschiedlich schnell sind und daher ungleichmäßig verteilt über den Reaktor ablaufen. Es können Hot-Spots am Katalysator auftreten und diesen schädigen. Die Vorhersage der Nebenproduktbildung und der Selektivität zu Wasserstoff ist ebenfalls schwierig.

mierung, d.h. es wird sowohl Wasserdampf als auch Sauerstoff zugegeben. Dabei wird unter Berücksichtigung der Wärmeverluste an die Umgebung so viel Sauerstoff zugegeben, dass der Prozess ohne Energiezuführung von außen abläuft, ein großer Vorteil dieser Reaktionsführung. Schwierig ist jedoch die Einstellung der Selektivitäten der beiden Reaktionen, da die Reaktionen unterschiedlich schnell sind und daher ungleichmäßig verteilt über den Reaktor ablaufen. Es können Hot-Spots am Katalysator auftreten und diesen schädigen. Die Vorhersage der Nebenproduktbildung und der Selektivität zu Wasserstoff ist ebenfalls schwierig.

Wasserstoff aus Methan

Methan, CH₄, kommt als Rohstoff sowohl für die dezentrale Energieerzeugung, z.B. im Bereich der Ein- und Mehrfamilienhäuser, die klein- bis mittelgroßen Blockheizkraftwerke als auch für Bus-Antriebssysteme in Betracht. Im Rahmen des BMBF-Projektes „H₂-Erzeugung in Mikrosystemen“ wurden Versuche zur Dampfreformierung (Gl. 1) von CH₄ an Nickel-Aluminium-Spinell bei ca. 800 °C durchgeführt.



Unter der Annahme eines Gesamtwirkungsgrades des Systems Brennstoffzelle und H₂-Herstellung von 48% konnte in diesem Mikrostrukturapparat (Abb. 2) H₂ für 500 W elektrischer Leistung an der Brennstoffzelle bereitgestellt werden [1]. Die Ansprechzeiten des Apparates bei Lastwechseln waren kleiner als 18 s.

Die Besonderheit des Reaktors bestand darin, dass die für die Reformierung benötigte Reaktionswärme über eine zweite Reaktionspassage, in der die Totaloxidation von Methan an Platin auf Aluminiumoxid ablief, zugeführt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die Aktivität des Totaloxidationskatalysators durch die Anwesenheit von Kohlendioxid (CO₂) nicht beeinflusst wird. So kann das Abgas einer Brennstoffzelle, welches noch ca. 20 Vol.% H₂ und 30% CO₂ enthält, zur Beheizung des Reformierungsprozesses quasi ohne Wärme- und H₂-Verluste genutzt und somit die Effizienz des Gesamtsystems erhöht werden.

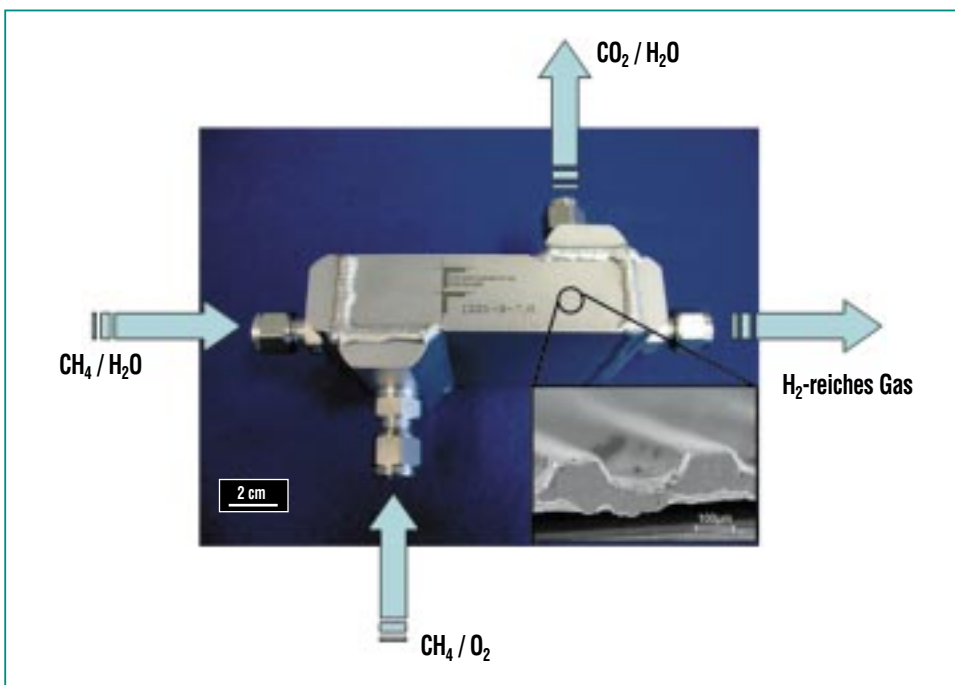
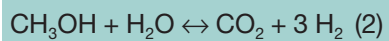


Abb. 2: Methanreformer für 500 W_{el}. Da das Anodenabgas der Brennstoffzelle in der ersten Passage in vielen Mikrokanälen katalytisch zur Wärmeerzeugung genutzt wird, kann auf der zweiten Passage in wiederum vielen Kanälen Methan zu Wasserstoff umgesetzt werden. Zur Reformierung wird eine Katalysatorschicht in Mikrokanälen auf Basis der Sol-Gel-Technik eingesetzt.

Wasserstoff aus Methanol

Der Rohstoff Methanol eignet sich besonders für mobile Anwendungen bzw. Kleinanwendungen, da er eine hohe Energiespeicherdichte in flüssiger Form besitzt. Es wurden Mikrostrukturreformer mit Katalysatorbeschichtung und elektrischer Heizung für Laborzwecke zur Wasserdampfreformierung von Methanol (Gl. 2) gebaut und getestet. Die Leistung der Reformer lag bei ca. 200 W_{el} [2].



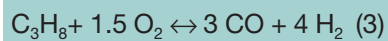
Die Katalysatorbeschichtung bestand aus einer Palladium-Zink-Legierung auf Zinkoxid, die durch Immobilisierung von Palladium-impregnierten Zinkoxid-Nanopartikeln auf dem mikrostrukturierten Metall aufgebracht wurde (Abb. 3). Mit diesen Mikrostrukturreformern konnte die Reaktionstemperatur präzise eingestellt werden. Dies hatte auch zur Folge, dass die CO-Bildung vermindert und die H₂-Leistung erhöht wurde. Die erreichten Ansprechzeiten bei Lastwechseln lagen unter 10 s. Die Anspringzeiten, d.h. bei einem Kaltstart des Reformers auf die Zieltemperatur von etwa 300 °C, lagen mit 2-4 Minuten bereits im Bereich optimierter Konkurrenzsysteme (für einen Vergleich siehe [3]).

Darüber hinaus wurde im Rahmen des BMBF-Projektes „H₂-Erzeugung in Mikrosystemen“ ein mit Thermoöl beheizter Mikroreaktor mit einer Leistung von 500 W_{el} entwickelt [4]. Dabei wurde bei einem Systemtest die Wärme durch die katalytische Totaloxidation von Methanol in einem vorgeschalteten mikrostrukturierten Katalytbrenner (siehe Abschnitt „Gasreinigung und Wärmeerzeugung“)

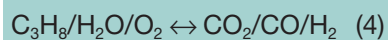
erzeugt und auf das Thermoöl übertragen. Die Besonderheit dieses Mikroreaktors lag in der Integration des Katalysators. So wurden Partikel im Mikrometermaßstab in die Mikrostruktur eingefüllt.

Wasserstoff aus Propan

Wegen der vielseitigen Einsatzmöglichkeit von Propan, dezentral als auch mobil, wurden zusammen mit dem norwegischen Partner SINTEF und der norwegischen Technischen Universität NTNU die partielle Oxidation



und die autotherme Reformierung



an mikrostrukturierten Wabenkörpern (Abb. 4) bei 700 – 1000 °C untersucht [5].

Für die Herstellung der mikrostrukturierten Wabenkörper wurden sowohl reines Rhodium (Rh) als auch die Hochtemperaturmaterialien FeCrAlloy® und Nicrofer® verwendet. Rh wurde in geringsten Mengen durch Imprägnierung auf Aluminiumoxid aufgebracht, welches sich bei FeCrAlloy® durch Temperaturbehandlung der Legierung bildet und bei Nicrofer® mittels des Sol-Gel-Verfahrens aufgebracht wurde. Im Vergleich zu mikrostrukturierten Waben aus reinem Rh konnte mit Hilfe von Rh-impregnierten Waben eine Erhöhung der H₂-Selektivitäten und der Umsätze an Propan realisiert werden. So wurde die H₂-Selektivität durch den Einsatz von Rh-impregniertem FeCrAlloy® gegenüber reinem Rh von 30 % auf 40 % (900 °C)

bzw. von 50 % auf 60 % (1000 °C) erhöht. Gleichzeitig sank die CO-Selektivität von 68% auf 53% (900 °C) bzw. von 75% auf 67% (1000 °C). Allerdings stellen FeCrAlloy® und Nicrofer® eine extreme Herausforderung hinsichtlich der Verbindungs- und Fügetechnik der mikrostrukturierten Bauteile dar.

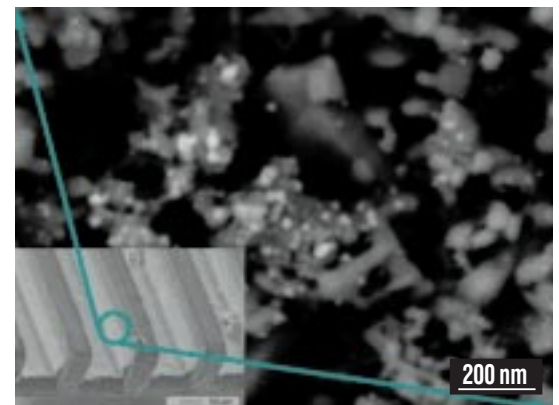


Abb. 3: PdZn-Cluster (weiss) auf einer Schicht aus ZnO-Nanopartikeln (grau). Die Schicht wiederum befindet sich an den Wänden eines Mikrokanals. Die eigentliche Umsetzung des Methanols zu Wasserstoff findet an der erzeugten PdZn-Legierung statt.

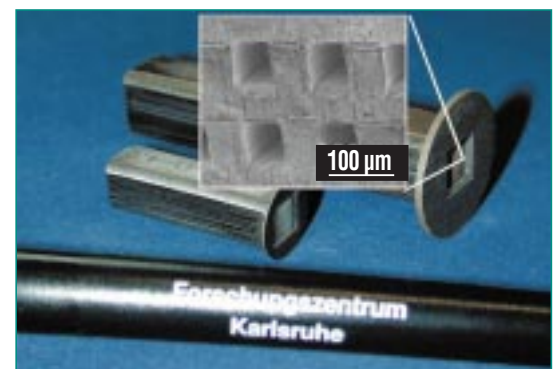


Abb. 4: Mikrostrukturkörper aus FeCrAlloy® sowie ein Blick in die Mikrostrukturkanäle für die H₂-Erzeugung aus Propan. Obwohl für eine zweite Passage zur Kühlung der Reaktion verzichtet wurde, kann durch die hohe Wärmeleitfähigkeit der Mikrostruktur eine höhere Wasserstoffausbeute und Katalysatorlebensdauer erzielt werden.

Wasserstoff aus Benzin

Die Gewinnung von H₂ aus Benzin wird vor allem seitens der Automobilindustrie forciert. Ein System zur Umwandlung von Benzin in H₂ mit sich anschließender Brennstoffzelle soll ohne die Bereitstellung von Zusatztreibstoffen den Strom für Bordaggregate liefern. Dieser wird konventionell sehr ineffizient durch die Lichtmaschine erzeugt.

Im BMBF-Projekt „Micromotiv“ wurden mit Hilfe mikrostrukturierter Wärmetauscher Wasser und Benzin auf die Reaktionstemperatur von ca. 700 °C gebracht und ein Reaktor zur Reformierung von Benzin aus hitzebeständigem Material gebaut. Aus dem austretenden Produktgemisch des Reformers wird ebenfalls über mikrostrukturierte Wärmetauscher möglichst viel Wärme zurück gewonnen, um den Gesamtwirkungsgrad des Systems zu optimieren.

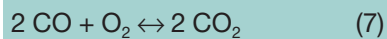
Die überragende Dynamik und Wärmeübertragungsleistung in Mikroapparaten haben hier technologisch bereits überzeugt. Nun gilt es das Hauptziel des Projektes – die Serienfertigung – zu erreichen.

Gasreinigung und Wärmeerzeugung

Da unabhängig von der Prozessführung immer auch CO entsteht, werden am IMVT über den Reformierungsreaktor hinaus auch mikrostrukturierte Apparate zur Reinigung der Produktgasgemische von CO entwickelt. Weiterhin werden Konzepte und Apparate zur Erzeugung der für das Gesamtsystem notwendigen Wärme für die endotherme Wasserdampfreformierung, Verdampfung und Erhit-

zung der Edukte oder die Beheizung von Zusatzaggregaten am IMVT behandelt.

Zur Gasreinigung wurden die selektive Methanisierung (Gl. 5), die Wassergaskonvertierung (Gl. 6) und die selektive Oxidation von CO (Gl. 7) in Mikroreaktoren eingesetzt.



Die selektive Methanisierung von CO in Gegenwart von CO₂ findet Ihre Anwendung vor allem für Systeme, die CH₄ als Brennstoff nutzen, da das entstehende CH₄ wieder rezykliert bzw. als Brenngas für die Wärmeerzeugung genutzt werden kann. Da mit Hilfe der mikrostrukturierten Bauteile die Reaktortemperatur genau eingestellt werden kann, konnte für Katalysatoren auf der Basis von Ruthenium auf nanoporösen Siliziumoxid- bzw. Aluminiumoxidträgern die maximale Reaktionstemperatur von 260 °C bei konventionellen Reaktorsystemen auf 320 °C mit Mikroapparaten erweitert werden, in welchen vor allem CO selektiv zu CH₄ umgesetzt wird [6]. Auf diese Weise kann Reaktorvolumen eingespart werden.

Die Wassergaskonvertierung ist vor allem für Reaktionen mit hoher CO-Bildung wie z.B. die partielle Oxidation oder die Reformierung längererkettiger Kohlenwasserstoffe geeignet, da sie die Ausbeute des nutzbringenden H₂ erhöht. Bei einer Verweilzeit der Reaktionsgase von nur 30 ms konnte an einem

Katalysator auf Rutheniumbasis der CO-Gehalt um 95% reduziert werden. Hierbei erwiesen sich ebenfalls die kurzen Wärme- und Stofftransportwege in Mikrostrukturen als große Vorteile [7].

Die selektive Oxidation von CO in Gegenwart von H₂ wird für alle anderen Systeme benötigt. Diese wurde in einem Mikroreaktor durchgeführt, dessen Folien mit einem Kupferkatalysator auf Ceroxidträger beschichtet waren. Bei einer Verweilzeit von nur 14 ms konnte ein Umsatz von mehr als 99% mit einer Selektivität von 20% bei 180 °C erreicht werden. Im Vergleich zu konventioneller Reaktortechnik konnte bei gleicher Selektivität der obere Grenzwert der Einsatztemperatur der Reaktion von 120 °C auf 180 °C erhöht werden [7]. So kann wie bei der selektiven Methanisierung Reaktorvolumen eingespart werden.

Zur Wärmeerzeugung wurden Mikroreaktoren entwickelt und getestet [8], die durch eine innovative Gasführung innerhalb des Reaktors keine Temperaturgradienten längs der Bauteilachse mehr aufweisen. Diese Katalytbrenner werden vor allem bei der Oxidation des H₂ aus dem Abgas der Brennstoffzelle, einer extrem schnellen und exothermen Reaktion, angewendet. Die Wärme aus solchen Oxidationsreaktionen kann nun mit einem Wirkungsgrad von deutlich über 95 % auf ein zweites Medium z.B. zur Verdampfung oder Reformierung übertragen werden. Auch das schnelle Anspringen des Mikroreaktors auf Last- bzw. Temperaturwechsel konnte gezeigt werden.

Serienfertigung

Die preisgünstige Herstellung von Mikrowärmetauscher und Mikroreaktoren für ein Wasserstoffherzeugungssystem in großen Stückzahlen ist essentiell für eine Anwendung dieser Technik. Im BMBF-Verbundprojekt „Micromotiv“ wurde daher das Prägen der Mikrostrukturen entwickelt. Außerdem wurde die Serienfertigung von Mikrostrukturen mittels Ätzen von Metallbändern gezeigt. Die Löttechnik wurde zur Verbindung von geprägten und geätzten Mikrostrukturfolien eingeführt.

Ausblick

Die Ergebnisse zur H₂-Erzeugung in Mikrostrukturapparaten sind viel versprechend. Eine verbesserte Temperaturkontrolle und ein erhöhter Stoff- und Wärmetransport innerhalb von Mikrokanälen führen zu höheren Wasserstoffausbeuten in sehr kompakten Wasserstoffherzeugungssystemen. Außerdem ist eine Serienfertigung der Mikrostrukturapparate möglich. Es sind jedoch noch Anstrengungen hinsichtlich einer Überwachung der Qualität der Katalysatorschichten [9] oder einer weiteren Erhöhung

der Dynamik der Systeme notwendig. Außerdem müssen Strategien ausgearbeitet werden, um weitere Brennstoffe zu H₂ umsetzen zu können bzw. eine Variabilität der Systeme bezüglich des Brennstoffes zu erreichen. Hierzu wurden am IMVT bereits mit entsprechenden Arbeiten zur Dieselreformierung begonnen. In der Zukunft werden besonders auch Biokraftstoffe wie Bioethanol zu betrachten sein.

Literatur

- [1] C. Cremers, M. Stummer, U. Stimming, J. Find, J.A. Lercher, O. Kurtz, K. Crämer, K. Haas-Santo, O. Görke, K. Schubert, *Abstracts of the 7th Int. Conf. on Microreaction Technology (IMRET-7), Lausanne, CH, September 7-10, 2003, 202*
- [2] P. Pfeifer, K. Schubert, M.A. Liauw, G. Emig, *Chem. Eng. Res. Des., 2003, 81, 711*
- [3] M. Schüßler, O. Lamla, T. Stefanovski, D. zur Megede, *Chem. Ing. Tech., 2000, 72, 9, 982*
- [4] C. Cremers, J. Dehlsen, U. Stimming, P. Reuse, A. Renken, K. Haas-Santo, O. Görke, K. Schubert, *Abstracts of the 7th Int. Conf. on Microreaction Technology (IMRET-7), Lausanne, CH, September 7-10, 2003, 167*
- [5] I. Aartun, T. Gjervan, H. Venvik, O. Görke, P. Pfeifer, M. Fahti, A. Holmen, K. Schubert, *Chem. Eng. J. 2004, 101, 93*
- [6] O. Görke, P. Pfeifer, K. Schubert 2005, *Abstracts of the 8th Int. Conf. on Microreaction Technology (IMRET-8), Atlanta, USA; April 10-14, 2005, IMRET 8 Poster Paper*
- [7] O. Görke, P. Pfeifer, K. Schubert; *Appl. Cat. A 2004, 263, 11*
- [8] P. Pfeifer, L. Bohn, O. Görke, K. Haas-Santo, K. Schubert, *Chem. Ing. Tech. 2004, 76, 607*
- [9] P. Pfeifer, A. Wenka, K. Schubert, M. Liauw, G. Emig, *AIChE Journal 2004, 50, 418*

Sicherheitsaspekte zukünftiger Wasserstoff-Technologien

W. Breitung, IKET

Einleitung

Ein nachhaltiges Energiesystem das die notwendige Versorgungssicherheit, Wirtschaftlichkeit und CO₂-Reduzierung in Europa leisten könnte, besteht in der Kombination von CO₂-neutral erzeugtem Wasserstoff mit Brennstoffzellen [1]. Für die breite Akzeptanz von neuen Wasserstoff-Technologien muss aber ein zum heutigen Stand der Technik vergleichbares Sicherheitsniveau erreicht werden. Es stellt sich somit die Frage nach den sicherheitstechnischen Unterschieden zwischen Wasserstoff und den derzeit genutzten Kohlenwasserstoffen.

Abb. 1 vergleicht sicherheitsrelevante Eigenschaften von Wasserstoff mit denen von trockenem Erdgas (Methan), Propan und Benzindampf. Die deutlich verschiedenen Werte von Wasserstoff haben direkte Auswirkungen auf sein Verhalten in einem Unfall: der hohe Auftrieb bewirkt starke konvektive Aufwärtsströmung; der große Diffusionskoeffizient fördert diffusive Ausbreitung; die extrem kleine Zündenergie begünstigt spontane Zündung; der große Brennbarkeitsbereich von H₂-Luftmischungen erlaubt den weitgehenden Ausbrand einer Mischung, und die hohe Brenngeschwindigkeit erhöht das bestehende Schadenspotential. Unfälle mit Wasserstoff können völlig anders ablaufen als solche mit Kohlenwasserstoffen, weil die Vorgänge von vielen Parametern und komplexen physikalischen Prozessen abhängen. Daher sind für das grundlegende Verständnis der physikalischen Vorgänge und die Ableitung von wissenschaftlich fundierten

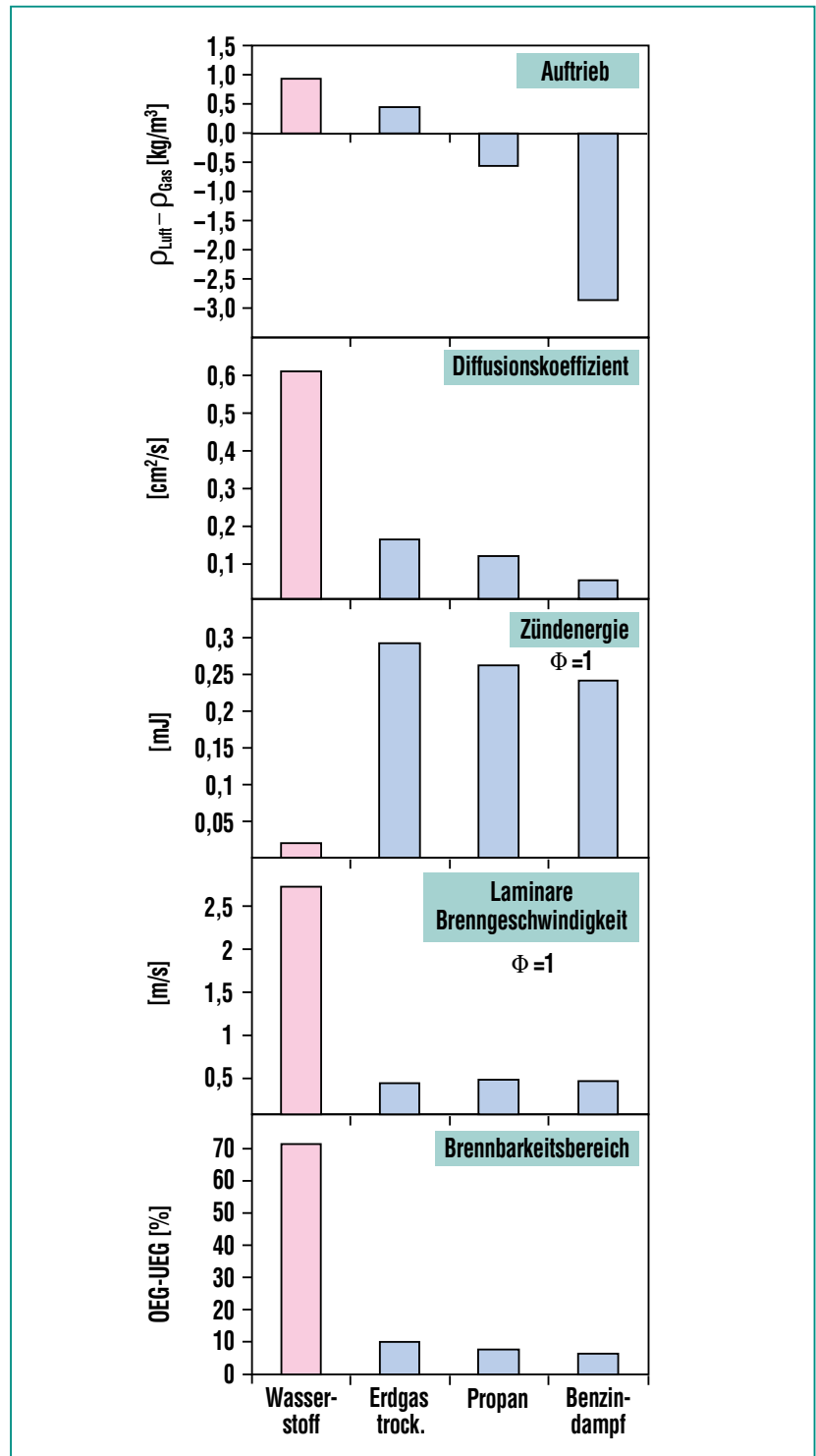


Abb. 1: Vergleich sicherheitsrelevanter Eigenschaften von Wasserstoff und von heute genutzten Kohlenwasserstoffen. Die großen Unterschiede erfordern H₂-spezifische Untersuchungen für die sichere Nutzung zukünftiger H₂-Technologien.

Sicherheitsmaßnahmen gezielte H₂-spezifische Untersuchungen notwendig.

Analysemethodik

Ausgehend von Reaktorsicherheitsuntersuchungen, die im Rahmen des Programms NUKLEAR durchgeführt wurden, entwickelt das IKET eigene 3D-Programme und Methoden für eine durchgehende Analyse des Wasserstoffverhaltens bei Unfällen [2].

Erforderlich ist hierbei die numerische Simulation von kompressiblen, instationären, turbulenten und teilweise reaktiven Strömungen mit Wärmeübertragung in komplexen dreidimensionalen Geometrien, wofür die Entwicklung speziell angepasster numerischer und physikalischer Modelle notwendig ist. Die Analysemethodik

besteht entsprechend Abb. 2 aus vier Hauptschritten, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Gemischbildung

Startpunkt jeder Analyse ist die Modellierung der dreidimensionalen Anlagengeometrie, die die mathematischen Randbedingungen für die Lösung der strömungsmechanischen Gleichungen definiert. Eventuell vorhandene Schutzsysteme gegen H₂-Anreicherung wie z.B. Gebläse, müssen ebenfalls im Modell abgebildet werden. Als nächstes müssen die Unfallszenarien definiert werden, die für die gegebene technische Einrichtung repräsentativ sind. Ein entscheidender Schritt ist dann die Festlegung der H₂-Quelle für jeden betrachteten Unfalltyp. Mit dieser Information können schließlich H₂-Freisetzung und Transport in der

betrachteten Anlage modelliert werden. Das IKET entwickelt dazu den 3d-Code GASFLOW [3]. Abb. 3 zeigt als Beispiel die berechnete Freisetzung von tiefkaltem Wasserstoffgas (22 K) aus dem Flüssigwasserstofftank eines H₂-Fahrzeugs, das in einer konventionellen Garage geparkt ist [4]. In dem untersuchten Fall werden 34 g H₂-Gas während 100 s aus einem Überdruckventil am Boden des Fahrzeugs freigesetzt. Die rot dargestellten Bereiche enthalten mehr als 4 Vol.-% H₂ und sind damit brennbar. Bei homogener Verteilung der freigesetzten H₂-Menge ergäbe sich eine nicht brennbare Mischung mit nur 0.6 Vol.-% H₂.

Risikopotential

Nach Berechnung der H₂-Konzentrationen stellt sich als nächstes die Frage, welche Gefährdung die

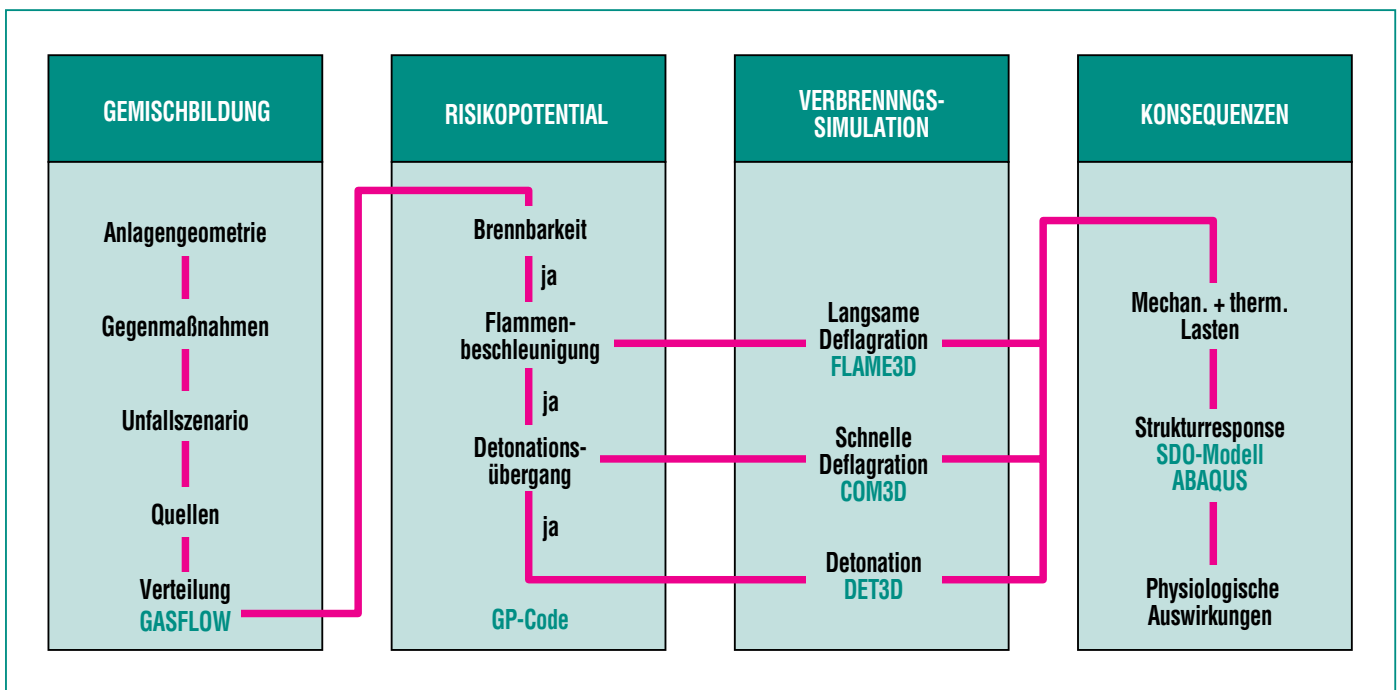


Abb. 2: Methodik für die konsistente und genaue Analyse der komplexen physikalischen Vorgänge die das Verhalten von Wasserstoff in Unfallszenarien beeinflussen, und die bei der Entwicklung sicherer H₂-Energiesysteme modelliert werden müssen.

auftretende H₂-Luft-Wolke eigentlich darstellt. Das Gefährdungspotential wird im Wesentlichen von der maximal möglichen Flammengeschwindigkeit bestimmt, die unter den gegebenen Bedingungen nach einer Zündung auftreten könnte. Innerhalb des FZK-Forschungsprogramms wurden deshalb H₂-Verbrennungsexperimente durchgeführt und daraus Kriterien abgeleitet, die eine konserva-

tive Abschätzung der Flammengeschwindigkeit ermöglichen [5].

Die gefundenen Korrelationen wurden in ein interaktives Programm (GP-Code) implementiert, das eine Darstellung der verschiedenen Verbrennungsregimes als Funktion von Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur erlaubt [6]. Abb. 4 stellt eine „Verbrennungslandkarte“ dar, die angibt, welche H₂-Luft-Dampf-Mischungen bei dem gegebenen p₀ und T₀ inert sind (weiße Fläche), bzw. eine langsame Deflagration (gelb), eine schnelle turbulente Deflagration (ocker) oder eine Detonation (rot) zulassen. Die in diesem Zusammenhang wichtigste Eigenschaft der verschiedenen Verbrennungsformen ist die

maximal mögliche Flammengeschwindigkeit, die etwa bis zu 100 m/s (gelb), bis zu 800 m/s (ocker), bzw. bis zu 2000 m/s (rot) beträgt. Im Gegensatz zu den Deflagrationskriterien, die skalenunabhängig sind, zeigt das Detonationskriterium eine Abhängigkeit von der charakteristischen Größe D der Gasmischung; d.h. eine große Gaswolke besitzt weitere Detonationsgrenzen als eine kleine.

In dem besprochenen Garagenfall (Abb. 3) ergab die Auswertung der berechneten transienten H₂-Verteilung nur geringe Mengen an schnell brennbaren Mischungen und keine detonationsfähigen Zusammensetzungen. Die H₂-Freisetzungsrates von 0.34 g H₂/s führt

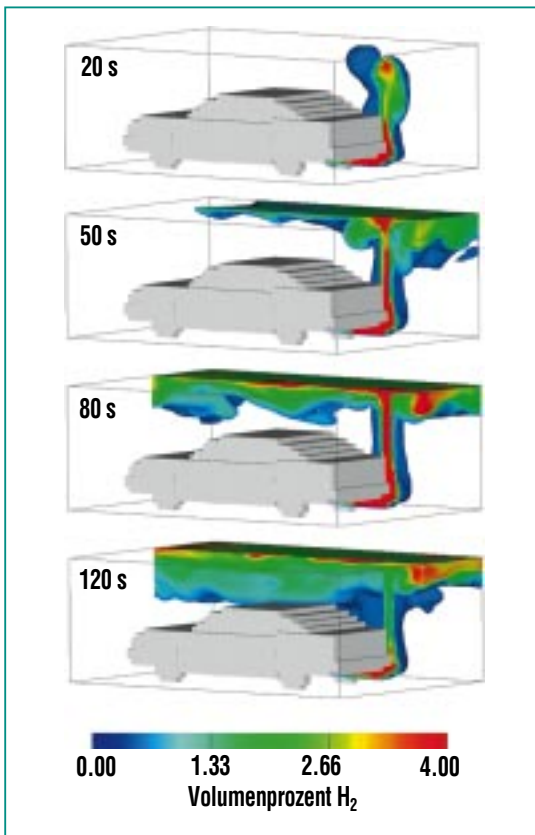


Abb. 3: Mit GASFLOW berechnete Wasserstoffverteilung bei H₂-Leckage an einem H₂-betriebenen Fahrzeug in einer Garage. Brennbare Gasmischungen sind rot dargestellt. Geringe Freisetzungsrates können durch natürliche Vermischungsprozesse weitgehend kompensiert werden, es entsteht kein dauerhaftes Risiko für schnelle Verbrennungsprozesse. Bei deutlich höheren Freisetzungsrates ist dies nicht mehr der Fall [4].

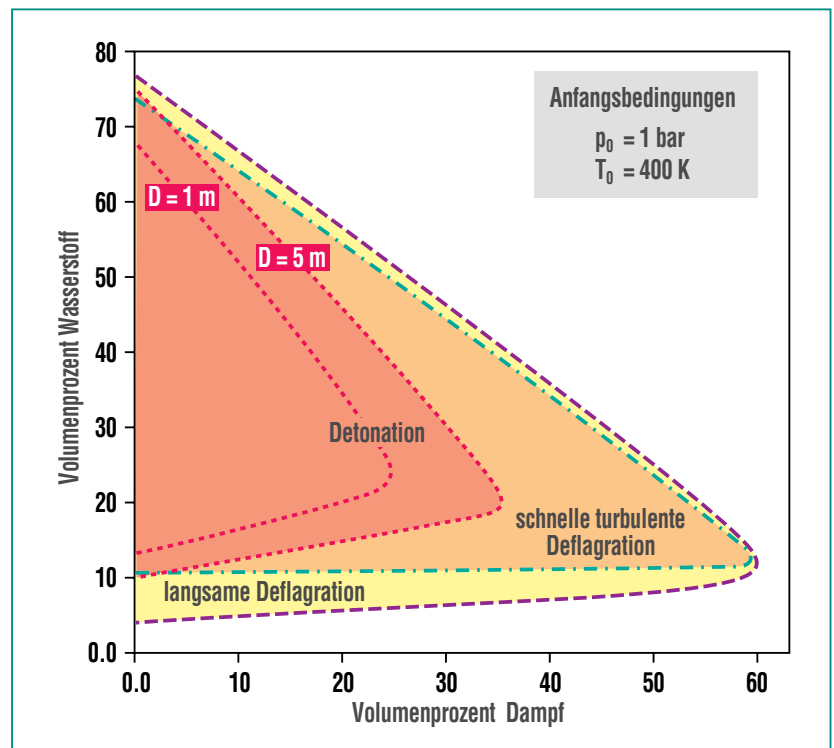


Abb. 4: Verbrennungsregimes für H₂-Dampf-Luftgemische. Wichtigste sicherheits-relevante Eigenschaft der verschiedenen Wasserstoff-Verbrennungsformen ist die maximal mögliche Flammgeschwindigkeit: gelb ≤ 100 m/s, ocker ≤ 800 m/s, rot ≤ 2000 m/s. Ausgabe des GP-Codes.

zu keinen nennenswerten Risiken, weil diese Quelle durch die natürlich vorhandenen Verteilungsmechanismen (molekulare und turbulente Diffusion) hinreichend verdünnt wird. Bei der Freisetzung derselben H_2 -Menge mit $3.4 \text{ g } H_2/s$ traten dagegen detonationsfähige Mischungen auf. Für die Beherrschung solcher Leckagen wären zusätzliche passive oder aktive Schutzmaßnahmen in der Garage notwendig.

Verbrennungssimulation

Der dritte Analyseschritt ist die Verbrennungssimulation. Das IKET hat für die drei unterschiedlichen Verbrennungsarten 3D-Simulationsprogramme entwickelt, die die spezielle Physik beschreiben (FLAME3D, COM3D und DET3D). Die numerischen Modelle wurden an einer Vielzahl von H_2 -Verbrennungsversuchen auf unterschiedlichen Skalen bis zu 500 m^3 Versuchsvolumen verifiziert.

Die schnellstmögliche Verbrennungsform einer Gaswolke ergibt sich aus den oben beschriebenen Kriterien. Wenn z.B. Flammenbeschleunigung möglich ist, ein Detonationsübergang aber nicht, dann wird der Verbrennungsvorgang mit dem Programm COM3D simuliert (mittlerer Analysepfad in Abb. 2).

Abb. 5 zeigt als Beispiel die Berechnung einer schnellen turbulenten H_2 -Deflagration mit COM3D. In diesem Fall verbrannte eine lokale, $0,5 \text{ m}^3$ große H_2 -Luftmischung in einer 160 m^3 großen Versuchskammer. Die berechnete Ausbreitung der Druckwelle ist als Fläche konstanten Drucks im Raum dargestellt (1.1 bar) [7]. Zu diesem

Zeitpunkt hat die sich anfangs sphärisch ausbreitende Druckwelle bereits Boden, Decke und rechte Seitenwand der Kammer erreicht, und die reflektierte Welle kehrt zum Zündort zurück. Die Rechnung ergab sehr gute Übereinstimmung mit dem entsprechenden Experiment.

Dieses Beispiel zeigt, dass die Drucklasten bei turbulenten H_2 -Deflagrationen in komplexen 3D-Geometrien mit den im IKET entwickelten Methoden zuverlässig berechnet werden können. Der deutsch-französische Kernkraftwerkkonzern FRAMATOME benutzt deshalb COM3D (und ebenso das Programm GASFLOW) gegen eine Lizenzgebühr für Wasserstoffanalysen für den in Finnland

im Bau befindlichen Druckwasserreaktor der nächsten Generation.

Konsequenzen

In der Analyse stellt sich als nächstes die Frage, welche Konsequenzen der theoretisch berechnete Verbrennungsprozess für die Umgebung hätte. Es sind mechanische und thermische Lasten zu unterscheiden, die auf Strukturen und Personen einwirken können.

Für Strukturen besteht die Hauptgefährdung in den Drucklasten, bei Wänden insbesondere in dem Differenzdruck der zwischen beiden Seiten besteht. Zur Untersuchung des Strukturverhaltens steht im IKET eine Hierarchie von Modellen zu Verfügung: Für erste

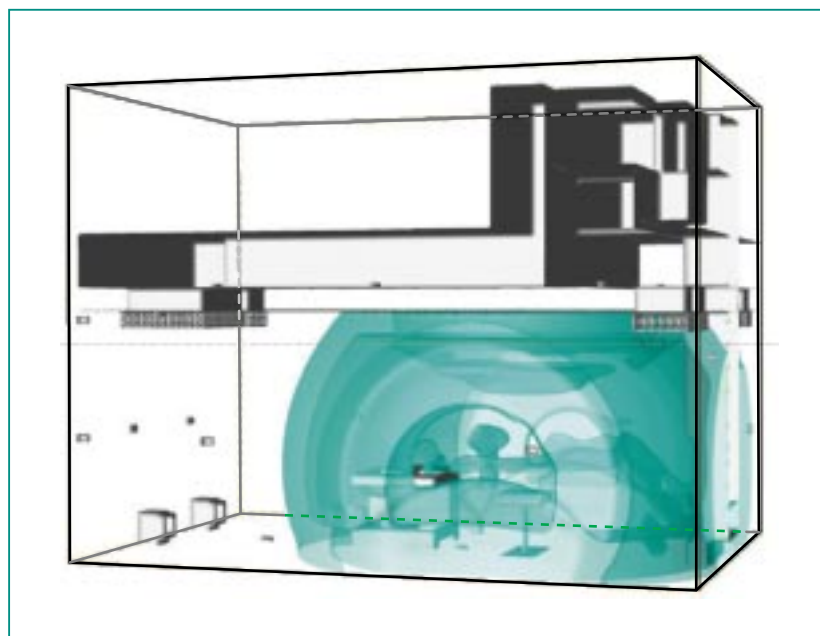


Abb. 5: Simulation einer schnellen turbulenten Deflagration mit dem IKET Programm COM3D in der 160 m^3 -Kammer des Wasserstoffversuchszentrums: Lokale H_2 -Anreicherung mit $8 \text{ g } H_2$; Propagation der Druckwelle in Luft, Reflektion an Boden, Decke und rechter Wand der Kammer. Dargestellt ist die Fläche konstanten Drucks im Raum (1.1 bar), etwa 7.7 ms nach Zündung. Die Simulation zeigte sehr gute Übereinstimmung mit lokal gemessenen Drücken.

Abschätzungen ein sog. Single-Degree-Oscillator-(SDO)-Modell und für Detailanalysen das 3D-Programm ABAQUS. Hier soll nur kurz auf das erste Modell eingegangen werden, bei dem die interessierende Struktur durch Globalwerte für die bewegte Masse, die elastische Rückstellkraft k und die Bewegungsdämpfung D beschrieben werden. Diesem linearen Oszillator wird dann die zeitabhängige Drucklast $p(t)$ aufgeprägt (Abb. 6 links), und seine maximale Auslenkung x_{\max} wird durch Lösung der entsprechenden Differentialgleichung berechnet [2]. Dieser dynamisch bewirkten Auslenkung x_{\max} kann dann ein effektiver statischer Druck $p_{\text{eff}} = k \cdot x_{\max}$ zugeordnet werden, der dieselbe Strukturauslenkung x_{\max} erzeugen

würde wie die dynamische Drucklast.

Abb. 6 zeigt links den für eine 12%-H₂-Luft-Verbrennung berechneten Druckverlauf. Die in diesem Fall modellierte Vielraumgeometrie verursacht starke Schwankungen um den Gleichgewichtsverbrennungsdruck p_{AICC} und wiederholte Druckspitzen. Rechts sind in Abb. 6, die mit dem SDO-Modell berechneten, effektiven statischen Drücke für verschiedene Oszillatoreigenfrequenzen und Dämpfungen aufgetragen. Nur bei sehr massiven Strukturen mit Eigenfrequenzen unter 10 Hz ist $p_{\text{eff}} \approx p_{\text{AICC}}$. Bauteile, die in Resonanz mit den Druckspitzen liegen, erfahren besonders hohe Belastungen (bis zu $p_{\text{eff}} = 6 p_{\text{AICC}}$). In Mehrraum-Geo-

metrien können somit komplexe Druckverläufe und stark erhöhte effektive Lasten auftreten, was in der strukturemechanischen Auslegungen berücksichtigt werden muss.

Ein weiteres wichtiges Ziel von H₂-Sicherheitsanalysen sind Aussagen zur Personengefährdung, die vor allem aus der Druckwelle und den thermischen Lasten resultieren. Die physiologischen Auswirkungen der Druckwelle beruhen auf einer Kombination von Spitzenüberdruck $(p_{\max} - p_0)$ und spezifischem Impuls $\int (p - p_0) dt$. Je nach Größe dieser Welleneigenschaften kann es zu Trommelfellschäden, Lungenverletzungen oder Ganzkörpertranslation mit Aufprallverletzungen kommen.

Thermische Strahlung der verbrannten Gase verursacht Schmerzempfindungen ($> 2\text{s} \cdot 2 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$) oder Verbrennungen (z.B. $\geq 30 \text{ s} \cdot 5 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$) auf den betroffenen Hautregionen. Die Verbrennungssimulation liefert Gastemperaturen, Überdrücke und Impulse, aus denen die physiologischen Effekte abgeschätzt werden können.

Sicherheitsversuche

Der Übergang zu einer zukünftigen H₂-Wirtschaft wird die Integration neuer H₂-betriebener Energiesysteme in die bestehende Arbeits- und Wohnumgebung erfordern und zur dezentralen Nutzung von Wasserstoff durch breite Bevölkerungskreise führen. Für Entwicklung und sichere Nutzung von Wasserstofftechniken sind neue Versuchseinrichtungen notwendig, die grundlegende und angewandte Forschung mit Wasserstoff ermöglichen.

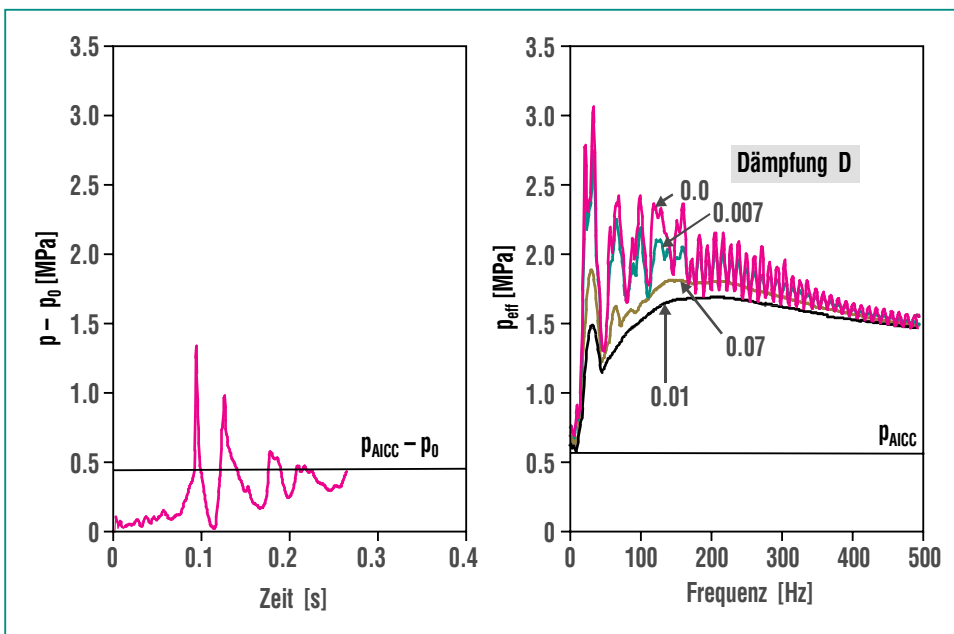


Abb. 6: Analyse des Strukturverhaltens mit einem Oszillatormodell. Links: berechnete und der Struktur aufgeprägte Drucklast bei Verbrennung einer 12% H₂-Luftmischung in einer Vielraum-Geometrie. Rechts: Der dynamischen Drucklast entsprechende effektive statische Drücke für verschiedene Oszillatoreigenfrequenzen und Dämpfungen. Die Belastungen durch komplexe dynamische Drucklasten können um ein Vielfaches über dem (oft benutzten) Gleichgewichtsverbrennungsdruck p_{AICC} der Gasmischung liegen.

Das Forschungszentrum Karlsruhe hat deshalb in enger Kooperation mit der Industrie ein Wasserstoffversuchszentrum errichtet, in dem Verteilung und Verbrennung von Wasserstoff auf praktisch allen interessierenden Größen- und Energieskalen untersucht werden können. Hauptkomponenten der Anlage sind a) eine 160 m³ große Versuchskammer für H₂-Freisetzung unter kontrollierten Strömungsbedingungen (Abb. 5), b) ein großer Druckbehälter mit 110 m³ Volumen und 100 bar Druckfestigkeit (Abb. 7, liegend) sowie c) ein vertikaler Druckbehälter mit 30 m³ und 60 bar Auslegungsdruck (Abb. 7 stehend). Die beiden Druckbehälter lassen sich zu einer Mehrraumgeometrie kombinieren und innen mit Zwischenwänden versehen. Die Druckbehälter konnten innerhalb einer HGF-Zusammenarbeit von GKSS übernommen werden.

In diesem Wasserstoffversuchszentrum werden in Zukunft Experimente zur Weiterentwicklung der oben beschriebenen Analysemethoden durchgeführt werden, z.B.



Abb. 7: Ansicht des Wasserstoffversuchszentrums mit einem liegenden Druckbehälter (110 m³, 100 bar), einem vertikalen Druckbehälter (30 m³, 60 bar) und einer Versuchskammer für H₂-Verteilungsversuche (160 m³, in Halle, Abb. 5). Die Druckbehälter konnten vom Forschungszentrum Karlsruhe innerhalb einer HGF-Kooperation von GKSS übernommen werden.

zur Erweiterung des GP-Codes. Ein weiteres Arbeitsgebiet betrifft angewandte Forschung zur sicheren Nutzung von Wasserstoff in Gebäuden. Ein drittes großes Tätigkeitsfeld wird die Beschaffung von grundlegenden Daten für

die Ableitung von wissenschaftlich fundierten Sicherheitsregeln und Standards sein.

Literatur

- [1] *Final report of the high level group, Hydrogen Energy and Fuel Cells – A Vision of Our Future, European Commission, Report EUR 20719 En, 2003*
- [2] W. Breitung, W. Baumann, U. Bielert, B. Burgeth, S. Dorofeev, B. Kaup, A. Kotchourko, G. Necker, R. Redlinger, P. Royl, J. Starflinger, G. Stern, J.R. Travis, A. Vesper, Z. Xu, *Forschungszentrum Karlsruhe, Bericht FZKA 7085, 2005*
- [3] J.R. Travis, P. Royl, R. Redlinger, G. Necker, J.W. Spore, L.L. Lam, T.L. Wilson, B.D. Nichols, C. Müller, *Berichte FZKA-5994 und LA-13357-MS, 1998*
- [4] W. Breitung, G. Necker, B. Kaup, A. Vesper, *Proc. of the 4th Int. Symposium on Hydrogen Power, 9-14. Sept. 2001, Stralsund, Germany, Vol. 2, p.368*
- [5] S.B. Dorofeev, M. Kuznetsov, V. Alekseev, A. Efimenko, A. Bezmelnitsyn, Yu. Yankin, W. Breitung, *Berichte IAE-6127/3, Kurchatov Institute Moskau, und FZKA 6268, 1999*
- [6] A. Gavrikov, A. Lelyakin, W. Breitung, S. Dorofeev, *Bericht FZKA 6812, 2003*
- [7] E. Warzecha, *Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Januar 2004*

Das Europäische Exzellenznetz „HySafe“

Th. Jordan, IKET



Abb. 1: „HySafe“-Logo.

Netzwerk und Integration?

Seit März 2004 wird das Europäische Exzellenz-Netzwerk (NoE¹⁾ „HySafe“ (Abb. 1) vom Forschungszentrum Karlsruhe koordiniert.

Neben den „Integrated Projects“ (IP²⁾) wurden im 6. Rahmenprogramm (FP6³⁾) der Europäischen Kommission (EC⁴⁾) diese NoEs als neue Instrumente eingeführt, um effizient kritische Massen zu mobilisieren und zu integrieren und damit wettbewerbsfähige – oder besser noch – weltweit führende Einheiten auf ansonsten fragmentierten Forschungsgebieten zu generieren [1].

Der eigentliche Auftrag an diese Netzwerke ist somit „Integration“. Die Europäische Kommission erwartet hierfür ein Bekenntnis aller beteiligten Institutionen zur Bildung neuer Organisationsstrukturen. Mögliche Ziele können die Gründung eines „Virtuellen Instituts“, ein Europäischer Verein o.ä. sein.

Damit wird versucht,

- auf kritischen Gebieten mit den anderen Gesellschaften, z.B. aus USA, Japan etc., die einfacher und hierarchischer strukturiert sind, Schritt halten zu können und
- von einer dauernden Finanzierung von Projekten zu einer Initiierung von eigenständigen Strukturen zu kommen.

Die im Artikel über die Wasserstoffwirtschaft herausgearbeitete, strategische Bedeutung von Wasserstoff als Energieträger hat insbesondere in den oben erwähnten Mitbewerberstaaten zur Finanzierung und Durchführung von wesentlichen Forschungsaktivitäten, auch zur Beantwortung einiger kritischer Fragen bezüglich der wichtigen Sicherheitsas-

pekte geführt. Europa droht hier, den internationalen Anschluss zu verlieren [2,3].

Gerade auf dem Gebiet der Wasserstoffsicherheit gibt es in Europa eine stark fragmentierte Forschungslandschaft: einige Institute haben kerntechnische Wurzeln, Automobilhersteller beschäftigen sich mit der Verbrennung von Wasserstoff in ihren Motoren, Universitäten forschen zur generellen Thematik „Verbrennung“, die Raumfahrt braucht Wasserstoff als Treibstoff und Energieträger und wiederum andere Expertise entstammt der Petrochemie, wo traditionell die höchsten Umsätze an Wasserstoff stattfinden.

Dies bot somit nahezu exemplarischen Anlass zur Förderung des NoE „HySafe – Sicherheit von Wasserstoff als Energieträger“ im Rah-

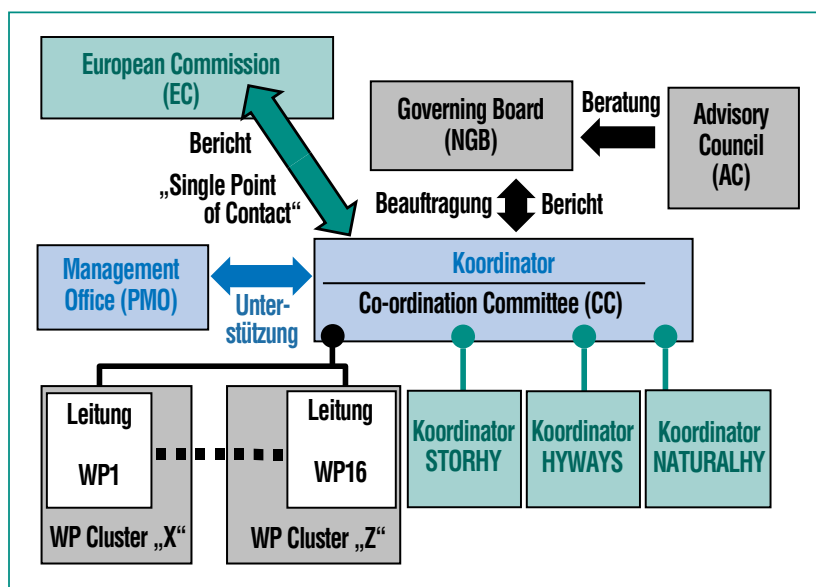


Abb. 2: Organisationsstruktur des Europäischen Exzellenz-Netzwerks „HySafe“.

¹⁾ NoE: Network of Excellence: Exzellenz-Netzwerk

²⁾ IP: Integrated Project: Integriertes Projekt

³⁾ FP6: 6th Framework Program: 6. Forschungs-Rahmenprogramm

⁴⁾ EC: European Commission: Europäische Kommission

men der „Sustainable Energy“⁵⁾-Aktivitäten [4].

HySafe – Ziele, Konsortium, Arbeitspakete

Ziel von HySafe ist die sichere Einführung von Wasserstoff als Energieträger zu unterstützen. Im Detail:

- Stärkung, Fokussierung und Integration der Forschung,
- Bildung einer selbständigen, wettbewerbsfähigen Entität aus wissenschaftlichen und industriellen Partnern,
- Förderung der Wahrnehmung und des Vertrauens in die Wasserstofftechnologien und
- Entwicklung einer herausragenden Sicherheitskultur

Das Netzwerk-Konsortium besteht aus 24 Partnern aus 12 europäischen Ländern und einem Partner aus Kanada (siehe Tab. 1). Darunter sind 13 öffentliche Forschungsinstitutionen, 7 Industriepartner und 5 Universitäten.

Anfänglich waren 110 Wissenschaftler nominiert, woraus die EC den maximalen Zuschuss berechnet. Zu dem Gesamtbudget für 2004-2009 in der Höhe von ca. 13 Mio Euro steuert die EC 7 Mio Euro bei.

Interne und externe Vernetzung

In der Abb. 2 wird die Organisationsstruktur von HySafe wiedergegeben.

Institution	Abk.	Nation
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (Koordinator)	FZK	DE
L’Air Liquide	AL	FR
Federal Institute for Materials Research and Testing	BAM	DE
BMW Forschung und Technik GmbH	BMW	DE
Building Research Establishment Ltd	BRE	UK
Commissariat à l’Energie Atomique	CEA	FR
Det Norske Veritas AS	DNV	NO
Fraunhofer-Gesellschaft ICT	Fh-ICT	DE
Forschungszentrum Jülich GmbH	FZJ	DE
GexCon AS	GexCon	NO
The United Kingdom’s Health and Safety Laboratory	HSE/HSL	UK
Foundation INASMET	INASMET	ES
Inst. Nat. de l’Environnement industriel et des RISques	INERIS	FR
Instituto Superior Technico	IST	PT
European Commission – JRC – Institute for Energy	JRC	NL
National Center for Scientific Research Demokritos	NCSR	EL
Norsk Hydro ASA	NH	NO
Risø National Laboratory	RISOE	DK
TNO	TNO	NL
University of Calgary	UC	CA
University of Pisa	UNIPI	IT
Universidad Politécnica de Madrid	UPM	ES
University of Ulster	UU	UK
VOLVO Technology Corporation	VOLVO	SE
Warsaw University of Technology	WUT	PL

Tab. 1: Konsortialmitglieder des Europäischen Exzellenz-Netzwerks „HySafe“, mit verwendeten Abkürzungen (Abk.) und Nationalitäten.

Der Koordinator Forschungszentrum Karlsruhe, IKET, stellt die exklusive Verbindung zwischen EC und Netzwerk dar.

Das eigentlich steuernde, Entscheidungen vorbereitende Gremium ist das Koordinations-Komitee (CC), welches vierteljährlich

⁵⁾ Sustainable Energy: nachhaltige Energiewirtschaft

WP	Name	Abk.	Leitung
1	Biennial Report on Hydrogen Safety	BRHS	INERIS
2	Integration of Experimental Facilities	IEF	FZJ
3	Standard Benchmarking Exercise Problems	SBEP	UPM
4	Scenario and Phenomenon Ranking	SPR	CEA
5	Hydrogen Incidence and Accident Database	HIAD	DNV
6	Principal CFD Exercises and Guidelines	CFDC	FZK
7	Mapping and Prioritisation Activities	MPA	RISOE
8	Release, mixing and distribution		NCSR
9	Hydrogen ignition and jet fires		HSE
10	Hydrogen explosions		FZK
11	Mitigation		GexCon
12	Risk Assessment Methodologies		DNV
13	Website	WS	FZK
14	Conference on Hydrogen Safety	ICHS	UNIPI
15	e-Academy		UU
16	Standards, Legal Requirements	RC&S	INERIS
17	Overall management		FZK

Tab. 2: Auflistung der HySafe-Arbeitsgruppen mit jeweiliger Angabe der Abkürzung und der leitenden Institution.

einberufen wird. Mitglieder sind die Leiter der 17 Arbeitsgruppen (WP⁶), siehe Tab. 2, und Vertreter der anderen Wasserstoff-relevanten Projekte im FP6, StorHy für die Wasserstoffspeicher im Automobil (Koordinator: Magna Steyr), NATURALHY für die Wasserstoffverteilung über Pipelines (Koordinator: Gasunie) und HyWays für die Europäische Strategie (Koordinator: LBST).

Die wesentlichen Entscheidungen werden im „Network Governing Board“ (NGB) getroffen. Dieses wird vom Beratergremium (AC) beraten. Hier sind bis zu 12 externe Experten eingeladen, andere Sichtweisen insbesondere die der Industrie HySafe zu eröffnen und Planungen international abzustimmen.

Das Sekretariat (PMO) wird durch das IKET und den „Projektträger Forschungszentrum Karlsruhe“ unterstützt.

Durch das bewusst außer-europäisch gehaltene Beratergremium sowie durch die persönlichen Beiträge vieler HySafe-Mitarbeiter zu Aktivitäten, z.B. der Internationalen Energieagentur (IEA⁷) oder Standardisierung-Gremien (ISO, IEC,...), wird ein starker internationaler Informationsaustausch gewährleistet.

Neben dem singulären Kontakt zur EC über den Koordinator gibt es zusätzlich aktive Mitarbeit einiger Partner in der „Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform“ (HFP⁸) [5]). Mit der Bewerbung bei der „International Partnership for Hydrogen Economy“ (IPHE⁹) als ein akkreditiertes Projekt soll die internationale Sichtbarkeit von HySafe und die Chancen bei Bewerbungen um außer-europäische Finanzmittel erhöht werden.

Arbeitsprogramm

Die Struktur eines wesentlichen Teils des Arbeitsprogramms orientiert sich an der matriziellen Verknüpfung von den verschiedenen Stufen zur Risikokontrolle und den unterschiedlichen Anwendungen (siehe Abb. 3).

Die an Phänomenen ausgerichteten Arbeitsgruppen Work Package WP8 bis WP12 von HySafe entsprechen den ersten vier Spalten dieser Matrix.

Die Arbeitsgruppen WP2, WP3 und WP6 integrieren die Werkzeuge des Netzwerks für die Untersuchungen von Ausbreitungs- und Verbrennungsvorgängen. Die Ar-

⁶ WP: Work Package: Arbeitsgruppe

⁷ IEA: International Energy Agency: Internationale Energieagentur

⁸ HFP: Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform: Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologieplattform der EC

⁹ IPHE: International Partnership for Hydrogen Economy: Internationale Partnerschaft für die Wasserstoffwirtschaft

beitsgruppen WP4 und WP7 dienen zur inhaltlichen Orientierung des Netzwerkes. Alle Arbeitsgruppen, insbesondere die letzten beiden werden durch das Management (WP17) unterstützt. Eine der wesentlichen Aufgaben hier ist das Entwickeln eines Geschäftsplanes für das zu etablierende Europäische Wasserstoffsicherheitszentrum.

Die anderen Arbeitsgruppen verbreiten das konsolidierte Wissen mittels einer alle 2 Jahre organisierten Konferenz (WP14), dem Design von Hochschulkursen (WP15) und einem Bericht bzw. Handbuch zur Wasserstoffsicherheit (WP1). Die Wasserstoff-Unfall-Datenbank (WP5) soll einerseits Offenheit bezüglich der Sicherheitsfragen demonstrieren, andererseits statistisches Basismaterial für ingenieurmäßige Sicherheitsuntersuchungen bereitstellen.

Eine eigene Bedeutung haben die unterstützenden Aktivitäten für Normen und Gesetze („Regulations, Codes and Standards“) der WP16.

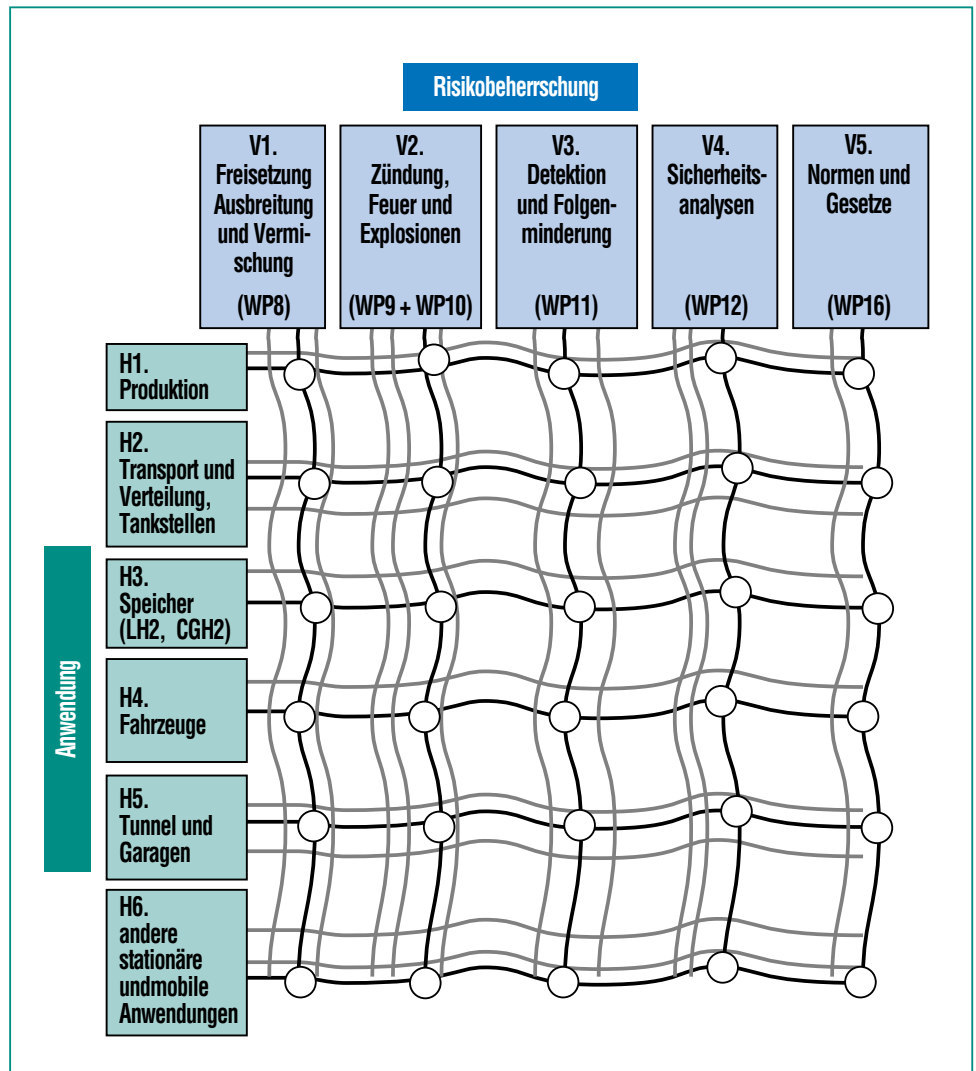


Abb. 3: „HySafe“ Aktivitätsmatrix.

Projektarbeit

Ohne inhaltliche Zusammenarbeit ist Integration kaum erreichbar. Daher ist die gemeinsame Organisation und Durchführung von Forschungsprojekten ein wesentliches Vehikel zur Erreichung dieses grundlegenden Zieles.

In HySafe wird zwischen internen und externen Projekten unterschieden. In beiden müssen mehrere Arbeitsgruppen zum Erreichen des Projektzieles beitragen. Inter-

ne Projekte werden ausschließlich durch die Partner und HySafe finanziert. Externe Projekte werden im Wesentlichen durch Dritte finanziert, eventuell auch koordiniert, und haben tendenziell einen stärkeren Anwendungsbezug.

Die Auswahl der Projekte wird durch die gegenwärtig erklärten „Headlines“ geleitet. Diese stellen die Themenschwerpunkte dar, kommunizieren die Ausrichtung des Netzwerkes nach innen wie nach außen.

Die aktuellen „Headlines“ sind:

- „Wasserstoff-Freisetzen in (teilweise) eingeschlossenen Räumen“ und diesbezügliche
- „Unfallsverhütungs- sowie Folgenminderungsmaßnahmen“

Zwei interne Projekte werden gegenwärtig durchgeführt:

- InsHyde und
- HyTunnel.

InsHyde

In zirka 10 bis 20 Jahren wird eine ansteigende Zahl von Wasserstoffsystemen zur Kraft-Wärme-Kopplung oder zum Betrieb von mobilen Geräten und Fahrzeugen in privater Umgebung erwartet. Die Speicherung von Wasserstoff in umschlossenen Räumen, wie z.B. Garagen oder Keller, hat jedoch sicherheitstechnische Brisanz. Dort kann der Vorteil von Wasserstoff, nämlich sein schnelles Entweichen aufgrund des starken Auftriebs, nicht wirksam werden. Zusätzlich fördert die starke Verdämmung den Umschlag von unkritischen Verbrennungen hin zu Detonationen mit erheblichen Druckbelastungen.

Daraus folgt, dass bereits das Design der Systeme aber auch die Auslegung bzw. Ausrüstung der Räume folgende Ziele haben muss:

1. Wasserstofffreisetzungen unterbinden,
2. Wasserstoffkonzentrationen im Brennbarkeitsbereich vermeiden,
3. Zündquellen eliminieren und
4. Abbau/Beherrschung der trotzdem möglichen Wärme- und Drucklasten.

Die Aufzählung entspricht der Sequenz der möglichen physikalischen Phänomene.

Wie muss jedoch eine Belüftung ausgelegt sein oder was sind maximale Mengen an Wasserstoff, die in nicht belüfteten Räumen freigesetzt werden können?

Die „Phenomenon Identification and Ranking Table“- (PIRT)-Aktivität der Arbeitsgruppe WP4, als

auch die durchgeführten Umfragen unter Experten sehen hier kritische Kenntnislücken.

In InsHyde werden realistische Freisetzungsszenarien mit mäßig starken Quellen untersucht, mit dem Ziel, Empfehlungen oder Richtlinien für den sicheren Betrieb von Wasserstofftechnologien in umschlossenen Räumen zu liefern. InsHyde wird sich über mindestens zwei Planungsphasen (2-3 Jahre) erstrecken.

Die wesentlichen Ziele von InsHyde sind:

- zusammenfassende Informationen über die Risiken bei der Nutzung von Wasserstoff in umschlossenen Räumen,
- einfache Regeln zur Bestimmung von potentiellen Freisetzungsmengen für Entwickler/Nutzer, unter Berücksichtigung verschiedener Szenarien (Brennstoffzellen-Spülung, Permeation durch Tank, Leckage an Ventil, Versagen des Boil-Off-Managements bei Flüssigwasserstoff-Speichern, ...),
- Bewertung und Empfehlungen bezüglich Wasserstoff-Sensoren,
- Empfehlungen zur Auslegung von passiven und aktiven Belüftungen und katalytischen Rekombinatoren (Dimensionierung, Positionierung, Wechselwirkungen mit Gebäude, ...),
- Empfehlungen für elektrische Installationen und das
- Bereitstellen von wissenschaftlich basierten Informationen für entsprechende Normen und Gesetze.

Wesentliche Teile des experimentellen Programms werden von den Partnern direkt finanziert. Durch die zusätzliche HySafe-Finanzierung konnten diese „Fragmente“ ausgerichtet und sinnvoll ergänzt werden.

HyTunnel

Die PIRT-Aktivität hat auch das Szenario von Unfällen mit Wasserstoff-betriebenen oder -transportierenden Fahrzeugen in Tunnel hervorgehoben.

Die spektakulären Unfälle in Tunnel, die trotz höchstem Sicherheitsstandard immer wieder große Schäden anrichten und in der Öffentlichkeit besonders sensibel wahrgenommen werden, könnten einen Rückschlag bei der Einführung des Energieträgers Wasserstoff bewirken, wie es schon einmal in der Luftfahrt geschah [6].

In HyTunnel wird die Anwendbarkeit gängiger Unfallbeherrschungstrategien, Feuerbekämpfungseinrichtungen, sowie aller betreffenden Normen und Gesetze [7] auf Wasserstoff analysiert. Kritische Szenarien werden definiert und vergleichende Studien mit konventionell betriebenen Fahrzeugen initiiert. Hierbei kann teilweise auf vorangegangene Arbeiten zurückgegriffen werden [8,9].

Im Detail soll Folgendes geleistet werden

1. Überblick und Analyse zu den gegenwärtigen Normen und Gesetzen für den Betrieb von Fahrzeugen in Tunnel,
2. Überblick über die Szenarien (Wasserstoff-betriebener PKW, großskaliger Transport mit LKW, ...),

3. Verständnis der Ausbreitungs- und Mischungsphänomene unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Unfallfolgenverminderungs-Strategien, Auswirkung von Ventilation und Wassersprays auf die kritische Transienten wie Flammenbeschleunigung und Deflagration-Detonations-Übergang,
4. numerische Simulationen und Verifikationsexperimente zur Bewertung des relativen Risikos (siehe Abb. 4) und
5. Empfehlungen/Leitfaden für das Risikomanagement und Entwicklung einer Strategie zur Übertragung der Ergebnisse in Normen/Gesetze.

Die Punkte 1. bis 3. werden als internes Projekt bearbeitet, für die verbleibenden Punkte sollen zusätzliche Finanzmittel akquiriert werden.

Erster Integrationserfolg und die Zukunft

Die Experimentiereinrichtungen des Netzwerkes wurden aufwendig katalogisiert; das erste Curriculum für die berufliche Weiterbildung, insbesondere von (Sicherheits-)Ingenieuren, wurde entworfen; eine Datenbank der Wasserstoff-Industrie wurde angelegt und der Ent-

wurf des Wasserstoffsicherheits-Handbuchs wurde fertiggestellt.

Die gemeinschaftlich ausgewählten und durchgeführten Benchmark-Berechnungen haben einerseits die sich wechselseitig ergänzende Kompetenz der Partner, als auch die Existenz von weiterhin offenen Fragen belegt.

Die Konzeption der HIAD-Datenbank wird im Wesentlichen vom Department of Energy der USA für die eigene Datenbank übernommen. Ein Abgleich der weltweiten Daten wird damit erheblich vereinfacht.

Über die Internetseite (<http://www.hysafe.org>) werden alle Dokumente verwaltet und verschiedene Kommunikationsmöglichkeiten bereitgestellt (email, news-groups, ...).

Durch die Präsentation bei verschiedenen internationalen Konferenzen und der erfolgreichen Organisation der eigenen Wasserstoffsicherheitskonferenz ICHS (<http://conference.ing.unipi.it/ichs/>) hat das Netzwerk einen großen Bekanntheitsgrad erreicht. Für die erstmalige Ausführung einer solchen Konferenz sind mehr als 90 qualitativ hochwertige Präsentationen und mehr als 200 Teilnehmer ein großer Erfolg.

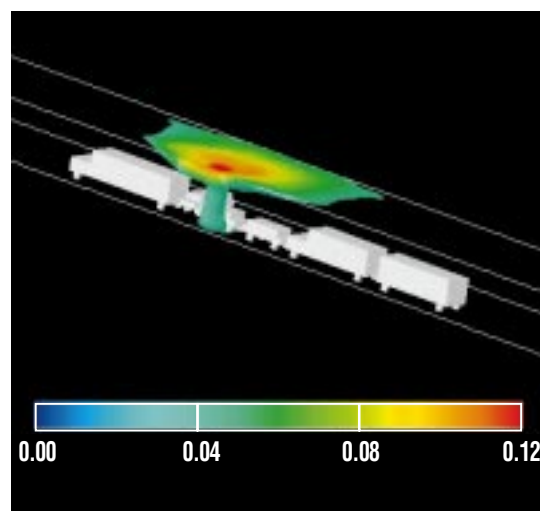


Abb. 4: Numerische Simulation einer unfallbedingten Wasserstoffausbreitung in einem Tunnel; die Skala gibt die volumetrische Wasserstoffkonzentration in Luft an (zündfähig ab 0.04 = 4%).

Die weitere gemeinschaftliche und ökonomisch erfolgreiche Ausrichtung des Netzwerkes ist mit dem Geschäftsplan und dem iterativen Abgleich mit den strategischen Dokumenten der EC gewährleistet.

Danksagung

HySafe wird durch die EC im 6. Rahmenprogramm finanziell unterstützt (Vertrag SES6-CT-2004-502630). Der Autor bedankt sich für diese Unterstützung und beim gesamten Konsortium für die konstruktive Zusammenarbeit.

Links und Literatur

- | | | |
|---|---|--|
| <p>[1] <i>FP6 New Instruments</i>, http://www.cordis.lu/fp6/find-doc-general.htm#instruments</p> <p>[2] <i>DoE Program</i>, http://www.eere.energy.gov/news/news_detail.cfm/news_id=9074</p> <p>[3] <i>NHA Factsheets</i>, http://www.hydrogenassociation.org/nha-factsheet.asp</p> | <p>[4] <i>EC Sustainable Energy Publications</i>, http://europa.eu.int/comm/research/energy/nn/nn_pu/article_1078_en.htm</p> <p>[5] HFP, https://www.hfpeurope.org/</p> <p>[6] A. Bain, <i>The Freedom Element – Living with Hydrogen</i>, Blue Note Publications, 2004, ISBN 1-878398-97-0</p> | <p>[7] <i>Directive 2004/54/EC of the European Parliament and of the Council</i></p> <p>[8] <i>European Integrated Hydrogen Project EIHP2</i>, http://www.eihp.org/</p> <p>[9] <i>Thematic Network – Fire in Tunnels FIT</i>, http://www.etnfit.net/</p> |
|---|---|--|

Wasserstoff: Ein Energieträger im Spannungsfeld zwischen Technik, Wirtschaft und Politik

T. Fleischer, E. Nieke, ITAS

Wasserstoff als politische Handlungsoption

Energierohstoffe sind Gegenstand politischer Auseinandersetzungen. Mit der zunehmenden Industrialisierung und der Steigerung des globalen Wohlstandsniveaus wächst die Nachfrage nach fossilen Ressourcen, während gleichzeitig die Grenzen ihrer Verfügbarkeit immer näher kommen. Zudem wird die Rolle der Verbrennung fossiler Energierohstoffe für regionale und globale Umweltprobleme, vor allem bei den CO₂-Emissionen, immer deutlicher. Vor diesem Hintergrund suchen Politik, Wirtschaft und Wissenschaft seit geraumer Zeit nach Alternativen.

Die Idee der Verwendung von Wasserstoff als eine der möglichen „Zukunftsenergien“ beflügelt die Menschheit seit mehr als einem Jahrhundert. Die Ölpreiskrisen in den siebziger Jahren gaben Forschung und Entwicklung in diesem Bereich einen neuen Schub. Technisch wurde inzwischen viel erreicht, ökonomisch und ökologisch blieb die Wasserstoffnutzung in den Kinderschuhen stecken.

Und nun im Zuge sich wandelnder politischer Konstellationen – Rohstoffhunger der Schwellenländer, Krise im Nahen Osten, Umweltfolgen vor allem des Verkehrs – ein neuer Anlauf. Anfang 2003 kündigt Präsident Bush die 1,2 Milliarden Dollar schwere „Hydrogen Fuel Initiative“ an, Anfang 2004 zieht die Europäische Kommission mit dem „European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform“ nach.

Kann der Sekundärenergieträger Wasserstoff die Herausforderungen bei der Primärenergieversorgung mildern?

Um die Diskussion um Wasserstoff und seine zukünftige Rolle besser einordnen zu können, sei ein Blick auf Energiewandlungsketten erlaubt. Wir nutzen Energie in einer ganzen Zahl von Erscheinungsformen: Wärme, Bewegungsenergie (Maschinen- und Fahrzeugantriebe), Beleuchtung, Elektrizität (z. B. für Informationstechnik). Hierzu setzen wir meist Wandlungstechniken ein, die ihrerseits speziell dafür hergestellte (Sekundär-) oder in der Natur vorgefundene (Primär-) Energieträger verwenden. Ein klassisches illustratives Beispiel ist der Sekundärenergieträger Elektrizität, der aus einer ganzen Zahl von Primärenergieträgern gewonnen werden kann und für nahezu alle oben genannten Verwendungszwecke einsetzbar ist.

Wasserstoff ist ebenfalls ein Sekundärenergieträger, der zunächst „hergestellt“ werden muss, da er in der Natur nur in gebundener Form vorkommt. Hierzu besteht eine Vielzahl von Möglichkeiten.

Das im technischen Maßstab heute wichtigste Verfahren zur direkten Wasserstoffgewinnung ist die Dampfreformierung von Naturgasen oder von bei Crackprozessen anfallenden Spaltprodukten. Daneben entsteht auch bei der Umsetzung schwerer Kohlenwasserstoffe oder von Kohle mit Sauerstoff (partielle Oxidation) und nachgeschalteter CO-Shift-Reaktion

wasserstoffhaltiges Synthesegas. Technisch bedeutsam ist des Weiteren die Wasserstoffgewinnung durch Einwirkung von Wasserdampf auf Kohle.

Weiterhin lässt sich Wasserstoff durch elektrolytische Wasserspaltung herstellen. Ökonomisch sinnvoll wäre dieses Verfahren insbesondere dann, wenn die hierzu nötige elektrische Energie billig zur Verfügung stünde oder ein hoher Reinheitsgrad des Wasserstoffs benötigt wird. Über die ökologische Bilanz entscheidet der Energiemix der Erzeugung des hier eingesetzten Stromes. Die Herstellung von sogenanntem REG-Wasserstoff als Ergebnis eines Wandlungsprozesses unter Nutzung regenerativ erzeugter Elektrizität (aus Solar- oder Windenergie, Wasserkraft oder Geothermie) ermöglicht eine CO₂-freie Wasserstoffherstellung. Letztere lässt sich auch durch die Verwendung von Kernenergiestrom realisieren.

Die Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse – über Vergasung oder Vergärung und mit anschließender Reformierung – verspricht hohe Systemwirkungsgrade. Zudem werden in jüngerer Zeit Verfahren der direkten biologischen Wasserstoffherzeugung diskutiert. Sie befinden sich noch in unterschiedlichen Stadien der Forschung und Vorentwicklung, keines ist heute kommerziell verfügbar.

Wasserstoff substituiert also keine Primärenergieträger, er ist auch nicht so vielseitig einsetzbar wie sein „Bruder“ Strom. Warum also Wasserstoff?

Wasserstoff in unterschiedlichen Anwendungen

Hartnäckig hält sich die Mär vom *grundsätzlich* sauberen, als „Energiequelle“ unbegrenzt verfügbaren Wasserstoff. Dies ist so nicht zu stützen. „Wasserstoff“ ist nicht die pauschal richtige Antwort auf Fragen nach der Zukunft der Energieversorgung. Vielmehr bedarf es einer differenzierten Betrachtung, wobei die Pfade der Wasserstoffherzeugung sowie die konkreten Anwendungen die entscheidenden Parameter sind.

Auf den klassischen fossilen bzw. nuklearen Energiepfaden können die Kosten der Wasserstoffherzeugung – vereinfacht gesprochen – niemals kleiner sein als die Kosten der letztlich eingesetzten Energierohstoffe – geteilt durch den Gesamtwirkungsgrad der Prozesskette. Dieser ist immer deutlich kleiner als Eins. Und hierin liegt letztlich begründet, warum energetische Wasserstoffnutzung bisher die technologische Nische nicht verlassen konnte. Mit der energetischen Bilanz eng verwoben sind Umweltgesichtspunkte.

Komplexer wird die Betrachtung bei der Verwendung regenerativ erzeugten Wasserstoffs. Sollte dieser dank deutlich gesunkener Gesteungskosten, aus Gründen der Ressourcenverknappung oder infolge von Umweltgesetzgebung verstärkt in den Markt eintreten, ist zwischen stationären und mobilen Verwendungen zu unterscheiden.

Im stationären Bereich sind Wärmeanwendungen unter Nutzung von Wasserstoff unsinnig, er wür-

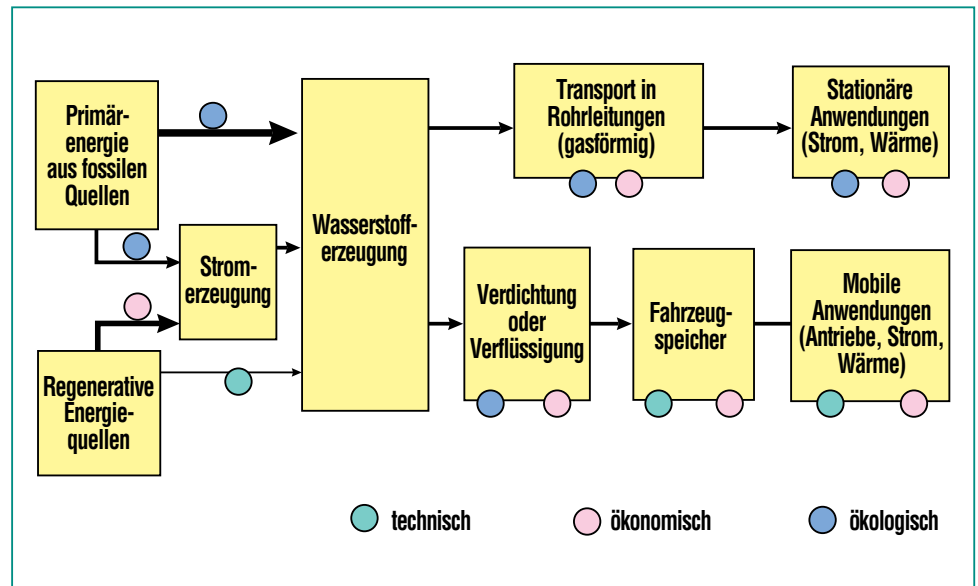


Abb. 1: Herausforderungen bei der Wasserstoffnutzung (stark schematisiert).

de vorwiegend zur Erzeugung elektrischer Energie Anwendung finden. Hierbei treten energetische Verluste auf. Die Kosten für Strom aus REG-Wasserstoff werden somit für den Nutzer – systembedingt – immer größer sein als bei der direkten Nutzung des REG-Stromes. Wo Wasserstoff direkt mit Stromanwendungen konkurriert, wird er sich darum in der Regel ökonomisch nicht durchsetzen können. Ausnahmen könnten hier beispielsweise netzferne Stromanwender sein.

Anders sieht es bei *mobilen Anwendungen*, vor allem im Verkehrsbereich aus. Zum einen ist dieser stark an den Energieträger Erdöl gebunden, zum anderen stehen für einige Verkehrsträger auch längerfristig wohl keine geeigneten Speichermedien für elektrische Energie zur Verfügung.

Hauptverbraucher ist weltweit der Straßenverkehr – mit wachsender Tendenz. Für den breiten Energiemarkt dürften hier in den nächsten

20 bis 30 Jahren noch flüssige Kohlenwasserstoffe (Benzin und Diesel) in Verbrennungsmotoren den Vorrang haben. Mittel- und langfristig sollten aber Optionen für den Einsatz erneuerbarer Energieträger nicht nur für die stationäre Energieversorgung, sondern auch im Verkehr eröffnet werden. Zum einen sind hier Emissions- und Klimaschutzgründe anzuführen, zum anderen ist die Übertragung des Konzepts einer auf Erdöl basierenden mobilen Gesellschaft auf den heute noch nicht motorisierten Teil der Welt aus Ressourcengründen nicht realisierbar.

Da Wasserstoff aus fossilen wie auch regenerativen Primärenergieträgern herstellbar ist, würde durch effiziente Wasserstoff-Antriebe eine regionale Differenzierung und Diversifizierung von Energieträgern für den Verkehr realisierbar. Zudem könnten durch ihre Entwicklung und Einführung die technische Basis für die Nutzung regenerativer Energien im Verkehr

geschaffen und ein gleitender Übergang aus der erdölbasierten in die regenerative Treibstoffversorgung ermöglicht werden.

Die Bedeutung der Infrastruktur

Für die Analyse und Gestaltung eines Energiesystems ist neben der Energieumwandlung auch die Energieverteilung von Bedeutung. Da Wasserstoff unter Umgebungsbedingungen gasförmig ist, kommt hier der Infrastruktur eine starke Rolle zu. Hierbei ist zwischen Infrastrukturen für stationäre und mobile Anwendungen zu unterscheiden, wobei erstere aus oben genannten Gründen hier nicht weiter diskutiert wird.

Die infrastrukturellen Herausforderung für *mobile sowie nicht an ein Wasserstoff-Netz anschließbare stationäre* Anwendungen sind komplex. Hier sind Speichertechniken erforderlich. Zahlreiche Speicheroptionen wurden entwickelt, von denen sich jede durch spezifische technisch-infrastrukturelle Eigenschaften auszeichnen, die über ihre Einsatzfähigkeit für die individuelle Anwendung entscheiden:

Flüssigwasserstoffspeicherung (LH_2) ist die massenbezogen beste Speichermethode. Da es sich bei dieser um eine Tieftemperatur-speicherung handelt, sind ihr technischer Aufwand und der parasitäre Energieverlust hoch. Druckgaswasserstoffspeicherung (CGH_2) ist die heute am weitesten verbreitete Form der Speicherung. Deren Energiedichte ist für viele Anwendungen nicht befriedigend, weshalb die Suche nach Alternativen

hierzu ein Schwerpunkt der Wasserstoffforschung ist.

Bei der Metallhydridspeicherung erfolgt die Anlagerung von gasförmigem Wasserstoff an metallischen Legierungen. Vorteile des Metallhydridspeichers sind seine relative hohe volumenspezifische Speicherdichte und eine weitgehend verlustfreie Speicherung über die Zeit, Nachteile sind seine niedrige massenspezifische Speicherdichte sowie die Tatsache, dass zur Wasserstofffreisetzung je nach Legierung teilweise hohe Temperaturen benötigt werden.

Als ein weiterer Hoffnungsträger gilt die Speicherung in Kohlenstoff-Nanoröhren. Man hat hier Speicherdichten von etwa 10 Vol.-% prognostiziert, diese aber bisher noch nicht sicher nachgewiesen. Als chancenreiche Wasserstoffträgermaterialien haben sich in neuerer Zeit vor allem die Alanate, u. a. in Form von nanokristallinem Pulver erwiesen [1].

Neben der Verteilungsinfrastruktur stellt sich für mobile Anwendungen im *Verkehrsbereich* das Problem der *Vertriebsinfrastruktur*. Technisch ist die Entwicklung von Wasserstoff-Tankstellen weit gediehen; nicht endgültig geklärt ist der Aufbau eines hinreichenden Vertriebsnetzes. Damit sich ein weitgehend selbst tragender Markt für Wasserstoff-Fahrzeuge ausbilden kann, ist nämlich die ausreichende Verfügbarkeit von Tankmöglichkeiten sicherzustellen. Ein solcher Prozess erfordert einen zeitlichen Vorlauf vor einer Einführung solcher Energieträger und diese nutzender neuer Antriebe, seine Umsetzung scheint zwischen

Fahrzeug- und Mineralölindustrie allein derzeit nicht lösbar.

In diesem Kontext wurde des Öfteren nach stärkerem Engagement von politischer Seite gerufen und eine befristete staatliche Anschubfinanzierung ins Spiel gebracht. Jüngstes Beispiel ist die Firma Linde, die im März 2005 die Schaffung eines Ringes von 40 Wasserstofftankstellen in einem Kernbereich des deutschen Autobahnnetzes vorgeschlagen hat [2]. Eine breite Einführung von Wasserstoff im Verkehrssektor würde seitens der Politik zudem Koordination und Unterstützung im Bereich der Zulassung von Wasserstoff als Kraftstoff und bei der europaweiten Harmonisierung der Zulassungsvorschriften notwendig machen.

Brennstoffzelle und Wasserstoffwirtschaft – Siamesische Zwillinge?

Wasserstoff wird häufig in Verbindung mit der Brennstoffzellentechnik diskutiert. Diese ist seit über 150 Jahren vom Prinzip her bekannt. In der Folge mit sehr unterschiedlicher Intensität untersucht, hat sie in den letzten Jahren eine Renaissance erlebt. Gründe hierfür sind in veränderten energie- und umweltpolitischen Rahmenbedingungen als auch im wissenschaftlichen Fortschritt zu sehen.

Dabei verbirgt sich hinter „Brennstoffzelle“ keine einheitliche Technik. Aus funktionstechnischer Sicht sind auf der Basis verschiedenster elektrochemischer Reaktionen und ihrer Randbedingungen eine ganze Reihe von Brennstoffzellen-Typen denkbar und partiell auch im Labormaßstab untersucht worden.

Gemeinsam ist ihnen, dass eine elektrochemische Stromquelle bei kontinuierlicher Zuführung der Reaktionskomponenten kontinuierlich elektrische Energie erzeugt. Der entscheidende Vorteil dabei ist, dass in ihnen die chemische Energie des Brennstoffs *direkt* in elektrische Energie umgewandelt wird, im Unterschied zur konventionellen Stromerzeugung in Kondensationskraftwerken der Wirkungsgrad nicht aus physikalischen Gründen begrenzt ist.

Von der möglichen Palette sind im wesentlichen fünf Brennstoffzellen-Typen unter kommerziellen Gesichtspunkten weiterentwickelt worden, welche sich nach Betriebstemperatur, dem Betriebsdruck, den einsetzbaren Brennstoffen oder auch den verwendeten Elektrolyten unterscheiden lassen. International durchgesetzt hat sich eine Bezeichnung nach dem eingesetzten Elektrolyten.

Alle Brennstoffzellen-Systeme nutzen wasserstoffreiche Gase, wobei Niedertemperaturbrennstoffzellen (AFC, PEMFC) deutlich höhere Anforderungen an die Reinheit der Brennstoffe als Hochtemperatur-Brennstoffzellen (MCFC, SOFC) stellen. Prinzipiell ist in Brennstoffzellen-Systemen auch chemisch gebundener Wasserstoff, etwa in Form von Erdgas, Biogas, Kohlegas oder Methanol, umsetzbar.

Dieser ist durch Reformierungsreaktionen in molekularen Wasserstoff überführbar, was je nach Typ brennstoffzellenintern oder -extern erfolgen kann und mit einem entsprechenden verfahrenstechnischen und energetischen Aufwand verbunden ist. Für größere stationäre Anwendungen konzentriert man sich auf Hochtemperaturbrennstoffzellen, die die direkte Nutzung von Naturgasen erlauben.

Für mobile Anwendungen kommen – vor allem aus Sicherheits- und Effizienzgründen – derzeit nur Niedertemperaturbrennstoffzellen (vor allem die PEMFC) in Frage. Wegen deren höheren Anforderungen an die Brennstoffreinheit wird hier die direkte Nutzung von Wasserstoff als Brenngas diskutiert. Aufgrund der oben erwähnten Probleme mit dessen Speicherung wird alternativ die Nutzung von Methanol – entweder als Ausgangsstoff für eine Reformierung im Fahrzeug oder zur direkten Nutzung in einer angepassten PEMFC (auch als DMFC bezeichnet) – untersucht. Sollte eine geeignete Speicheroption zur Verfügung stehen, wiese die Wasserstoffoption gegenüber der Methanolooption für Brennstoffzellen-Antriebe energetische Vorteile auf. Gegenüber der direkten Nutzung von Wasserstoff in konventionellen Verbrennungs-

motoren käme vor allem der deutlich bessere Wirkungsgrad des Brennstoffzellenprozesses zum Tragen.

Die in Medien und Politik oft vertretene oder suggerierte Einheit von Wasserstoff-Wirtschaft und Brennstoffzellen existiert aus technischer Sicht also nicht. Wenn Brennstoffzellen in Verbindung mit Wasserstoff diskutiert werden, ist dies eher das Ergebnis multikriterieller Optimierungen, die unter anderem durch die vorgesehene Anwendung (stationär, mobil, tragbar) und daraus resultierende technische Anforderungen, durch Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen und durch Anforderungen in Bezug auf Energieeffizienz und Umweltwirkungen beeinflusst werden [3]. Technisch brauchen Brennstoffzellen keine Wasserstoff-Wirtschaft, wohl aber wird eine Wasserstoff-Wirtschaft vor allem aus Gründen der Wirtschaftlichkeit auf die Verfügbarkeit von Brennstoffzellen angewiesen sein.

Literatur

[1] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, A. Léon, *NACHRICHTEN – Forschungszentrum Karlsruhe, Jahrg. 37 1-2/2005, S. 52-58*

[2] *Linde plant Netz von Wasserstoff-Tankstellen. Konzernchef Reitzle schlägt „Wasserstoff-Highway“ für Deutschland vor – Kosten mit 30 Millionen Euro „überraschend gering“.* *Die Welt vom 22.02.2005*

[3] D. Oertel, T. Fleischer, *Brennstoffzellen-Technologie: Hoffnungsträger für den Klimaschutz. Technische, ökonomische und ökologische Aspekte ihres Einsatzes in Verkehr und Energiewirtschaft.* Berlin: Erich Schmidt 2001 (Beiträge zur Umweltgestaltung, Bd. A 146)