

Skript zur Vorlesung über

Wasserstofftechnologie

Dr.-Ing. Thomas Jordan
Institut für Kern- und Energietechnik
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Thomas.Jordan@iket.fzk.de

Version 2.3
14. April 2008

Inhalt

Wasserstoff (1)	5
Allgemeines	5
Geschichte	5
Eigenschaften	7
Physikalische Eigenschaften	7
Chemische Eigenschaften	11
Konventionelle industrielle Nutzung	15
Wasserstoff als Energieträger (1)	15
Energie und Ökonomie	15
Wasserstoffwirtschaft	16
Produktion	17
Speicherung	17
Verteilung, Infrastruktur, Handel	18
Verbrauch	18
Wasserstofferzeugung (2)	19
Reformierung	19
Dampfreformierung	20
Partielle Oxidation	23
Autotherme Reformierung ATR	24
Gasaufarbeitung	25
Kvaerner Verfahren	26
Elektrolyse von Wasser	26
Thermochemische Verfahren	30
Schwefelsäure-Jod-Prozess	31
Hybrid-Schwefel (Westinghouse)-Prozess	31
Reformierung von Biomasse	32
Andere (zukünftige) Produktionsverfahren	33
Photochemische Herstellung	33
Photobiologische Herstellung	33
Radiolyse	34
Kostenvergleich	35
Speichern und Transportieren (2)	36
Druckwasserstoff	37
Verdichtung	38
Verdichter	40
Druckbehälter	41
Flüssigwasserstoff LH ₂	42
Verflüssigung	42
Verflüssigungsanlagen	45
Kryospeicher	47
Festkörperspeicher	48
Metallhydride (MH)	49
Transport	50
Diskreter Transport	50
Leitungsgebundener Transport - Pipelines	52
Vergleich der Speicher und Transportmöglichkeiten	54
Energetische Nutzung (3)	55
Brennstoffzelle	55
Einleitung	55

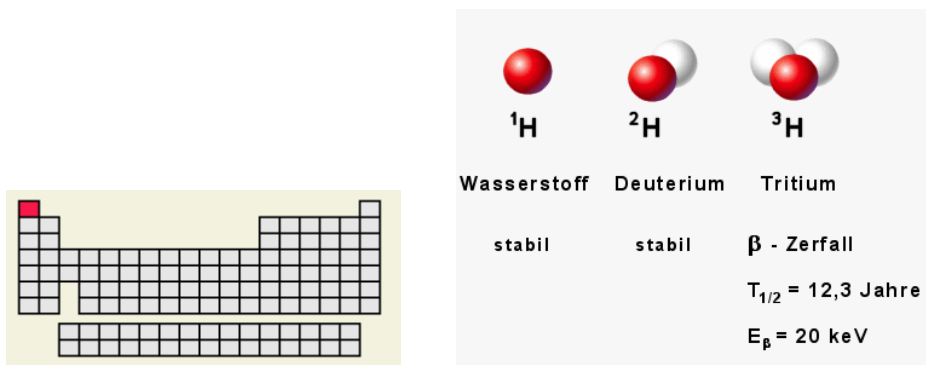
Funktionsprinzip	57
Brennstoffzellentypen	61
Verbrennung.....	72
Kolbenmotor.....	73
Gasturbinen	75
Andere thermische Anwendungen.....	78
Sicherheitsaspekte (2).....	79
Motivation	79
Risikomanagement	79
Risikoidentifizierung	80
Hazard and Operability Study HAZOP	80
FMEA („FailureMode and EffectsAnalysis“, manchmal auch „Fehler Möglichkeits- und Einfluss-Analyse“).....	82
SABINE	84
Deterministische Konsequenzen-Analyse	85
Gemischbildung.....	86
Risikopotential „Verbrennungsregime“	87
Verbrennungssimulation	88
Konsequenzen.....	89
Nationale und Internationale Aktivitäten (1).....	92
Projekte	92
Windenergiespeicher	92
Tankstelle	94
Brennstoffzellenauto (Fuel Vell Vehicle FCV).....	95
Politische Ebene	96
Technologische Ebene	96
Referenzen	97
Literatur.....	97
Internet	99

Wasserstoff (2)

Siehe [1a] und <http://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoff>

Allgemeines

Wasserstoff ist das einfachste, chemische Element mit der Ordnungszahl 1 und wird durch das Elementsymbol H abgekürzt. Im Periodensystem steht es in der 1. Periode und der 1. Gruppe, nimmt also den ersten Platz ein.



Wasserstoff ist das leichteste der chemischen Elemente. Das häufigste der drei Wasserstoff-Isotope besteht aus nur einem Proton und einem Elektron und heißt Protium. Protium hat eine Atommasse von 1,008 Deuterium mit der Atommasse 2,014 hat ein zusätzliches Neutron, Tritium mit der Atommasse 3,016 hat zwei Neutronen zusätzlich im Kern. Unter Normalbedingungen - den Bedingungen, die normalerweise auf der Erde herrschen - kommt der atomare Wasserstoff nicht vor. Stattdessen liegt Wasserstoff in der dimerisierten Form - das heißt als zweiatomiges Molekül H_2 - vor, einem farb- und geruchlosen Gas.

Wasserstoff ist das häufigste chemische Element des Universums. Auf der Erde ist der Massenanteil wesentlich geringer als im Universum, auf das Gesamtgewicht der Erde bezogen etwa 0,12%, auf die Erdkruste (Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre und Lithosphäre) bezogen 1,02%. Dennoch ist jedes sechste Atom in der Erdkruste ein Wasserstoffatom. Der geringe Massenanteil resultiert insbesondere durch die geringe Dichte. Wasserstoff ist Bestandteil des Wassers (11,19% Masse) und der meisten organischen Verbindungen. In chemisch ungebundener Form kommt es auf der Erde jedoch praktisch nicht vor.

Die prozentuale Häufigkeit von molekularem Wasserstoff in der unteren Atmosphäre beträgt nur ca. 50 ppm. Obwohl der Anteil stetig zunimmt - in einer Höhe von 100 km besteht die Atmosphäre nahezu ausschließlich aus H_2 - lässt er sich jedoch nicht wirtschaftlich daraus gewinnen. Daher kann der Wasserstoff nicht als Energie-, „Quelle“ bezeichnet werden.

Geschichte

Wasserstoff wurde vom englischen Chemiker und Physiker Henry Cavendish im Jahre 1766 entdeckt, als er mit Quecksilber und Säuren experimentierte. Als er die beiden Substanzen zusammenbrachte, entstanden im Gemisch kleine Gasbläschen. Diese konnte er bei näheren Untersuchungen als keines der bekannten Gase identifizieren. Obwohl er fälschlicherweise

annahm, dass der Wasserstoff ein Bestandteil des Quecksilbers sei (anstatt Bestandteil der Säure), konnte er die Eigenschaften des Gases gut beschreiben.



Abb. 1: Henry Cavendish (* 10. Oktober 1731 in Nizza; † 24. Februar 1810 in London)

Eine genauere Analyse geschah durch Antoine Lavoisier. Der französische Chemiker entdeckte das Gas im Jahr 1787 unabhängig von Cavendish, als er in einem Experiment zeigen wollte, dass bei chemischen Reaktionen keine Masse verloren geht oder erzeugt wird. Er erhitzte Wasser in einer abgeschlossenen Apparatur und ließ den Dampf an anderer Stelle kondensieren. Dabei stellte er fest, dass die Masse des kondensierten Wassers etwas geringer war als die der ursprünglichen Menge. Dafür entstand ein Gas, dessen Masse genau der verloren gegangenen Wassermenge entsprach. Sein eigentliches Experiment war also erfolgreich.



Abb. 2: Antoine Lavoisier (* 26. August 1743 in Paris; † 8. Mai 1794 ebenda)

Lavoisier untersuchte das entstandene Gas weiter und führte die heute als Knallgasprobe bekannte Untersuchung durch, wobei das Gas verbrannte. Er nannte es daher zunächst „brennbare Luft“. Als er in weiteren Experimenten zeigte, dass sich aus dem Gas auch umgekehrt Wasser erzeugen lässt, taufte er es als hydro-gène (hydro = Wasser, griechisch; genes = erzeugend). Das Wort bedeutet demnach: „Wasserbildner“. Die deutsche Bezeichnung lässt auf die gleiche Begriffsherkunft schließen.



Abb. 3: Sir William Grove

Im Jahr 1839 zeigte Sir William Grove die Funktionsfähigkeit einer mit Wasserstoff und Sauerstoff betriebenen Brennstoffzelle mit Schwefelsäure und Platinelektroden.

Mit der Entdeckung des dynamoelektrischen Prinzips durch Werner von Siemens 1866 und der Fortentwicklung der konventionellen galvanischen Elemente verlor jedoch die Brennstoffzelle Ende des 19. Jahrhunderts zunächst an Bedeutung.

1766	Entdeckung „inflammable air“ (Cavendish)
1785	Benennung „hydrogene“-Wasserbildner (Levoisier)
1800	Erste Erzeugung per Elektrolyse (Nicholson and Carlyle)
1839	Brennstoffzelle (Grove)
1898	Erste Verflüssigung mittels einem Linde Prozess (Dewar)
1929	Produktion von reinem Para-Wasserstoff
1931	Entdeckung des Deuteriums (Urey)
1935	Synthese von Tritium (Rutherford et al)

Tabelle 1: Historische Daten

Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften

Wasserstoff kann über einen weiten Temperaturbereich und sogar bis zu hohen Drücken als ideales Gas angenommen werden. Bei Standardbedingungen ist es ein

- brennbares,
- farbloses,
- geruchsloses,
- geschmacksloses,
- ungiftiges,
- nicht korrosives,
- nicht metallisches,
- zweiatomiges

Gas. Es ist nicht gesundheitsschädlich solange es den Luftsauerstoff im nicht zu hohen Maße verdünnt.

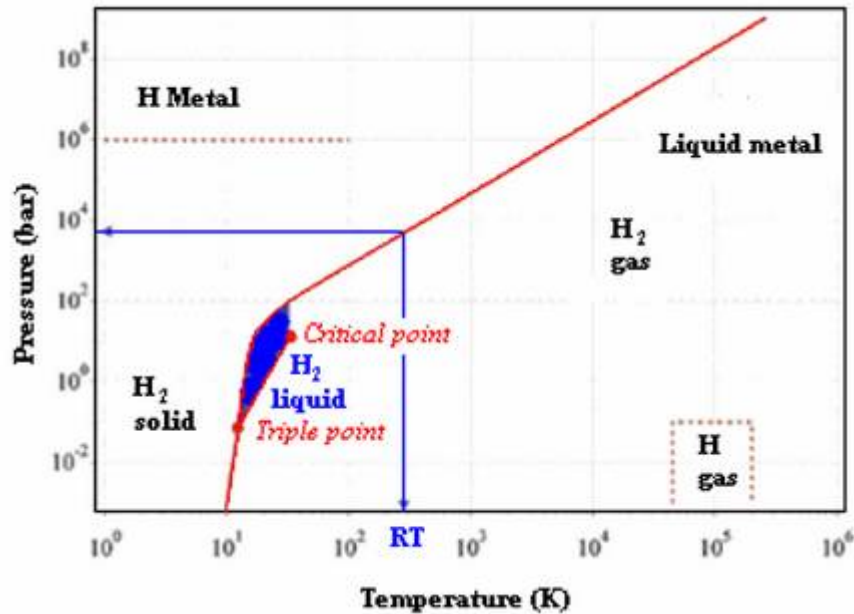
Phasenübergänge

Abb. 4: Phasendiagramm

Bei Temperaturen unterhalb von 20,39 Kelvin (-252,76 °C) kondensiert das Gas zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, Flüssigwasserstoff (LH₂). Senkt man die Temperatur weiter, dann geht Wasserstoff bei 14 Kelvin (-259,2 °C) in einen schlammartigen Zustand, genannt „Slush“ (SLH₂) über, bevor er gefriert und einen kristallinen Festkörper mit hexagonal dichtester Kugelpackung (hcp) bildet, wobei jedes Molekül von zwölf weiteren umgeben ist. Slush hat gegenüber Flüssigwasserstoff eine noch höhere Dichte die seine bisherige Anwendung in der Raumfahrt begründen.

Anders als bei Helium tritt beim Verflüssigen von einfachem Wasserstoff, Protium (¹H), keine Suprafluidität auf; prinzipiell kann aber das Isotop Deuterium (²H) suprafluid werden.

Der Tripelpunkt des Wasserstoffs, bei dem seine drei Aggregatzustände gleichzeitig vorkommen, ist einer der Fixpunkte der Internationalen Temperaturskala. Er liegt bei einer Temperatur von exakt 13,8 Kelvin und einem Druck von 7,1 kPa. Der kritische Punkt liegt bei 33,18 K und 13,0 bar.

Unter sehr hohen Drücken, wie sie z. B. innerhalb von Gasplaneten herrschen, wird wahrscheinlich metallischer Wasserstoff ausgebildet. Dabei wird er elektrisch leitend. Über diesen Aggregatzustand sind nur wenige experimentelle Daten vorhanden, denn die Erzeugung ist im Labor äußerst schwierig und der Zustand sehr kurzlebig. Dennoch gelang 1996 einer Forschungsgruppe am Lawrence Livermore National Laboratory unerwartet der Nachweis der Existenz des metallischen Wasserstoffs. Der Zustand bestand etwa eine Mikrosekunde lang. Man vermutet, dass unter hohem Druck entstandener metallischer Wasserstoff teilweise in dieser Form bestehen bleibt, wenn er wieder in eine Umgebung mit Normalbedingungen zurückgeführt wird. Stellt sich das als wahr heraus, könnte metallischer Wasserstoff in Zukunft ein hochinteressanter Werkstoff mit bemerkenswerten Eigenschaften sein.

Magnetische Eigenschaften

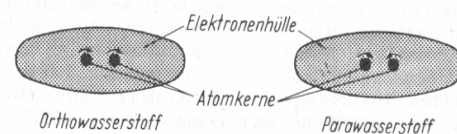
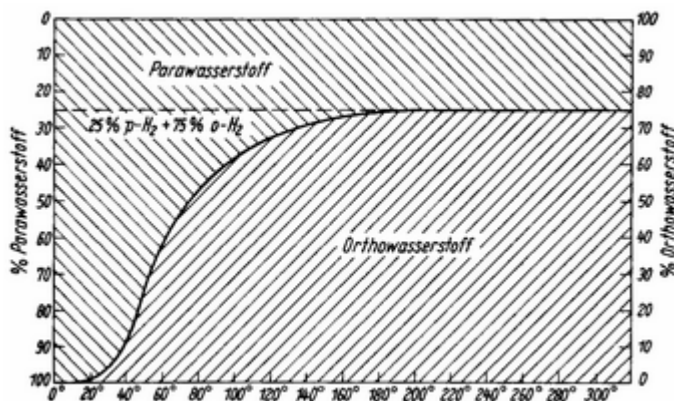
Unter normalen Bedingungen ist das molekulare Wasserstoffgas ein Gemisch zweier Molekülzustände, die sich durch die Richtung ihrer Kernspins unterscheiden. Diese beiden

Formen werden ortho- und para-Wasserstoff genannt, kurz auch als o-H₂ und p-H₂. Bei ortho-Wasserstoff haben die Kernspins die gleiche (parallele) Richtung, während sie beim para-Wasserstoff entgegengesetzte (antiparallele) Richtung aufweisen. Ortho-Wasserstoff ist leicht magnetisch da sich der Kernspin bei gleicher Drehrichtung und das damit verbundene magnetische Moment addiert, para-Wasserstoff ist dagegen unmagnetisch.

Ortho-Wasserstoff ist die energiereichere Form. Bei der Umwandlung von o-Wasserstoff in die p-Form werden bei Standardbedingungen 0,08 kJ/mol frei. Dieser Wert ist abhängig von der Temperatur aber nicht vom Druck.

Die physikalischen Eigenschaften von o- und p-Wasserstoff sind geringfügig verschieden. So liegen beispielsweise der Schmelz- und Siedepunkt der p-Form etwa 0,1 K unter denen der o-Form. Ausgeprägter sind die Unterschiede bei Wärmekapazität und thermischer Leitfähigkeit. Die letzteren unterschiedlichen Eigenschaften werden denn auch zur Bestimmung der Anteile in einer Mischung benutzt.

Am absoluten Nullpunkt findet man ausschließlich para-Wasserstoff. Unter Standardbedingungen liegen nur 25 % des Wasserstoffs als para-Wasserstoff und 75 % als ortho-Wasserstoff vor. Theoretische Berechnungen ergeben, dass der Anteil der o-Form nicht über diesen Anteil hinaus gesteigert werden kann.



Bei der industriellen Herstellung von flüssigem Wasserstoff spielt obiges Gleichgewicht eine wichtige Rolle. Der Wechsel der Kerne in die antiparallele Orientierung erfolgt beim Abkühlen nur sehr langsam, da die Wechselwirkungen zwischen den Kernen - genauer gesagt beeinflussen sich die Kerne über ihre magnetischen Momente - nur sehr schwach sind. Deswegen versucht man, die Einstellung des Gleichgewichts durch den Einsatz von Katalysatoren, wie zum Beispiel Aktivkohle oder Fe(OH)₃ hin zum p-H₂, zu beschleunigen. Durch Bestrahlung können freie Wasserstoffatome und Ionen erzeugt werden, die ebenfalls als Katalysatoren wirken können. Die Rekombination selbst bewirkt andererseits einen o-Wasserstoff-Überschuss.

Dichte

Die auffälligste Eigenschaft ist seine geringe Dichte von 0,089886 kg/m³ (bei 0°C und 1 bar). Die sehr geringe Dichte macht es für die meisten Anwendungen erforderlich, Wasserstoff zu verdichten oder sogar zu verflüssigen. Molekularer Wasserstoff ist als leichtestes Gas 14,4 Mal leichter als Luft und erfährt daher starke Auftriebskräfte die noch bis zu 22 K hinab anhalten nahe an der Siedetemperatur 20,27 K. Die Dichte von flüssigem Wasserstoff bei 1,013 bar beträgt 0,07079 kg/l (g/cm³), die von festem Wasserstoff beträgt 0,0763 kg/l (g/cm³). Damit hat flüssiger oder fester Wasserstoff ungefähr das gleiche Dichteverhältnis mit Wasser wie gasförmiger Wasserstoff mit Luft.

Diffusionseigenschaften

Einige thermodynamische Eigenschaften (Transportphänomene) sind aufgrund der geringen Molekülmasse und der daraus resultierenden hohen mittleren Geschwindigkeit der Wasserstoffmoleküle (1770 m/s bei 298 K) von besonderer Bedeutung, (wie z.B. beim Oberth-Effekt-Raketentreibstoff). Wasserstoff besitzt bei Raumtemperatur das höchste Diffusionsvermögen, die höchste Wärmeleitfähigkeit und die höchste Effusionsgeschwindigkeit aller Gase. Eine geringere Viskosität weisen nur drei- oder mehratomige reale Gase wie zum Beispiel n-Butan auf. Der Diffusionskoeffizient für Wasserstoff in Luft ist etwa 4-mal höher als der von Luft in Luft. Die hohe Diffusivität kann dazu führen dass Wasserstoff aus Behältern schnell entweicht, die für andere Gase dicht sind. Bei vordefinierten Öffnungsquerschnitten und identischen Druckdifferenzen sind die Leckageraten erheblich höher als für andere Stoffe. Sicherheitstechnisch bedeutet dies, dass in nicht eingeschlossenen Freisetzungsszenarien der Wasserstoff sich schnell aufgrund der Auftriebs- und Diffusionseffekte entmischt und so nicht mehr entflammbar ist. Andererseits kann bei teil- oder vollständigen Einschluss Wasserstoff sich sehr schnell mit dem Oxidationsmittel Luft vermischen und auf Grund des großen Brennbarkeitsbereichs auch große brennbare Gemische formen.

Ein sehr wichtiges Phänomen ist die außerordentlich hohe Diffusionsgeschwindigkeit in Eisen, Platin und einigen anderen Übergangsmetallen, da es dort dann zur Wasserstoffversprödung kommt. In Kombination mit einer hohen Löslichkeit treten bei einigen Werkstoffen extrem hohe Permeationsraten auf. Hieraus ergeben sich technische Nutzungen zur Wasserstoffanreicherung, aber auch technische Probleme beim Transportieren, Lagern und Verarbeiten von Wasserstoff und Wasserstoffgemischen, da nur Wasserstoff diese räumlichen Begrenzungen durchwandert. Oxidschichten oder andere Oberflächenvergütungen können diesen Transport erheblich reduzieren.

Löslichkeit

Die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser beträgt 1,6 mg/l. Wasserstoff ist auch hoch löslich in Metallen insbesondere in Palladium und Palladium-Silber-Legierungen (2800 fache des Eigenvolumens). Geringe Verunreinigungen können dies jedoch stark negativ beeinflussen.

Joule-Thomson-Effekt

Der ideale Drosselprozess wird durch eine isenthalpe Zustandsänderung beschrieben:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = \varepsilon_T dp + c_p dT = 0$$

mit der Enthalpie $H = U + pV$, T = Temperatur in Kelvin, und p = Druck, c_p Wärmekapazität, ε_T der isotherme Drosseleffekt. D.h. das Medium leistet keine Arbeit, ihm wird keine Wärme zu- oder abgeführt und auch seine kinetische Energie bleibt unverändert, d.h. es wird nicht beschleunigt.

Die Temperaturänderung bei der idealen Drosselung lässt sich aus obiger Gleichung zu

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\varepsilon_T}{c_p} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{c_p}$$

bestimmen. Für ideale Gase ist dies 0. Bei realen Gasen kann jedoch auf Grund der Wechselwirkung der Gasteilchen untereinander innere Energie in potentielle Energie gewandelt

werden und eine Temperaturveränderung kann sich einstellen. Für die Annäherung an ein reales Gas z. B. mittels der van-der-Waals-Gasgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

($R=8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$, für Wasserstoff $a=24,7 \text{ kPa dm}^6/\text{mol}^2$; $b = 0,0266 \text{ dm}^3/\text{mol}$.) und zu Nullsetzen der obigen Beziehung erhält man die obere Inversionstemperatur

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

Nur unterhalb derer erhält man bei der Drosselung eine weitere Abkühlung.

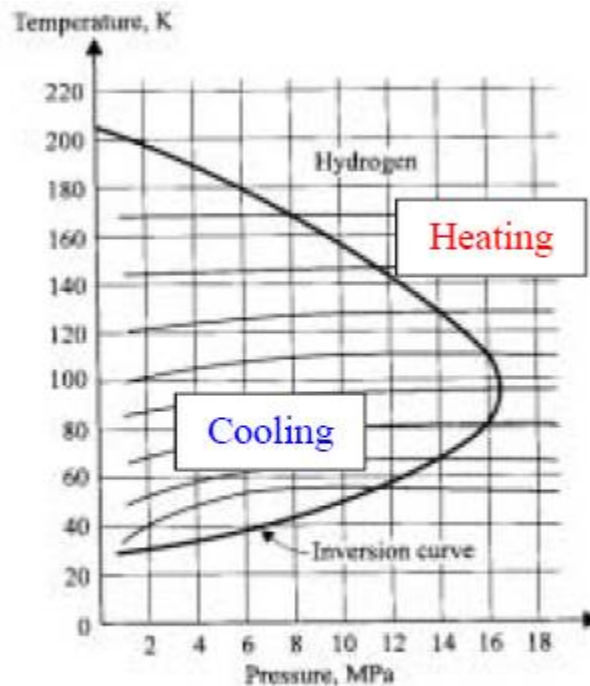


Abb. 5: Joule-Thomson-Inversionskurve

Anders als bei den meisten anderen Gasen, jedoch gleich Helium, zeigt Wasserstoff damit bei Umgebungsbedingungen einen positiven Joule-Thomson-Effekt und erwärmt sich bei der adiabaten Drosselung. Der Effekt ist jedoch gering, so dass bei einer Entspannung von 20 MPa auf Umgebungsdruck sich das Gas um 6° erwärmt. Dieser Effekt kehrt sich wie erklärt unterhalb der Inversionstemperatur von 203 K um und kann ab dort zur Verflüssigung von Wasserstoff bei entsprechender Vorkühlung z.B. mit Flüssigstickstoff (78 K) genutzt werden.

Chemische Eigenschaften

Die erste Elektronenschale kann maximal mit 2 Elektronen gefüllt sein. Daher ergeben sich für den Wasserstoff im Wesentlichen 3 Prozesse:

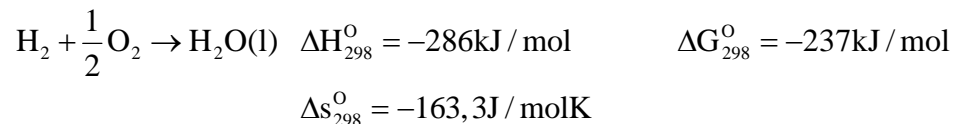
1. Verlust des Valenzelektrons (Oxidation) $\rightarrow \text{H}^+$
2. Gewinn eines Elektrons (Reduktion) $\rightarrow \text{H}^-$
3. Bildung einer Elektronenpaarbindung.

Beim letzteren kommen als Reaktionspartner sowohl Nicht-Metalle wie Halogene, Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff (mit hoher Elektronegativität) als auch Metalle (mit niedriger Elektronegativität) vor. Außer der Bindung mit einem zweiten Wasserstoffatom weisen alle sonstigen Elektronenpaarbindungen mit Wasserstoff (H-X) einen polaren Charakter auf. Die Produkte mit den Alkali- (1. Hauptgruppe Li, Na, K,...) und Erdalkalimetallen (2. Hauptgruppe

Be, Mg, Ca,...) sind salzartige Hydride, die polare kovalente oder ionische Bindungen aufweisen. Die Elektronegativität von Wasserstoff selbst ist 2,2 auf der Pauling Skala.

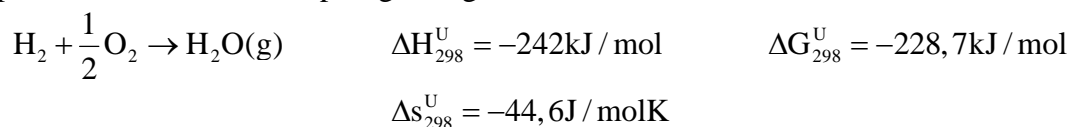
Bei hohen Temperaturen und geeigneten Katalysatoren reagiert Wasserstoff mit Stickstoff zu Ammoniak NH_3 , ein wichtiges Zwischenprodukt für viele chemische Erzeugnisse wie z. B. Dünger etc. Mit Kohlenstoff formt es Methan.

Wasserstoff ist ein Brenngas, d.h. es ist in Luft brennbar. Mit Sauerstoff als Knallgas vorgemischt reagiert Wasserstoff folgenderweise



(oft werden noch Kilokalorien als Einheit verwendet; mit $1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ}$ wird z.B. $\Delta\text{H}_{298}^{\text{O}} = -68,3\text{kcal/mol}$). Der Superscript „o“ bedeutet „obere“ da hier das Produkt Wasser in flüssiger Form vorliegt. Die freie Enthalpie G ist um den nicht mechanisch nutzbaren Teil der Enthalpie verringert und hängt mit der erzeugten Entropie folgenderweise zusammen: $\Delta\text{G} = \Delta\text{H} - T\Delta\text{S}$.

Die untere Reaktionsenthalpie erhält man mit Wasserdampf als Produkt. Die Werte für die Enthalpien sind um die Verdampfungsenergie reduziert.



Zündung von H₂/Luft-Gemischen

Auf Grund der hohen Dissoziationsenergie läuft diese exotherme Reaktion bei Raumtemperatur sehr langsam ab. Bei über $550 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht man höhere Raten bis hin zur so genannten Selbstzündung. Die Reaktion kann mit Katalysatoren (z.B. Palladium, Platin) beschleunigt oder sogar gezündet werden.

In Luft ergeben sich die folgenden Zündgrenzen:

Untere Zündgrenze LFL („lower flammability limit“) in H_2 vol%

$$c_{\text{LFL}}(\text{T}) = c_{\text{LFL}}(300\text{K}) - \frac{3,14}{\Delta\text{H}}(\text{T} - 300\text{K}) = 0,04 - 0,013(\text{T} - 300\text{K})$$

Obere Zündgrenze: UFL („upper flammability limit“) in H_2 vol%

$$c_{\text{UFL}}(\text{T}) = 0,74 + 0,026(\text{T} - 300\text{K})$$

Die minimale Zündenergie einer stöchiometrischen Wasserstoff-Luft-Mischung beträgt $0,02 \text{ mJ}$ und ist damit ungefähr eine Größenordnung kleiner als die von Kohlenwasserstoff-Gasgemischen. Dies trifft nicht für magere oder reiche, fette Gemische zu. Dort ist die Zündenergie mit etwa 10 mJ vergleichbar mit der anderer Brenngas-Luft-Gemische.

Die stöchiometrische Mischung in Luft ist $29,6 \text{ vol\% H}_2$.

Die Temperatur der Flamme ist durch die thermische Dissoziation des Wasserdampfs auf 2700°C beschränkt. Die laminare Brenngeschwindigkeit ist $2\text{-}3 \text{ m/s}$ und damit vergleichsweise hoch.

Es soll festgehalten werden, dass viele der zuvor aufgeführten Werte mehr theoretischer Natur sind und stark von der Versuchsführung abhängen. So wird eine Zündung von Wasserstoff-Luft-Mischung in vielen praktischen Fällen erst oberhalb einer Konzentration von 6-8% möglich.

drogen

Vapor phase			Properties at STP (273.15 K, 101.3 kPa)		
Density, kg/m ³	1.338	1.331	Density, kg/m ³	0.0899	0.0899
Specific heat capacity			Specific heat capacity		
C_p , J mol ⁻¹ K ⁻¹	24.49	24.60	C_p , J mol ⁻¹ K ⁻¹	30.35	28.59
C_v , J mol ⁻¹ K ⁻¹	13.10	13.2	C_v , J mol ⁻¹ K ⁻¹	21.87	20.3
Enthalpy, ^o J/mol	381.61	1447.4	Viscosity, mPa s	8.34×10 ⁻³	8.34×10 ⁻³
Entropy, J mol ⁻¹ K ⁻¹	60.41	78.94	Velocity of sound, m/s	1246	1246
Viscosity, mPa s	1.13×10 ⁻³	1.11×10 ⁻³	Thermal conductivity,		
Velocity of sound, m/s	355	357	W m ⁻¹ K ⁻¹	182.6×10 ⁻³	173.9×10 ⁻³
Thermal conductivity,			Dielectric constant	1.00027	1.000271
W m ⁻¹ K ⁻¹	16.94×10 ⁻³	16.5×10 ⁻³	Compressibility factor	1.0005	1.00042
Compressibility factor	0.906	0.906	Prandtl number	0.6873	0.680
Critical point					
Temperature, K	32.976	33.19			
Pressure, MPa	1.29	1.325			
Density, kg/m ³	31.43	30.12			

Konventionelle industrielle Nutzung

Wasserstoff wird in großen Mengen in der petrochemischen Industrie vor allem zur Entschwefelung von Treibstoffen, Benzin, genutzt. Die Düngemittelindustrie erzeugt mit Wasserstoff, der genau wie in der Petrochemie vor Ort produziert wird, Ammoniak.

Die Produktion summiert sich weltweit auf mehr als 600 Milliarden Nm³/a, in Deutschland auf ca. 21 Milliarden Nm³/a.

Die Verwendung lässt sich grob auf folgende Bereiche aufteilen:

- ca. 50% zur Ammoniaksynthese (Düngemittelherstellung)
- ca. 25% zur Mineralölveredlung (Kraftstoffherstellung)
- ca. 25% sonstige Verwendung (Fette, Methanol-Synthese, Raumfahrt,

Halbleitertechnik, in der Kraftwerkstechnik als Schmier- und Kühlmittel in Generatoren, Korrosionsschutz von austenitischen Stählen etc.)

95% des Wasserstoffs werden in internen Prozessen genutzt und nur 5% des Wasserstoffs werden auf dem Markt gehandelt. In vielen Prozessen, insbesondere in der Chloralkali-Elektrolyse fällt Wasserstoff als Nebenprodukt an wird oftmals ungenutzt in die Atmosphäre abgeblasen (es gibt Studien, die zeigen, dass eine frühe Wasserstoffwirtschaft ausschließlich mit diese ungenutzten Wasserstoffmengen gespeist werden könnte).

Die energetische Verwendung von Wasserstoff ist gegenwärtig vernachlässigbar, jedoch das zentrale Motiv einer Wasserstoffwirtschaft.

Wasserstoff als Energieträger (1)

Energie und Ökonomie

Energieträger : Ein System, das Energie in sich birgt und diese durch chem. oder phys. Prozesse wieder freisetzen kann.

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 Befeuerung mit Kohle das neue Zeitalter der Industrialisierung eingeläutet. Gleichzeitig begann damit erstmals der „Verbrauch“ natürlicher Energiespeicher, damals Kohle. Im zwanzigsten Jahrhundert fand dann ein Übergang von den festen Energieträgern, bzw. Brennstoffen, zu flüssigen Brennstoffen, insbesondere Öl, und neuerdings zu gasförmigen Energieträger, 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.

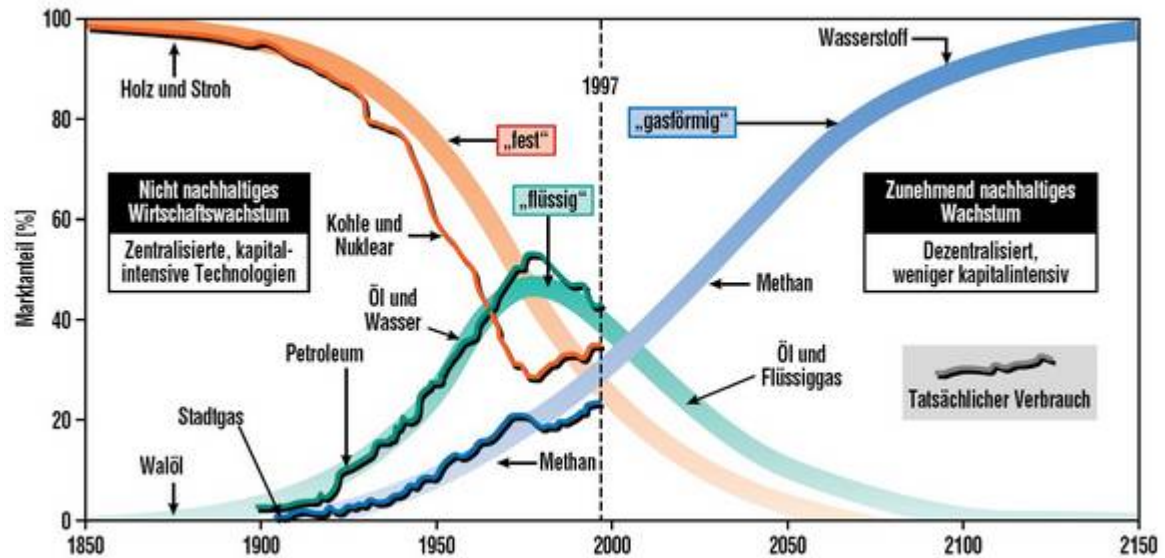


Abb. 6: Globaler Wandel der Energieträger [2]

Der Phasenübergang der Hauptenergieträger von fest über flüssig zu gasförmig, siehe Abb. 6, ist begleitet von einer stetigen Reduktion des Umsatzes von Kohlenstoff, d.h. einer Zunahme der Wasserstoffatome je Kohlenstoffatom von 0 (reiner Kohlenstoff) auf 8 (für H_2). Beim gegenwärtigen „Energimix“ sind ca. 2/3 der „verbrannten“ Atome Wasserstoffatome, siehe Winter [1] und Dunn [2]. Da beim Verbrennen von Kohle CO_2 , beim Verbrennen von Wasserstoff nur Wasser entsteht wird bei diesem Übergang der anthropogene Ausstoß des Klimagases CO_2 stetig reduziert.

Die oft zitierte „Nachhaltigkeit“ impliziert eine Abkehr von dem wenig vorsorglichen Verbrennen fossiler Energieträger, fordert statt dessen eine weitere Steigerung der Effizienz der Energiewandlungsprozesse und die stärkere Nutzung von regenerativen „Quellen“ (hierzu sollen die Sonnenenergie inklusive Wind- und Wasserenergie, 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 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 ein solcher chemischer Energiespeicher der universell in der Herstellung und in der Anwendung ist.

Wasserstoff ist ein flexibel erzeugbarer und nutzbarer chemischer Energiespeicher oder Energieträger und keine Energiequelle!

Wasserstoffwirtschaft

Eine Wasserstoffwirtschaft ist eine Volkswirtschaft, die einen wesentlichen Teil der von ihr benötigten Energie mit dem Energieträger Wasserstoff transportiert und umsetzt.

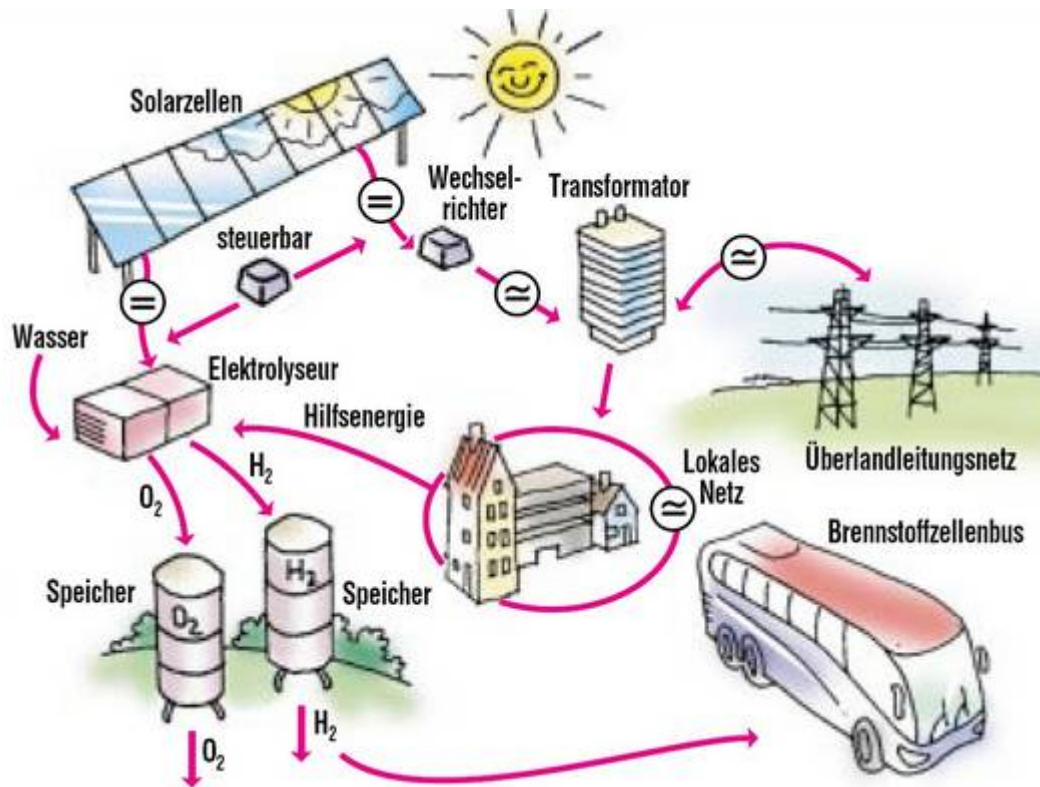


Abb. 7: Skizze einer Wasserstoffwirtschaft [9]

Produktion

Produktionsverfahren sind in der Industrie weit entwickelt und gut etabliert. In der Wasserstoffwirtschaft kann, ähnlich wie beim Strom, unterschieden werden zwischen „grünem“ H_2 , der aus erneuerbaren Quellen wie Sonne („solarer Wasserstoff“), Biomasse (Schmieder et al [4]) oder Wind stammt, „schwarzem“ H_2 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“ H_2 wird vorrangig zentral erzeugt und wird mit einer CO_2 Sequestrierung versehen. 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 H_2 -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 CO_2 Emissionen.

Speicherung

Aufgrund der bisherigen Nutzung sind großskalige H_2 -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 H_2 relativ viel Raum. Insbesondere für mobile Anwendungen muss der Wasserstoff komprimiert, verflüssigt oder in Festkörpern (Metallhydride, Kohlenstoffverbindungen,...) gespeichert werden. Hier ergeben sich zurzeit 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 lokalen Zwischenspeicher füllen.

Da der physische Transport von H_2 aufgrund der geringen Dichte immer ineffizient ist, sollte wenn möglich bestehende Infrastruktur z.B. auch Stromnetze zur Verteilung der Energie und dann die einfache Umwandlung Strom/ H_2 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 H_2 . An der Tankstelle wird das H_2 -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 und Akkumulatoren könnten durch wieder befüllbare kleinste H_2 -Speicher und Brennstoffzellen ersetzt werden.

Wasserstoff ist universell in der Anwendung da sowohl die thermische Nutzung in effizienten konventionellen Kreisprozesse oder auch die effiziente elektrochemische Umsetzung in Brennstoffzellen möglich ist.

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.

Wasserstofferzeugung (2)

Wie erläutert tritt Wasserstoff auf der Erde nahezu nur in chemisch gebundener Form auf. Wasserstoff ist daher keine Primärenergiequelle sondern kann nur als chemischer Energiespeicher genutzt werden. Nachfolgend werden einige aktuell gebräuchliche Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff erläutert wobei im wesentlichen unterschieden werden kann danach ob der Wasserstoff aus organischen, Kohlenstoffverbindungen (Reformierung) oder aus Wasser (Elektrolyse, Photolyse,...lyse) gewonnen wird.

Reformierung

Ca. 96% der gegenwärtigen Produktion von Wasserstoff werden durch Reformierung von organischen Materialien insbesondere Erdgas oder reinem Methan erzeugt. Der verbleibende Anteil wird aus Wasser per Elektrolyse hergestellt.

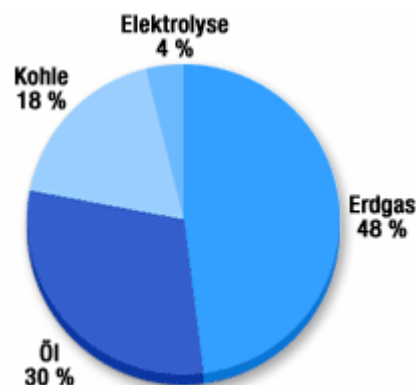
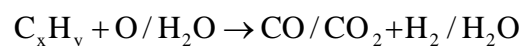


Abb. 8: Quellen des Wasserstoffs [www.airproducts.de/wasserstoff/energietraeger.htm]

Mit Reformierung bezeichnet man die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen in Wasserstoff. Als Nebenprodukt fallen dabei Wasserdampf, Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) an. Wird Luft als Oxidationsmittel eingesetzt, findet sich zusätzlich auch noch Stickstoff im Produktgas des Reformers. Die Reformierreaktion selbst besteht aus vielen Einzelschritten, die - vor allem bei höheren Kohlenwasserstoffen - nur zu einem geringen Teil verstanden sind. Im Allgemeinen schreibt sich die Reformierungsreaktion folgenderweise:



Die Reaktionen lassen sich durch Katalysatoren beschleunigen. Neben hohen Temperaturen von 700°C bis 900°C und einem Katalysator ist noch ein Oxidationsmittel, z. B. Wasserdampf oder Sauerstoff (Luft) erforderlich. Abhängig vom Oxidationsmittel lassen sich im Prinzip drei Reformierverfahren unterscheiden.

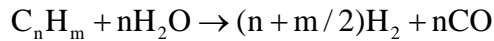
Ihr Wirkungsgrad lässt sich immer nach folgender vereinfachten Formel berechnen:

$$\eta_{\text{Reformer}} = \frac{\dot{n}_{H_2} h_{H_2}}{\dot{n}_{C_xH_y} h_{C_xH_y} + P_{\text{Heizung}}}$$

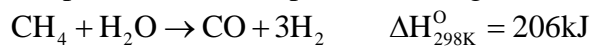
Dampfreformierung

Bei diesem Verfahren werden Kohlenwasserstoffe, die bereits für andere Energiewandlungsverfahren genutzt werden, aber auch langkettigere Kohlenwasserstoffe der Mittelbenzinfraction, in zwei Prozessen mit Hilfe von Wasserdampf in oxidierten Kohlenstoff und Wasserstoff getrennt. Hauptsächlich wird - wie oben erwähnt - fossiles Erdgas, das gewöhnlich einen hohen Anteil an Methan hat, eingesetzt.

Die allgemeine Gleichung für die Dampfreformierung lautet:



Beispiel Methan-Dampfreformierung



Methandampfreformierung SMR

Dampfreformierung von Erdgas oder von reinem Methan (SMR) ist technisch und kommerziell im industriellen Maßstab etabliert. Es ist gegenwärtig die günstigste Art Wasserstoff herzustellen. Der Preis liegt gegenwärtig (Stand 2005) bei ca. 2,50 Euro/kg H₂. Beim Vergleich mit Benzin kann in etwa ein Drittel dieses Preises dem Preis/Liter Benzin gegenüber gestellt werden. Ziel ist diesen Preis durch Weiterentwicklung von Katalysatoren und der Prozessführung bis in 2010 zu halbieren. Der klassische Anwendungsbereich von SMR sind Petrochemie und Düngemittelherstellung. Weltweit werden ca. 48% des Wasserstoffs per Methandampfreformierung (SMR) hergestellt.



Abb. 9: SMR Anlage

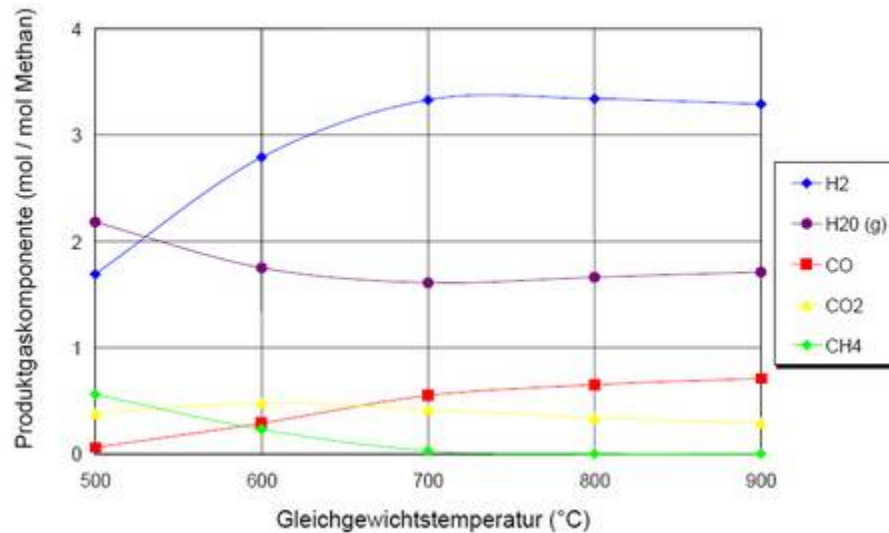
SMR wird üblicherweise bei 850°C mit Katalysatoren aus Eisen oder Nickel durchgeführt. Die Gleichgewichtszusammensetzung des reformierten Gases hängt stark von der Zusammensetzung des zu reformierenden Gasgemisches („Feed“), dem Dampf/Kohlenstoff-Verhältnis, Druck und Temperatur ab.

Ein hoher Konversionsgrad wird durch

- hohe Temperaturen,
- geringe Drücke und
- großem Dampfanteil

gefördert

Druck $P=1$, Dampf/Kohlenstoffverhältniss $S/C = 3$



Die typischen Drücke zwischen 2,5-3 MPa ergeben einen H₂ Anteil von 86-90%, siehe Uhde [16]. Unterhalb eines Dampf/Kohlenstoff(Methan)-Verhältnisses von 2 tritt eine unerwünschte Deposition von Kohlenstoff auf dem Katalysator auf. Die Mindesttemperaturen sind 450-500°C. Üblicherweise werden zusätzliche Prozessschritte zur Reinigung des Feeds als auch der Produktgase zugeschaltet. Die Reinigung ist insbesondere deswegen notwendig, da die Katalysatoren äußerst empfindlich auf Schwefel- und Halogenverbindungen, insbesondere Chlor, reagieren, weshalb in der Praxis in der Regel eine Raffinationsanlage vorgeschaltet wird.

Das durch unvollständige Umsetzung erzeugte Kohlenmonoxid wird anschließend noch mit Hilfe der leicht exothermen Wassergas¹-Shift-Reaktion an einem Eisen(III)-oxidkatalysator zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt.



Die Reaktion wird normalerweise bei 250°C-400°C gefahren, was ein Kompromiss aus der Kinetik und Reaktionsgleichgewicht zur rechten Seite hin darstellt. In großtechnischen Anlagen gibt es eine Hochtemperatur-Shift- und eine zusätzliche Niedertemperatur-Shift-Stufe. Damit kann der CO-Anteil auf bis zu 0,6 vol% abgesenkt werden.

Um im abschließenden Schritt Reinstwasserstoff zu gewinnen, nutzt man in der Praxis häufig Druckwechseladsorptionsanlagen (PSA) oder Lauge-Absorptionsgaswäschen, die Nebenprodukte wie CO, CO₂ und CH₄ bis auf einige wenige ppm herausfiltern.

¹ Wassergas ist eine equimolare Mischung aus H₂ und CO

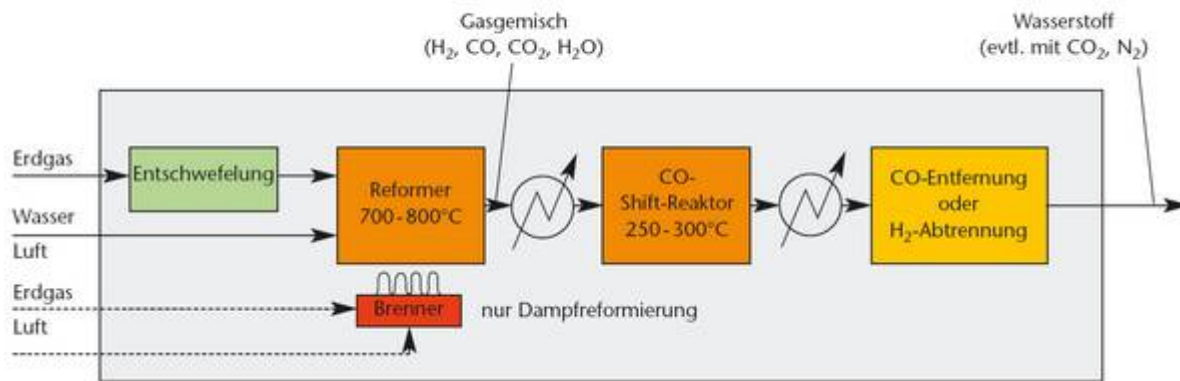


Abb. 10: Blockschaltbild eines Dampfreformers

Ein Beispiel einer großtechnischen Realisierung ist die in Abb. 11 wiedergegebene Anlage von Linde mit folgenden Eigenschaften



Abb. 11: Linde-Erdgas-Dampfreformer mit CO-Konvertierung, Gasreinigung per Druckschwingabsorption (PSA), Kapazität: H_2 35.000 Nm^3/h , Reinheit: 99,99 mol %

Der Gesamtwirkungsgrad einer solchen Großanlage, bei der 1 Nm^3 Methan in ca. 3 Nm^3 H_2 umgeformt werden beläuft sich auf ca. 65%. In Praxis ist es schwierig diesen Wert zu übertreffen.

Gegenwärtige Reformer haben eine Produktionskapazität von ca. 130.000 Nm^3/h . Zukünftige Systeme mit mehr als 237.000 Nm^3/h werden schon heute entworfen.

Kleiner Einheiten zur dezentralen Wasserstoffproduktion können gegenwärtig ab einem Verbrauch von ca. 1000 kg H_2/a (ca. 1,5 Nm^3/h) rentabel sein, typischerweise haben sie jedoch eine Produktionskapazität von 150 Nm^3/h .

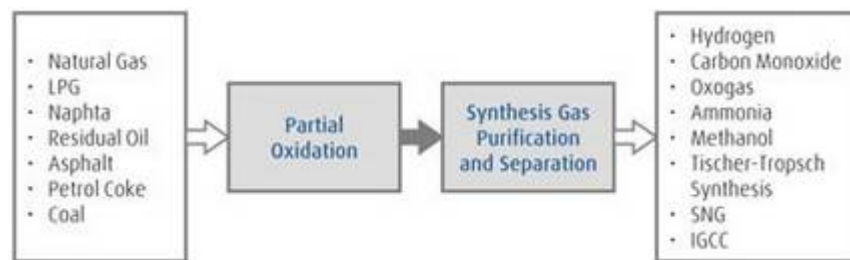
Fortschrittliche Verfahren nutzen Membrankatalysatoren (Pa-Legierung mit Nickelkatalysatoren), die den Reformierschritt mit der CO-Shift-Reaktion und der Reinigung im PSA kombinieren.

Durch diese Kombination können die Reaktionstemperaturen auf ca. 550°C reduziert werden. Erste Kleinanlagen der Tokyo Gas Co., Japan, liefen bis zu 1500 h und erreichten bei einer Produktion von 15 Nm³/h einen Konversion von 76 %, siehe Hori [20].

Kleinst-Dampfreformer können mittels der so genannten “Printed Circuit Heat Exchangers” PCHE-Technik hergestellt werden. Diese sind äußerst kompakt, robust und bestehen aus Metallplattenstapel mit Mikro-Wärmetauschern. Die komplexen Kanäle werden mit einem Verfahren ähnlich der Leiterplattenherstellung hergestellt. Betrieben werden solche Mikroreformer bei bis zu 50 MPa und 900°C.

Partielle Oxidation

Partielle Oxidation (POX) von Schwerölen oder anderen Kohlenwasserstoffen ist eine großmaßstäbliche Produktionsmethode von H₂. Auch aus Kohle oder Koks kann mit diesem Prozess direkt so genanntes Synthesegas, eine Mischung von H₂ und CO effizient hergestellt werden. Durch die unterstöchiometrische Sauerstoffzufuhr wird der Prozess gesteuert. Die Verfahren sind technisch bereits sehr ausgereift, ähnlich wie die SMR.



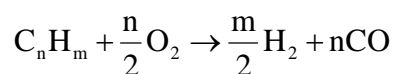
(POX Feeds und Produkte, Quelle Linde)

Nicht-katalytische POX findet bei Temperaturen von 1200-1450°C und Drücken von 3-7.5 MPa (Texaco Process) statt. Die katalytische POX braucht Temperatur von ca. 1000°C. Das resultierende Synthesegas hat ein H₂/CO Verhältnis von of ~2 (im Vergleich SMR > 3). Damit lässt sich ideal Methanol synthetisieren.

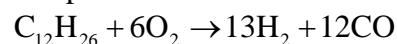
Die Gesamtwirkungsgrade liegen mit etwa 50% etwas unterhalb von der Methandampfreformierung.

Nachteile sind ein hoher Sauerstoffbedarf, Katalysator-Deaktivierung aufgrund Kohlenstoff-Deposition, großer Anteil von CO im Produktgas mit entsprechenden Anforderungen an eine eventuelle Shiftreaktion und entsprechende Reinigungsschritte. Aufgrund des relativ teuren Sauerstoffs wird das Verfahren nur bei geringen Primärenergiekosten wettbewerbsfähig.

Die allgemeine Gleichung für die Partielle Oxidation lautet:

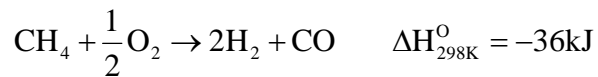


Beispiel Partielle Oxidation von Heizöl



wobei nur ein typischer Vertreter aus dem komplexen Stoffgemisch des Heizöls herausgegriffen wurde.

POX von Methan



Meist wird noch Wasser mit zugesetzt, um sowohl die extremen Temperaturen als auch die Russbildung in den Griff zu bekommen, so dass man korrekterweise von einer autothermen Reformierung mit wenig Wasser sprechen müsste.

In kohlereichen Ländern wie China oder Südafrika kann als Ausgangsprodukt für dieses Verfahren auch Kohle genutzt werden, die vorher zermahlen und mit Wasser zu einer Suspension vermischt wird.

Autotherme Reformierung ATR

Diese Art der Reformierung ist eigentlich nur eine Kombination der zuvor besprochenen Dampfreformierung und der partiellen Oxidation, um den Wirkungsgrad zu optimieren. Dabei kann beispielsweise Methanol wie auch jeder andere Kohlenwasserstoff beziehungsweise jedes Kohlenwasserstoffgemisch (Erdgas, Benzin, Diesel, etc) verwendet werden. Dabei werden die beiden Verfahren so miteinander kombiniert, dass der Vorteil der Oxidation (Bereitstellung von Wärmeenergie) sich mit dem Vorteil der Dampfreformierung (höhere Wasserstoffausbeute) optimal ergänzt. Dies geschieht durch genaue Dosierung der Luft- und Wasserdampfzufuhr. An die hier eingesetzten Katalysatoren werden besonders hohe Ansprüche gestellt, da sie sowohl die Dampfreformierung mit der Wassergas-Shift-Reaktion als auch die partielle Oxidation begünstigen müssen.

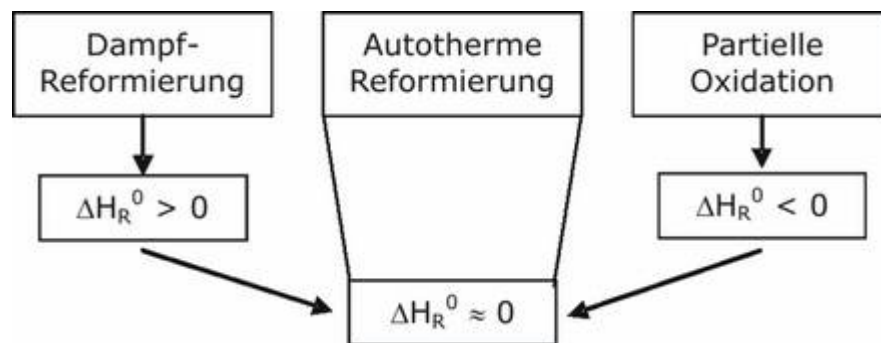


Abb. 12: ATR als Kombination von SMR und POX

Reformierung von Benzin

Die Gewinnung von Wasserstoff aus Benzin wird vor allem seitens der Automobilindustrie forciert. Ein System zur Umwandlung von Benzin in Wasserstoff mit 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.



Abb. 13: Mikrostrukturreaktor für die Reformierung von Benzin (H_2 -Produktion für 5 kW Strom)

Gasaufarbeitung

Nach den Reformierungsverfahren wird das Gasgemisch üblicherweise weiter aufgearbeitet, gereinigt. Es folgt nach der CO-Konvertierung mittels der Wassergas-Shift-Reaktion gegebenenfalls eine CO-Feinreinigung mittels präferentieller Oxidation oder Selektiver Methanisierung chemisch umgesetzt oder physikalisch durch Druckwechseladsorption oder eine wasserstoffpermeablen Membran aus einer Palladium-Silber-Legierung (PdAg) abgetrennt. Großtechnisch besteht auch die Möglichkeit CO_2 mit flüssigem Methan auszuwaschen. (Sequestrierung)

Druckwechseladsorptionsverfahren (PSA)

Üblicherweise ein diskontinuierlicher Vorgang, der in fünf Teilschritte gegliedert werden kann:

- 1 Adsorption: Unter hohem Druck wird Feed durch ein Adsorptionsbett geleitet. Verunreinigungen werden adsorbiert. Der reine Wasserstoff verlässt das Bett.
- 2 Sättigung: Das Bett ist gesättigt mit Verunreinigungen
- 3 Druckentlastung: Der Druck wird herabgesetzt, die Verunreinigungen desorbieren von der Schüttungsbetttoberfläche
- 4 Spülen: Der Reaktor wird bei niedrigen Drücken gespült.
- 5 Druckerhöhung: Der Behälter wird wieder mit dem wasserstoffreichen Feed bedrückt.

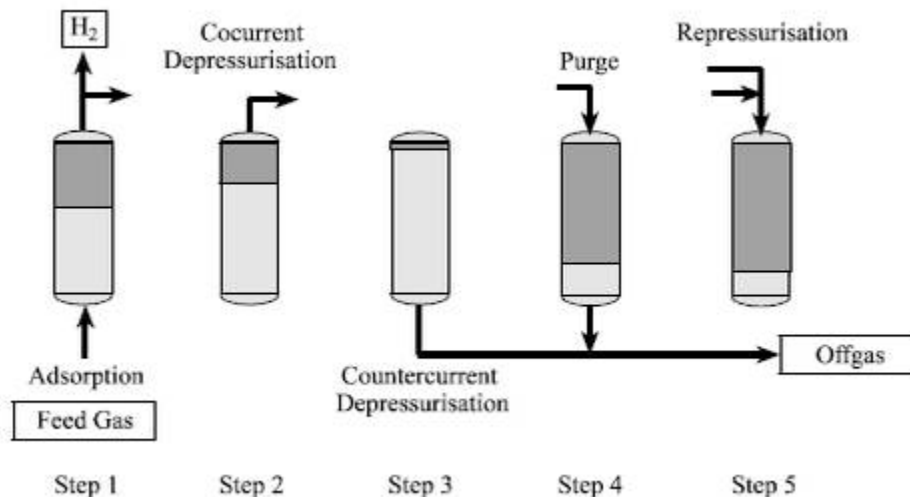
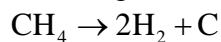


Abb. 14: PSA Prozess

Kvaerner Verfahren

Seit Anfang der 80er Jahre entwickelt die Kvaerner Engineering S.A. aus Norwegen das so genannte Kvaerner-Verfahren ("Kvaerner Carbon Black and Hydrogen Process") zur CO₂-freien Erzeugung von Wasserstoff. Kohlenwasserstoffen (Erdgas, Erdöl) werden in einem Plasmabrenner bei ca. 1600°C in Aktivkohle (reinen Kohlenstoff) und Wasserstoff getrennt.

Eine mögliche Reaktionsgleichung:



Eine seit 1992 in Kanada betriebene Pilotanlage erzeugt aus 1000Nm³/h Erdgas und 2100 kW_{el} Energie neben Heißdampf mit einer Leistung von 1000 kW rund 500kg/h Aktivkohle und 2000Nm³/h Wasserstoff. Berücksichtigt man alle verwertbaren Produkte erreicht die Anlage einen Wirkungsgrad von nahezu 100%! Ca. 48% davon entfallen auf den Wasserstoff, etwa 40% auf die Aktivkohle und 10% auf den Heißdampf.

Als nächsten großen Schritt plant man die Entwicklung einer Anlage, die unter industriellen Bedingungen 100.000 Nm³ Wasserstoff pro Stunde produzieren soll.

Elektrolyse von Wasser

Unter Elektrolyse (griech. „mittels Elektrizität trennen“) versteht man die Aufspaltung einer chemischen Verbindung unter Einwirkung des elektrischen Stroms.

Die Elektrolyse ist die Umkehrung der Vorgänge in einer Batterie, der Entladung eines Akkumulators oder des Betriebs einer Brennstoffzelle. Bei der Elektrolyse wird somit elektrische in chemische Energie umgewandelt. Besonders im Falle der Wasserzerlegung in Wasserstoff und Sauerstoff ist das auch das Ziel der Elektrolyse. Die Elektrolyse setzt demnach unmittelbar kein CO₂ frei, was es zu einem attraktiven Wasserstoffproduktionsverfahren zur Speicherung regenerativer Leistungsströme macht. Das Verfahren ist immer dann besonders günstig, wenn günstige elektrische Energie verfügbar ist und der erzeugte reine Sauerstoff (energie)wirtschaftlich sinnvoll verwendet werden kann und nicht einfach an die Luft abgegeben wird.

Diese Form der Umwandlung von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff wurde erstmals um 1800 vom deutschen Chemiker Johann Wilhelm Ritter nachgewiesen. 1927 wurde die erste Großanlage von Norsk Hydro in Norwegen gebaut.

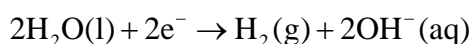
Man unterscheidet Niedertemperatur- und Hochtemperatur, Niederdruck- (bei Umgebungsdruck betrieben) und Hochdruckelektrolyse (bis zu 3 MPa). Bezüglich der Bauweise unterscheidet man Alkali-, PEM- und SOFC-Elektrolyseure.

Typ	Alkali	PEM	Solid Oxide
Elektrolyt	Säure/Lauge (z.B. KOH)	Feste Polymere Membran (z.B. Nafion)	Dotiertes Zirkon/Keramik
Betrieb	Bevorzugt Nennbetrieb kann jedoch bis um 20% reduziert werden	Dynamische Anpassung möglich,	T=800-1000°C
+	Kosten	Keine korrosiven Flüssigkeiten, Stromdichten, Hochdruck möglich Wirkungsgrad>	Hochtemperaturanwendung, hohe Wirkungsgrad>>
-	Niedrige Stromdichten, Wartungsaufwand, Verdichtung	Teuer, Nur kleiner Leistungsbereich	Materialprobleme

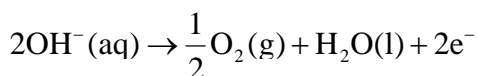
Tabelle 2: Vergleich der Elektrolyseur-Typen

Die älteste und bewährteste Technologie ist die alkalische Elektrolyse, die durch niedrige Strompreise und häufige Kombination mit Wasserkraftwerken vor allem in Norwegen und Island genutzt wird. Die Reaktion findet in einem mit leitfähigem Elektrolyten (Salze, Säuren, Basen z.B. KOH) gefüllten Gefäß statt, in dem sich zwei Elektroden befinden, die mit Gleichstrom betrieben werden. Der Herstellungsprozess läuft dabei in zwei Teilreaktionen ab.

An der Kathode:

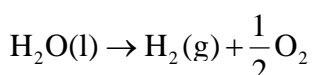


und an der Anode



(mit l=flüssig, g=gasförmig, aq=in Wasser gelöst.)

An der Anode werden im Prinzip Elektronen abgegeben und von der Kathode wieder aufgenommen. Diese zwei Teilprozesse ergeben zusammengefasst eine Gesamtreaktion, bei der der „Spaltungsprozess“ sichtbar wird, das heißt, dass Wasser in seine zwei Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff zerlegt wird.



Da aber normales Wasser nur ein schlechter Leiter und wenige Ionen hat werden durch das Hinzufügen von Säuren oder üblicherweise Laugen diese Qualitäten des Elektrolyten günstig verändert.

Über eine ähnliche Reaktion wird auch bei der Chlor-Produktion Wasserstoff eigentlich als Abfallprodukt erzeugt (ca. 20 Mrd Nm³ pro Jahr).

Die aus der freien Enthalpie ΔG , Faraday'scher Konstante $F=96487\text{As/mol}$ (Produkt der elektrischen Elementarladung $e = 1,6022 \text{ E-19 C}$ und der Avogadro-Konstanten $N_A = 6,022 \text{ E23 1/mol}$) und n =umgesetzte Elektronen (hier 2) berechenbare benötigte ideale reversible Zellspannung beträgt bei Normbedingungen ($T_0 = 298,15 \text{ K}$ und $p_0 = 101,3 \text{ kPa}$) 1,23 Volt.

$$E_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{nF} = 1,23\text{V}$$

Da in der Energietechnik sehr häufig mit dem unteren Heizwert von Brennstoffen gearbeitet wird, ermöglicht diese Vorgehensweise eine bessere Vergleichbarkeit mit konventionellen Prozessen.

Sollte die benötigte Wärmeenergie $T\Delta s$ auch per Strom zugeführt werden ergibt sich die theoretische Zellspannung zu

$$E_{\text{th}} = \frac{\Delta G + T\Delta s}{nF} = 1,48\text{V}$$

Die Temperaturabhängigkeit dieser theoretischen Werte ist in Abb. 15 wiedergegeben.

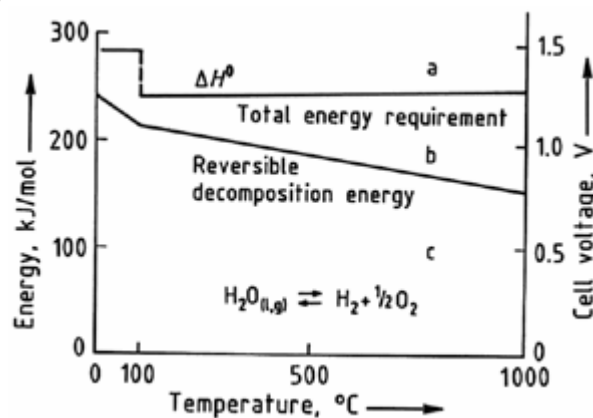


Abb. 15: Theoretische (ideale) Zellspannung

Aufgrund der irreversiblen Verluste an den Elektroden (E_2, E_3) und der ohmschen Verluste im Betrieb (E_4) ergibt sich ein zusätzlicher Spannungsbedarf.

Daraus lässt sich ein Wirkungsgrad für einen Elektrolyseur folgenderweise definieren:

$$\eta_{\text{Elektrolyseur}} = \frac{E_{\text{th}}}{E_{\text{cell}}} = \frac{E_{\text{th}}}{E_{\text{th}} + E_2 + E_3 + E_4} = \frac{1,48\text{V}}{E_{\text{cell}}}$$

Alternativ lässt sich der Wirkungsgrad auch in der benötigten Energie/Leistung zur Produktion eines Nm^3/h ausdrücken.

$$\eta_{\text{Elektrolyseur}} = \frac{\Delta h_{\text{H}_2}}{P_{\text{elektrisch}}} = \frac{3,55\text{kWh}}{P_{\text{elektrisch}} \text{ Nm}^3}$$

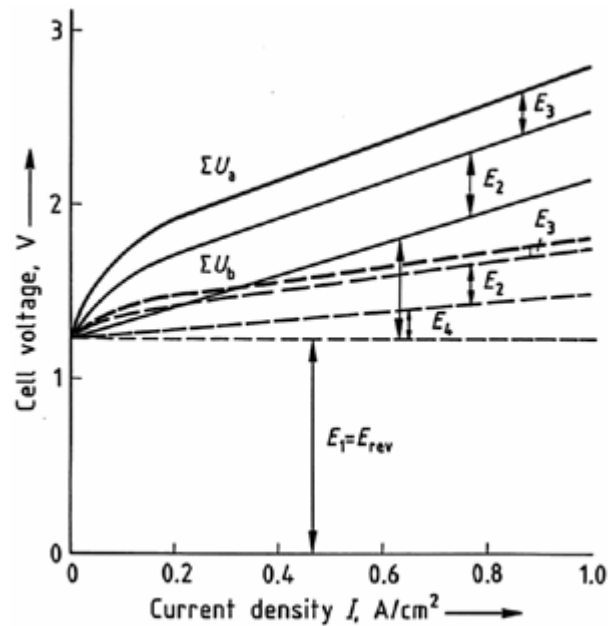


Abb. 16: Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte

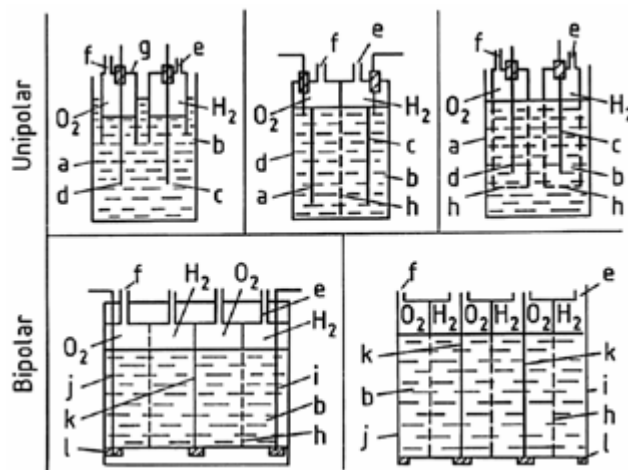


Abb. 17: Prinzipieller Aufbau

- a) Zellwand; b) Elektrolyt; c) Kathode; d) Anode; e) Wasserstoffauslaß; f) Sauerstoffauslaß; g) Gassammler
h) Diaphragma; i) Außenkathode; j) Außenanode; k) Bipolarelektrode; l) Isolierung

Die typischerweise z. B. für einen atmosphärischen Bipolar-Alkalielektrolyseur benötigte elektrische Energie beträgt 4 bis 4,5 kWh/Nm³ H₂, was nach obiger Formel einem Wirkungsgrad von ca. 80% entspricht. Typische Betriebsbedingungen sind 70 – 90 °C, Zellspannung von 1,85 – 2,05 V und Stromdichten von 2 bis 3 kA/m². Die Produktionsraten liegen bei 20-5000 Nm³/h. Bei einer Produktionsrate von ~ 500 Nm³/h werden 2 MW elektrisch benötigt, siehe Norsk Hydro [21]. Die direkt erhaltene Reinheiten betragen 99,9% für H₂ und 99,8% O₂.

Größere Einheiten werden einfach modular zusammengestellt. Eine der größten Installationen befindet sich gegenwärtig in Ägypten, Assuanstaudamm mit 33.000 Nm³/h.



Abb. 18: Norsk Hydro Elektrolyseur; ca. 485 Nm³/h ~ 2MWe; Platzbedarf 4x13m²

Die Verfügbarkeit ist mit 98% sehr hoch. Für einen zuverlässigen Betrieb muss jedoch auf eine die Elektroden schonende Betriebsweise geachtet werden. Insbesondere beim Einsatz von erneuerbaren Energiequellen zur Wasser-Elektrolyse ist es entscheidend, die Zerstörung der Elektroden auf Grund von Schwankungen der Eingangsleistung zu verhindern. Sowohl die mechanische Stabilität als auch die Effizienz des Elektrolyse-Prozesses nehmen sonst rapide ab. Die Lebensdauer normaler Elektroden bei stark schwankender Belastung beträgt nur wenige Stunden. Aus diesem Grund werden Elektrolyseure üblicherweise konstant bei Nennlast gefahren. Ferner korrodieren Standard-Elektroden, wenn die Elektrolyse abgeschaltet ist, falls keine Schutzspannung anliegt. Dies erfordert eine Eigenstromversorgung und bedeutet einen zusätzlichen Energieaufwand.

Bei Verwendung von Iridiumdioxid-Katalysatoren als Anode, Platin als Kathode und perfluorierten sulfonsäurehaltigen Membranen (Nafion) als Elektrolyt wurden kürzlich Wirkungsgrade von 93% erreicht.

Thermochemische Verfahren

Die thermische Dissoziation bezeichnet den Zerfall von Molekülen durch Wärme-Einwirkung in seine einzelnen Atome. Oberhalb einer Temperatur von 1.700 °C vollzieht sich die direkte Spaltung von Wasserdampf in Wasserstoff und Sauerstoff. Dies geschieht zum Beispiel in Solaröfen. Die entstehenden Gase können mit keramischen Membranen voneinander getrennt werden. Diese Membranen müssen für Wasserstoff, jedoch nicht für Sauerstoff durchlässig sein. Das Problem dabei ist, dass sehr hohe Temperaturen auftreten und nur teure, hitzebeständige Materialien dafür in Frage kommen. Aus diesem Grund ist dieses Verfahren nach wie vor nicht konkurrenzfähig.

Eine Absenkung der Temperatur der thermischen Wasserspaltung auf unter 900 °C kann über gekoppelte chemische Reaktionen erreicht werden. Bereits in den 70er Jahren wurden für die Einkopplung der Wärme von Hochtemperaturreaktoren verschiedene thermochemische Kreisprozesse vorgeschlagen, die zum Teil auch für die Nutzung konzentrierter Solarstrahlung geeignet sind. Die höchsten Systemwirkungsgrade, im allgemeinen besser als die für die alkalische Elektrolyse, sowie das größte Potenzial für Verbesserungen weisen aus heutiger Sicht der Schwefelsäure-Jod-Prozess („S-I Cycle“) und der Hybrid-Schwefel-(Westinghouse-)Prozess auf.

Schwefelsäure-Jod-Prozess

Jod und Schwefeldioxid reagieren bei 120 °C mit Wasser zu Jodwasserstoff und Schwefelsäure. Nach der Separation der Reaktionsprodukte wird Schwefelsäure bei ca. 900°C in Sauerstoff und Schwefeldioxid gespalten, aus Jodwasserstoff entsteht bei ca. 400°C Wasserstoff und das Ausgangsprodukt Jod. Den hohen thermischen Wirkungsgraden der thermochemischen Kreisprozesse (bis zu 50 %) müssen die heute noch weitgehend ungelösten material- und verfahrenstechnischen Schwierigkeiten gegenübergestellt werden.

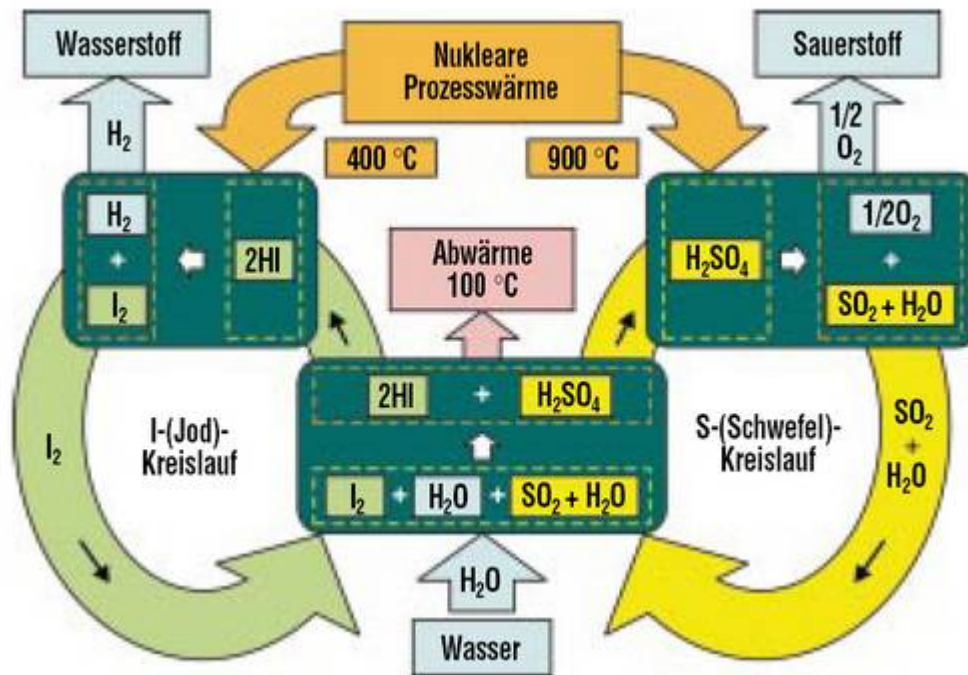
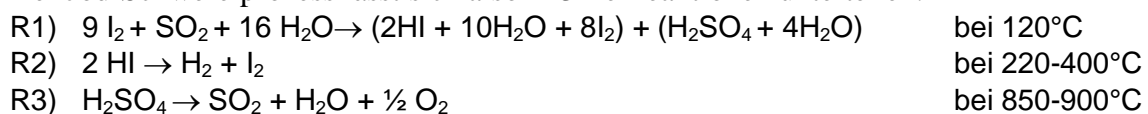


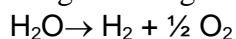
Abb. 19: Jod-Schwefelprozess

Der Jod-Schwefelprozess lässt sich also in 3 Teilreaktionen unterteilen:



R1 ist die exotherme Bunsen-Reaktion, die zwei unmischbare Produkte erzeugt: verdünnte Schwefelsäure und eine wässrige Mischung von Jodwasserstoff und Jod. Die Schwefelsäure und der Jodwasserstoff werden in den Teilreaktionen R2 und R3 unter Wärmeeintrag dissoziiert. R3 mit dem höheren Wärmebedarf findet katalytisch in der Gasphase bei >850°C statt. Wasserstoff aus R2 und Sauerstoff aus R3 werden abgetrennt und die anderen Produkte in R1 rezykliert.

Zusammengefasst ergibt sich wieder folgende Reaktion:



Hybrid-Schwefel (Westinghouse)-Prozess

Dieser Prozess ist zweistufig. Schwefeldioxid wird in Wasser elektrochemisch in Schwefelsäure und Wasserstoff. Die so erzeugte Schwefelsäure wird in der Gasphase auf gleiche Weise wie beim Jod-Schwefel-Prozess Teilreaktion R3 in Sauerstoff und Schwefeldioxid thermisch zerlegt.

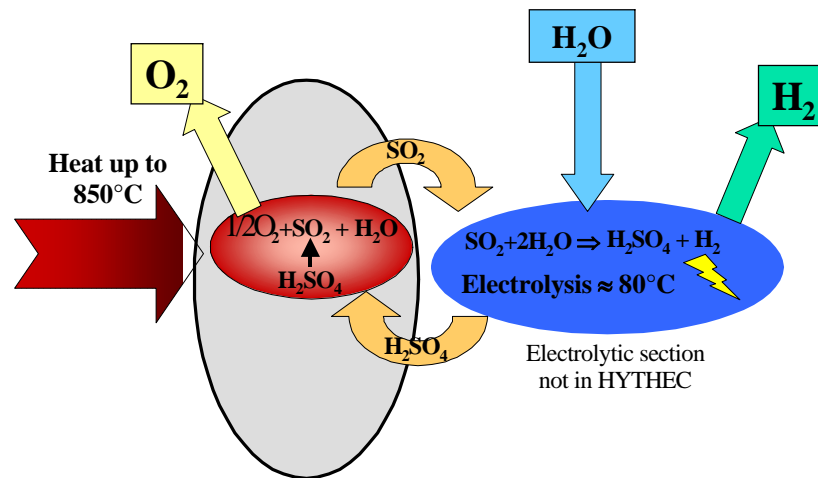
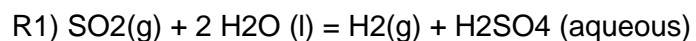
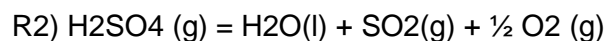


Abb. 20: Westinghouse-Prozess

Die Reaktionsschritte sind demnach:



Elektrolyse bei 25-100 °C



bei 850°C

Der Vorteil liegt darin dass bei hoher Effizienz (ähnlich wie für den Jod-Schwefel-Prozess) nur gebräuchliche günstige Chemikalien verwendet werden. Der Nachteil liegt darin, dass teurer Strom für die Elektrolyse verwendet werden muss.

Reformierung von Biomasse

Grundsätzlich handelt es sich bei Biomasse um einen Kohlenwasserstoff, den man mit allothermer oder autothermer Dampfreformierung in Wasserstoff umwandeln kann. Da Biomasse zu ca. 40% aus organisch gebundenem Sauerstoff besteht, vergast Biomasse fast von alleine. Man braucht also nur sehr wenig zusätzlichen Sauerstoff, um die endotherme Reaktion durchzuführen. Man erreicht daher deutlich höhere Wirkungsgrade als beispielsweise bei der Vergasung von Kohle. Die groß-technische Vergasung von Biomasse ist mit 2,5 ct/kWh nach Tetzlaff [22] das derzeit (2006) kostengünstigste Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff.

Ein weiteres Verfahren ist die Verbindung von Pyrolyse und Vergasung von Biomasse. Die erste Stufe bei der Herstellung ist hierbei die Pyrolyse, bei der als Endprodukte Primärgase (Erdgase), Koks und Methanol entstehen. Diese werden in einem zweiten Teilprozess mit Wasserdampf versetzt und es entsteht wiederum ein Gemisch aus Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid und -dioxid. Auch bei diesem zweiten Schritt muss Energie zugeführt werden und es wird anschließend durch Dampfreformation Wasserstoff gewonnen. Diese zweistufige Variante wird vor allem für kleinere Anlagen eingesetzt.

Bei Verwendung von Biomasse mit hohem Feuchtigkeitsanteil, beispielsweise Biomüll von Haushalten, kann durch Methangärung 60-70%iges Methan erzeugt werden. Das entspricht dem

Biogas aus Gülle. Nach der Entschwefelung kann Biogas in Hochtemperaturbrennstoffzellen vom Typ MCFC oder SOFC direkt als Brenngas verwendet werden, wobei allerdings in geringem Maße umweltbelastendes CO₂ abgegeben wird. Für Niedertemperaturbrennstoffzellen wie PEMFC muss Biogas erst in Wasserstoff umgewandelt werden.

Unter anaeroben Bedingungen kann Wasserstoff durch Mikroorganismen direkt aus Biomasse gewonnen werden. Werden hierfür Mischkulturen verwendet, muss die Wasserstoffproduktion vom letzten Glied der anaeroben Nahrungskette, der Methanproduktion, entkoppelt werden. Da die Freisetzung von molekularem Wasserstoff für Mikroorganismen aus Gründen der Reaktionskinetik nur bei sehr niedrigem Wasserstoffpartialdruck begünstigt wird, ist es die Aufgabe von Bioreaktoraufbau und -betrieb den Partialdruck des Wasserstoffs trotz Abwesenheit methanogener Bakterien oder Sulfat reduzierenden Bakterien (also: Wasserstoff verwertender Bakterien) niedrig zu halten.

Die fermentative Wasserstoffproduktion ist jedoch energetisch ungünstig. Nach Thauer [23] können auf dem beschriebenen Weg maximal 33% der Verbrennungswärme aus Glucose in Wasserstoff gespeichert werden. Im Vergleich dazu können durch Methangärung 85% der Verbrennungswärme aus Glucose in das Gärprodukt überführt werden.

Alternativ lässt sich (feuchte) Biomasse auch im überkritischen Wasser zu einem wasserstoffreichen Produktgas umformen. Das FZK hat die Effizienz und Attraktivität dieses Verfahrens in der Versuchsanlage VERENA demonstriert [32]. Zellulose lässt sich darin bei einer Temperatur von 600°C und einem Druck 300bar in Synthesegas umwandeln entsprechend

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{H}_2 + 6\text{CO} \quad \Delta H^0 = 37,9\text{kJ/mol}$$

Dazu muss die fein vermahlene im überkritischen Wasser gelöste Biomasse im Reaktor ca. 1 Minute verweilen. Gegenwärtig wird noch versucht die salzartigen Ablagerungen im Reaktor zu vermindern.

Andere (zukünftige) Produktionsverfahren

Photochemische Herstellung

Der Grundgedanke besteht darin, die Solarstrahlung direkt zu nutzen, indem energiereiche Photonen von Reaktanten absorbiert werden. Hierzu sind Halbleitermaterialien notwendig, deren Energielücke so groß ist, dass durch die Aufnahme von Lichtquanten dem Wasser Elektronen entzogen werden können, was zur Wasserspaltung führt. Durch den Einsatz von Photokatalysatoren sollen die dabei angeregten Umwandlungsprozesse erleichtert bzw. ermöglicht werden. Das Hauptproblem liegt darin, dass die photoaktiven Materialien katalytisch hochaktiv und gleichzeitig im Kontakt mit Wasser langfristig stabil sein müssen. Langfristig erscheint auch die Kombination von photo- und thermochemischen Verfahren Erfolg versprechend.

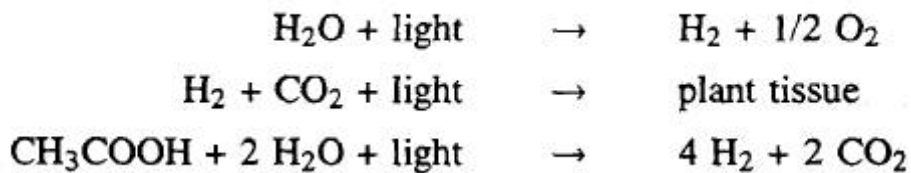
Photobiologische Herstellung

Bei der photobiologischen Herstellung werden Prozesse genutzt die Pflanzen oder Organismen zur Nutzung des Sonnenlichtes durchführen.

Man unterscheidet

- Photobiologische Spaltung von Wasser und
- Die Abtrennung von Wasserstoff aus organischen Materialien.

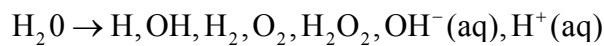
Die Teilreaktionen der Photosynthese sind:



Manche Bakterien und Algen, insbesondere anaerobe, nutzen das Sonnenlicht um Wasser in der ersten Teilreaktion zu spalten. Hierzu zählen z.B. die Cyano- und Purpurbakterien. Die Wirkungsgrade liegen bei max. 10%

Radiolyse

Unter Radiolyse versteht man die Zerlegung einer chemischen Bindung unter Einwirkung ionisierender Strahlung. Meist wird mit dem Begriff die Radiolyse von Wasser angesprochen. Die Radiolyse von Wasser vollzieht sich in mehreren Schritten wobei verschiedene (Zwischen-) Produkte entstehen:



In biologischen Systemen ist die Radiolyse durch die hohe Reaktivität des OH-Radikals (neben Erbgutveränderungen) ein entscheidender Mechanismus der schädlichen Wirkung radioaktiver Strahlung.

Die Energie aus Kernreaktionen wird als α , β oder γ -Strahlung frei oder wird von neutralen Spaltprodukten und Neutronen getragen. Die übertragene Energie wird mit dem Linearen Energie Transfer LET-Wert bezeichnet. Die Konversionsrate G hängt von der effektiven LET ab und wird definiert als Anzahl der konvertierten Moleküle je 100eV absorbiertes Energie. Für die Wasserstofferzeugung sind der thermodynamische Zustand und der Turbulenzgrad im bestrahlten Wasser von Bedeutung.

$$G(\text{H}_2) | \gamma (60\text{Co}) \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 0,45$$

$$G(\text{H}_2) | \gamma (60\text{Co}) \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 5,2$$

$$G(\text{H}_2) | (210\text{Po}) \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 1,8$$

In einem homogenen Reaktor könnten mit einem $G(\text{H}_2)$ von 1,6 ca. 28 kg H_2 pro Tag und Megawatt produziert werden. Attraktiver noch ist die radiolytische Spaltung von CO_2 . Das entstehende CO kann in einer Shiftreaktion zu Wasserstoff und dem rezyklierten CO_2 umgeformt werden.

In den bestehenden Kernreaktoren insbesondere in Siedewasserreaktoren tritt ungewollt eine Radiolyse-Reaktion im primären Kühlkreislauf auf. Das stöchiometrische Gasgemisch wird dann auch als Radiolysegas bezeichnet. Dies kann zu sicherheitstechnischen Problemen führen. So war Radiolysegas die Ursache des schweren Störfalls im deutschen Kernkraftwerk Brunsbüttel am 14. Dezember 2001.

Kostenvergleich

Wasserstoff ist immer mindestens so teuer wie die zu seiner Herstellung benötigte Primärenergie dividiert durch den Gesamtwirkungsgrad der Wanklungskette. Hinzu zu diesen flexiblen Kosten kommen die Kapital- und Wartungskosten für die Produktionsanlage gewichtet mit einer Verfügbarkeit.

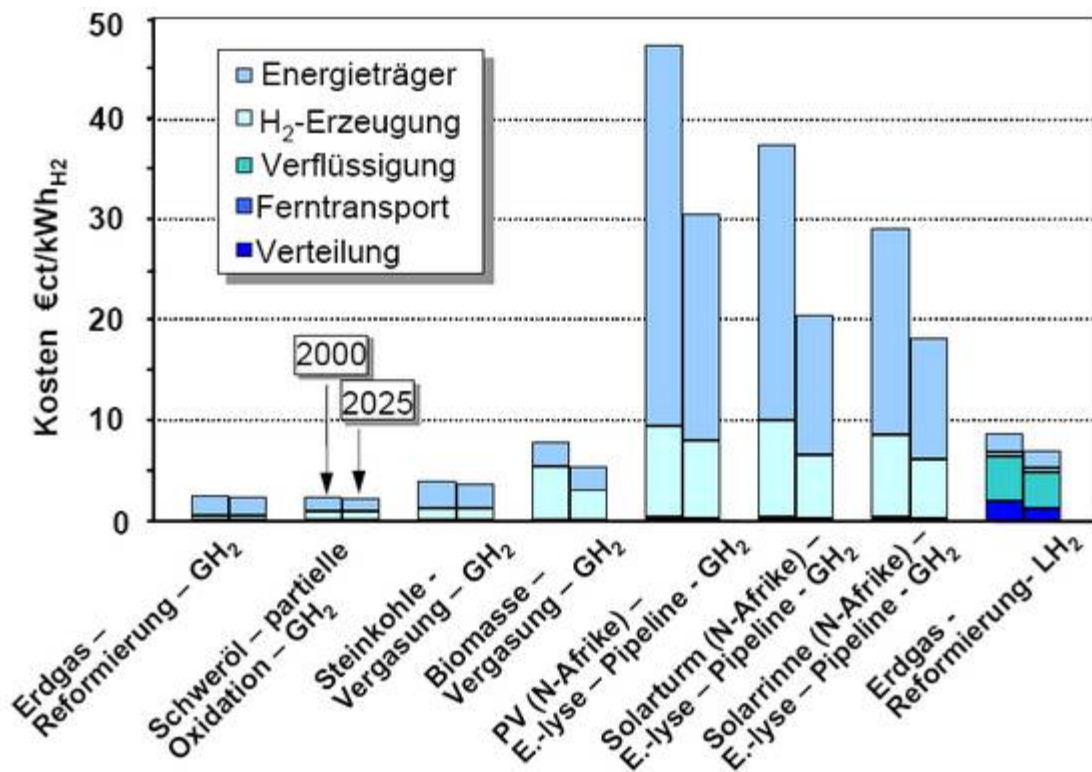


Abb. 21: Kosten für unterschiedliche Herstellungspfade

Die im Jahr 2007 bei der Demonstrationstankanlage CEP in Berlin angesetzten Kosten für einen Mix aus LH₂ und CGH₂ sind 12 Euro/kg, wobei der CGH₂ aus regenerativ erzeugtem Strom in einer Kleinanlage vor Ort hergestellt wird und LH₂ aus einer Großanlage (SMR) per LKW angeliefert wird.

Speichern und Transportieren (2)

Siehe [17]

Wasserstoff hat auf das Gewicht bezogen eine sehr hohe Energiedichte. Dies macht es zu einem einzigartigen Treibstoff zum Beispiel für die Raumfahrt.

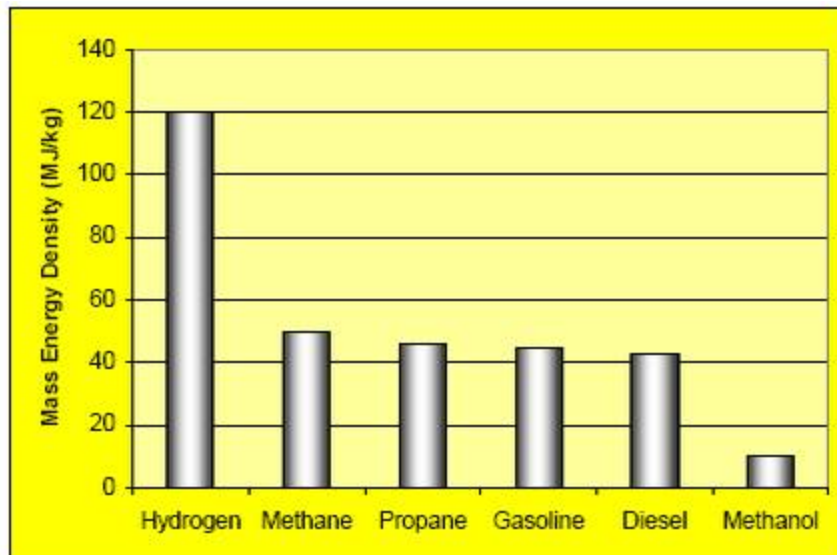


Abb. 22: Gravimetrische Speicherdichten im Vergleich

Wasserstoff zu speichern ist jedoch vor allem bei beschränkt verfügbarem Volumen immer noch eine Herausforderung.

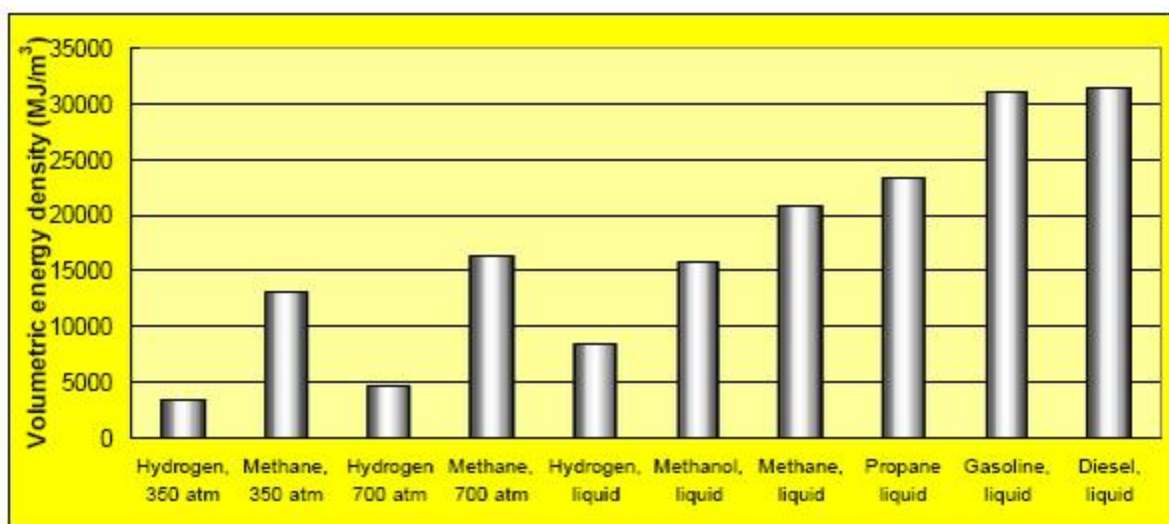


Abb. 23: Volumetrische Speicherdichten im Vergleich

Sowohl die Speicherung als auch der Transport werden durch negative Auswirkungen auf einige Standardstrukturmaterialien erschwert. Versprödung durch Wasserstoff und die hohe Diffusivität, die zum Beispiel Dichtungsverluste gegenüber anderen Gasen fördert, können sich wenn nicht im Design berücksichtigt im schlimmsten Fall in Unfällen kumulieren.

Um Wasserstoff volumeneffizient zu speichern gibt es im Prinzip drei verschiedene Möglichkeiten: Verdichten, Verflüssigen oder physikalische oder chemische Bindung an „Speichermaterialien“.

Druckwasserstoff

Um Wasserstoff platz- und gewichtseffizient zu speichern kann er sinnvollerweise auf 20-100 MPa verdichtet werden. Für viele chemische Prozesse ist darüber hinaus ebenfalls Wasserstoff in einer verdichteten Form nötig.

Da sich der Wasserstoff bei hohen Drücken nicht mehr wie ein ideales Gas verhält, hat diese Speicherform rein physikalische Limitationen. Anstatt mit der Van-der-Waals-Gleichung wird in technischen Anwendungen Kompressibilitätsfaktoren Z verwendet, die die Abweichung vom idealen Gas beschreiben.

$$Z = \frac{pV}{RT}$$

Pressure (MPa)	0.1013	5	10	20	30	35	40	50	70	100
Z	1	1.032	1.065	1.132	1.201	1.236	1.272	1.344	1.489	1.702

Tabelle 3: Kompressibilitätsfaktoren Z bei 20°C

Unter 15 MPa fallen die Abweichungen vom idealen Gas sehr gering aus. Bis ca. 40 MPa lässt sich das Gas sehr gut mit der obigen Tabelle darstellen. Die Abweichungen von der Realgas-Gleichung (Van-der-Waals-Gleichung) sind bis dahin ebenfalls gering.

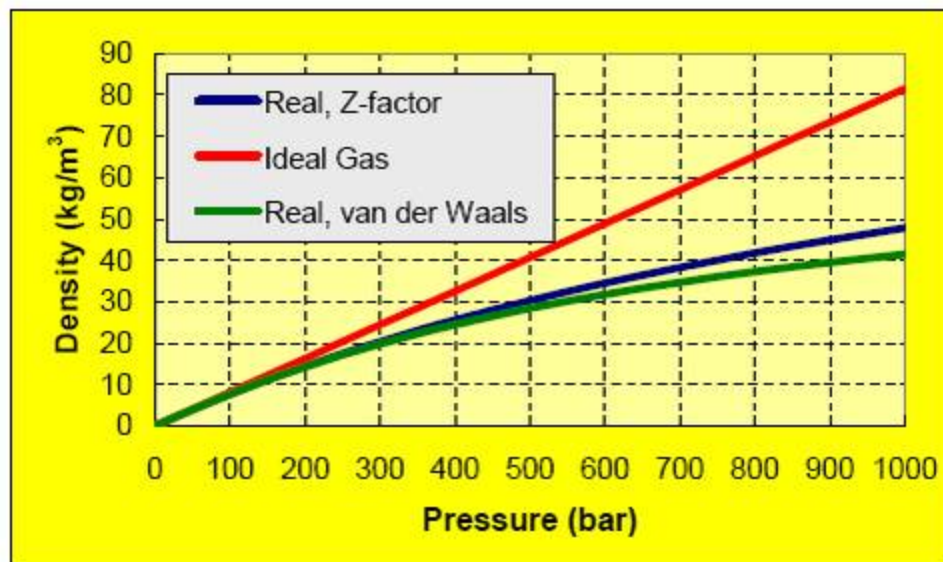


Abb. 24: Vergleich der verschiedenen Zustandsgesetze

Dieser Zusammenhang lässt sich einfach in einen zwischen Druck und Energieinhalt übersetzen:

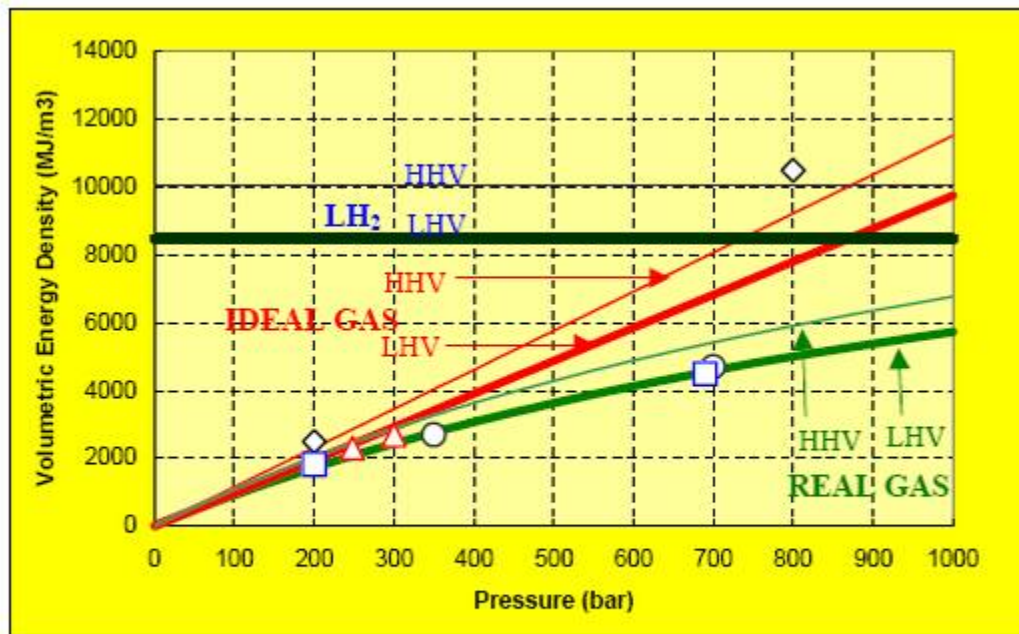


Abb. 25: Volumetrische Energiedichte in Abhängigkeit vom Druck

Verdichtung

Um die Verdichtungsarbeit zu berechnen benötigt man die Zustandsgleichung und die kalorische Gleichung des zu verdichtenden Gases. Eine Vereinfachung zur Berechnung der Arbeit ist die Annahme eines isentropen, adiabaten Prozesses.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Unter den obigen Annahmen und der Annahme Wasserstoff als ideales Gas ergibt sich

$$W_{\Delta S=0, \text{ideal}} = \frac{\gamma}{\gamma-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

mit T_1 als Temperatur vor der Verdichtung, und

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1.4$$

Da die wirkliche Verdichtung nicht reversibel ist, wird üblicherweise mit einem isentropen Verdichtungswirkungsgrad $\eta_{\text{adiabatic}}$ die tatsächlich benötigte Energie vereinfacht folgenderweise bestimmt:

$$W = \frac{W_{\Delta S=0, \text{ideal}}}{\eta_{\text{adiabatic}}}$$

$\eta_{\text{adiabatic}}$ hat üblicherweise Werte im Bereich von 0,75-0,85. Wird zu diesem Wirkungsgrad noch der beschränkte Wirkungsgrad eines elektrischen Antriebs von ca. 0,9 multipliziert erhält man den benötigten Leistungs- bzw. Energieaufwand in kWh.

Die wirkliche Verdichtung lässt sich auch als eine Interpolation aus obiger idealer Verdichtung und isothermer Verdichtung beschreiben. Die isotherme Verdichtung lässt sich je nach Zustandsgleichung folgenderweise bestimmen:

Annahme: ideales Gas:

$$W_{\Delta T=0, \text{ideal}} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Annahme: Van-der-Waals-Gas:

$$W_{\Delta T=0, \text{real}} = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} + \frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1}$$

Annahme: Kompressibilitätsfaktor

$$W_{\Delta T=0, Z} = ZRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

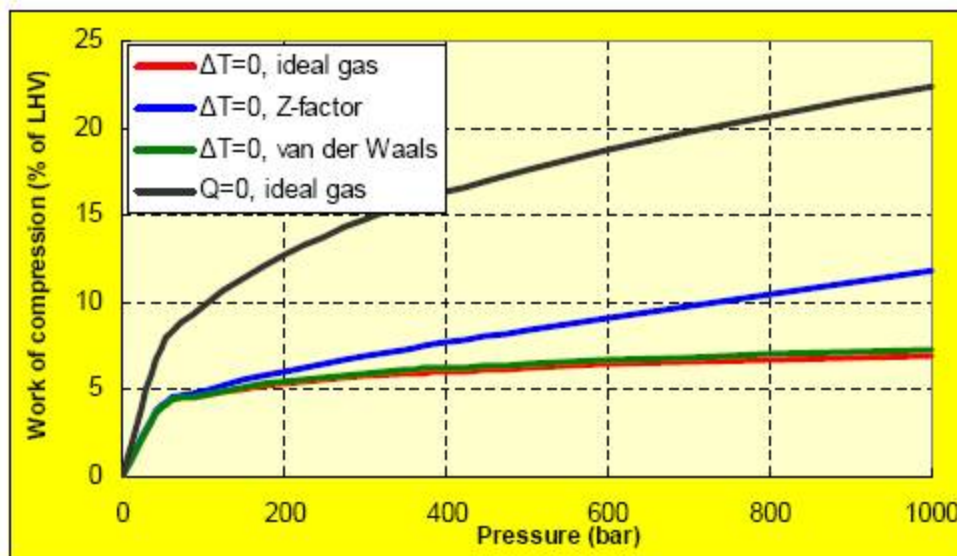


Abb. 26: Verdichtungsarbeit

Die wirkliche Verdichtung lässt sich anhand einer polytropen Zustandsänderung beschreiben:

$$W_{\text{polytropic}} = \frac{n}{n-1} RT_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]$$

Das Verhältnis zur idealen Verdichtungsarbeit wird als polytrophe Effizienz bezeichnet

$$\eta_p = \frac{W_{\Delta S=0, \text{ideal}}}{W_{\text{polytropic}}}$$

Daraus lässt sich der Polytropenexponent n folgenderweise bestimmen:

$$n = \frac{\eta_p \gamma}{1 + \eta_p \gamma - \gamma}$$

Die anfallende Wärme sollte im idealen Fall unmittelbar abgeführt werden. Dies ist praktisch kaum möglich. In technischen Lösungen wird eine mehrstufige Verdichtung mit Zwischenkühlungen realisiert. Eine dreistufige Verdichtung ist oftmals optimal bezüglich technischem Aufwand und Effizienz.

Verdichter

Aufgrund der geringen molekularen Masse sind jedoch konventionelle Verdichter nicht geeignet. Daher wurden spezielle Wasserstoffverdichter entwickelt.

Für sehr große Volumenströme ($>50000 \text{ Nm}^3/\text{h}$) wie sie für die chemische Industrie (Ammoniaksynthese) benötigt werden stellen radiale Turbo-Hochdruckkompressoren die Standard dar. Aufgrund der beschränkten Druckverhältnisse werden mehrstufige Verdichter eingesetzt.

Für kleinere Volumenströme werden Kolbenpumpen eingesetzt. In Abhängigkeit von den Reinheitsanforderungen an Wasserstoff werden 3 Typen unterschieden:

1. Ölgeschmierte Kolbenverdichter für Anwendungen bei denen Kohlenwasserstoffe aufhydriert werden sollen
2. Wassergeschmierte Kolbenverdichter wenn selbst geringste Ölanteile nicht tolerierbar sind
3. Ungeschmierte Kolbenverdichter für Anwendungen mit hochreinem Wasserstoff. Kolbenringe aus PTFE (polytetrafluoroethylene) können verwendet werden. Das Verlustgas wird wieder zurückgeführt.

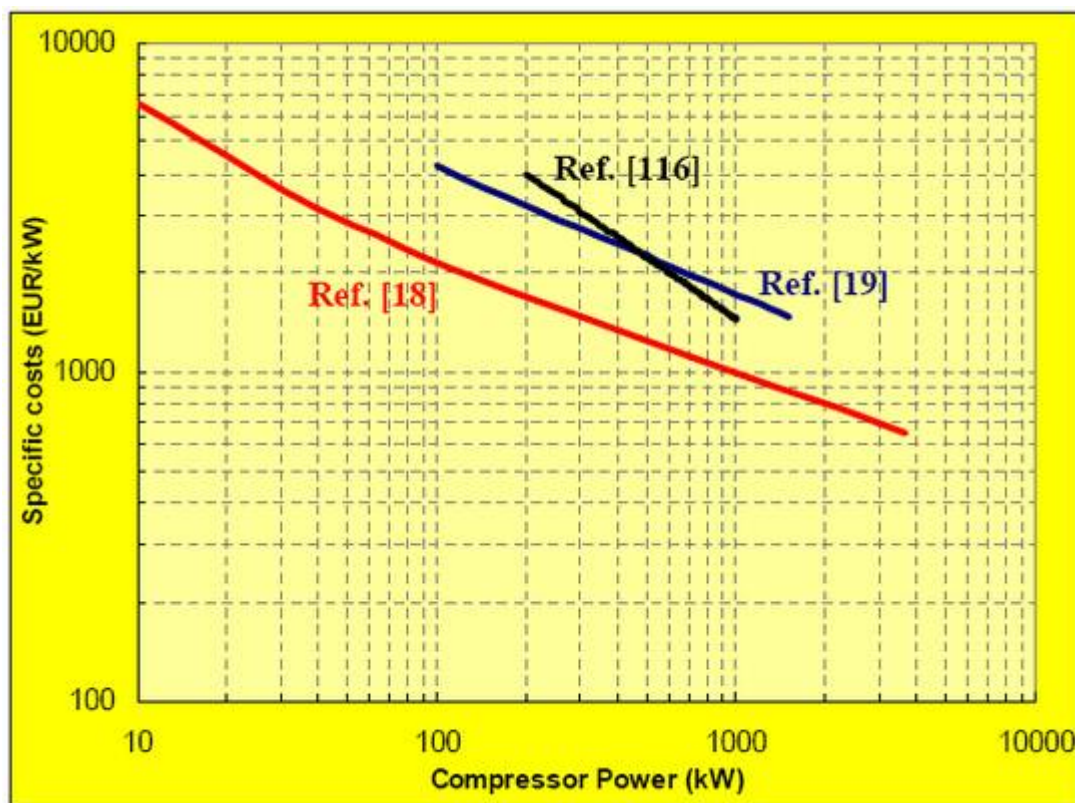


Abb. 27: Kosten für Kompressoren nach [18][19] und [24]

Kleinere Volumenströme können auch in Schraubenverdichtern verdichtet werden. Diese werden üblicherweise in Verflüssigungsanlagen verwendet.

Eine eher untypische Art der Verdichtung erfolgt über die Verdichtung der flüssigen Phase und einer anschließenden Verdampfung. Diese Variante wird auch in einigen Verbrennungsmaschinen verwendet. Die erzielbaren Drücke liegen bei circa 10 MPa.

Druckbehälter

Das Speichern von verdichtetem Wasserstoffgas ist gegenwärtig die einfachste, weitest verbreitet und effizienteste Speichertechnologie. Die Druckbehälter sind meistens in zylindrischer Form aus hochfesten Materialien gefertigt. Die Auslegung folgt klassischen Ingenieursprinzipien und ist insbesondere bei Verwendung konventioneller Materialien nicht bezüglich ihres Gewichts optimiert.



Abb. 28: Große Druckgas-Tanks für Industriekunden, 5-7 MPa, stationär (Foto: Linde AG)

Anders als für stationäre Anwendungen müssen die Druckbehälter für Transportzwecke wie z. B. die automobile Anwendung gewichtsoptimiert werden. Je nach Bauweise unterteilt man diese in die folgenden Typklassen (siehe auch [www.eihp.org]):

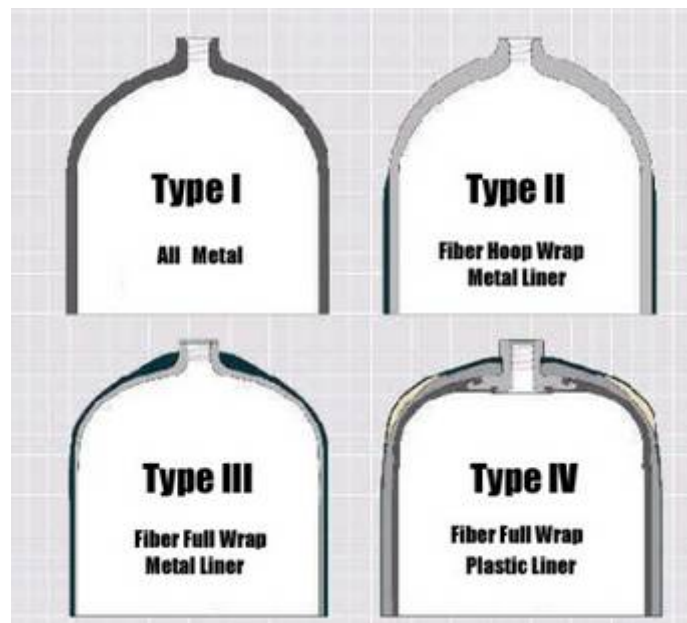


Abb. 29: Behältertypen

Type I: vollständig aus Metall;

Type II: Lasttragender metallischer Liner umwickelt mit GFK/CFK Material

Type III: metallischer Liner als Diffusionsbarriere und lasttragende CFK Außenschicht

Type IV: ausschließlich aus Kunststoff (Liner) und CFK gefertigter Behälter

Die laufenden Forschungs- und Entwicklungsarbeiten beschäftigen sich dabei mit dem zuverlässigen Design und der sicherheitstechnischen Prüfung vor allem von Type III und IV – Behältern. Teilweise wird auch untersucht inwieweit diese neuen Materialien für Freiform-Druckbehälter eingesetzt werden können.

Hersteller solcher Druckbehälter, die ihr Know-how vor allem im Bereich von Druckgasbehälter sammeln, sind: Dynetek GmbH, COMAT (Deutschland), Composites Aquitaine, CEA, Ullit (Frankreich), Faber (Italien), Quantum (USA).

Für die Anwendungen in Automobilen sind bisher Auslegungsdrücke von 35 MPa mit ca. 10-20% zusätzlicher Reserve für die Betankungen üblich. Die Betankung selber wird in ca. 3 min durchgeführt und erzeugt im Gas und Druckbehältermaterial zeitliche und örtliche Temperaturgradienten. Bei der Betankung der 70 MPa Druckbehälter muss das Gas vorgekühlt werden und mit einem ca. 80 MPa Beladungsdruck Tankstellenseitig gearbeitet werden, ansonsten erreicht man diesen Druck im Tank durch die sich anschließende Abkühlung nicht.



Abb. 30: Dynetek CGH2 Speicher für die MAN Busse am Münchener Flughafen. 15 Einzelbehälter, max. Betriebsdruck 25 MPa, Gesamtgewicht 960 kg, 2,58 m³

Flüssigwasserstoff LH₂

Der Siedepunkt von Wasserstoff ist 20.39 K bei 101.3 kPa für ortho-H₂ und 20.26 K für para-H₂. Wie andere Gase, z. B. Stickstoff, wird auch Wasserstoff zum vereinfachten Transport oder zur effizienteren Speicherung verflüssigt. Im Vergleich mit dem verdichteten Wasserstoff hat LH₂ eine erheblich höhere volumetrische Speicherdichte (siehe Abb. 25). Neben der Speicherung selbst sind Raketenantriebe und wissenschaftliche Experimente wie Blasenkammern etc. direkte Anwendungen von Flüssigwasserstoff.

Verflüssigung

Die Verflüssigung erreicht man durch Abkühlen unter die Siedetemperatur. Hierzu gibt es unterschiedliche Verfahren. Abkühlung durch noch kältere Medien (Flüssig-Helium) in

Wärmetauschern, durch den magnetokalorischen Effekt oder durch Drosselung nach einem Verdichtersschritt (Joule-Thomson-Effekt).

Da Wasserstoff bei Normalbedingungen einen negativen Joule-Thomson-Effekt hat muss er zuerst unter die Inversionstemperatur (ca. 203 K) mittels einem anderen Kühlmedium, zumeist Flüssig-Stickstoff) heruntergekühlt werden. Die übliche Starttemperatur für eine Entspannung liegt bei 77 K, dem Siedepunkt von Stickstoff bei 0.1 MPa. In diesem Bereich haben die Isenthalpen im T-s-Diagramm eine steile Steigung, was bedeutet, dass die Entspannung große Abkühlung zur Folge hat.

Der magnetokalorische Effekt beruht darauf, dass wenn man ein äußeres Magnetfeld auf einen magnetischen Werkstoff anwendet, dass dieser seine magnetischen Eigenschaften ändern kann, was sich in einer Temperaturänderung äußern kann. So kann eine Entmagnetisierung in der Nähe der Curie-Temperatur, die Temperatur bei der sich der Ferromagnetismus in Paramagnetismus wandelt, zu einer Temperaturabnahme führen. Die Temperaturabnahme ist ca. 1K je T.

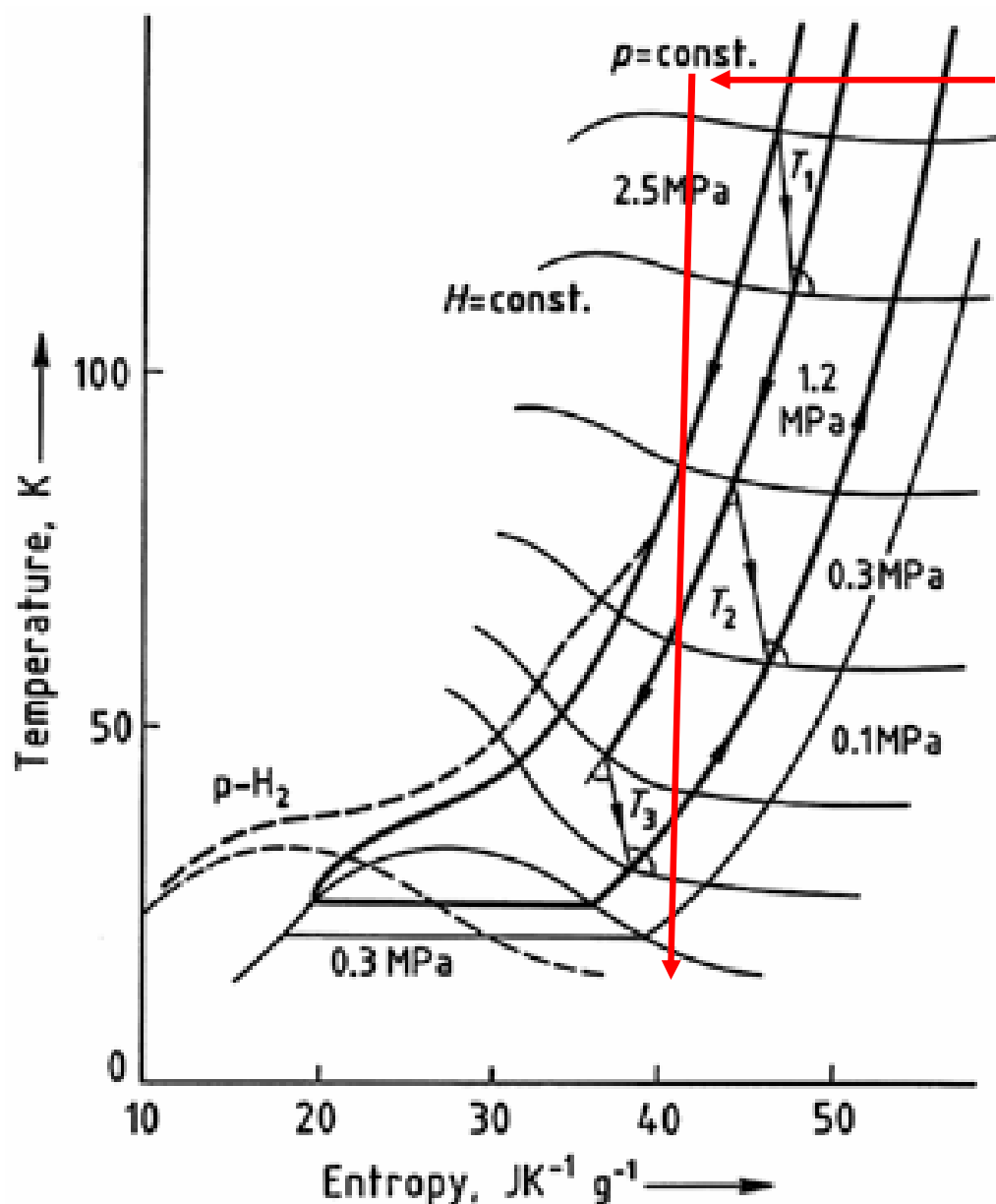


Abb. 31: Idealer Verflüssigungsprozess im s-T-Diagramm

Als Basis für die Bewertung real implementierter Technologie soll hier der folgende Ideale Verflüssigungsprozess betrachtet werden:

Nach einer

- 1) isothermen Verdichtung soll das Gas
- 2) isentrop entspannt werden.

Die hierfür notwendige Energie ist ungefähr 11,8 MJ/kg und schließt neben dem Entziehen der Wärme auch den o-p-Transformierung mit ein. Dieser Wert hängt von der Starttemperatur und initialen und finalen o-p-Konversionsanteil ab. Der ideale Aufwand ist damit ca. 15 Mal größer als der zur Verflüssigung von Stickstoff.

Die in Wirklichkeit auftretenden Verluste sind im Sankey-Diagramm Abb. 32 wiedergegeben.

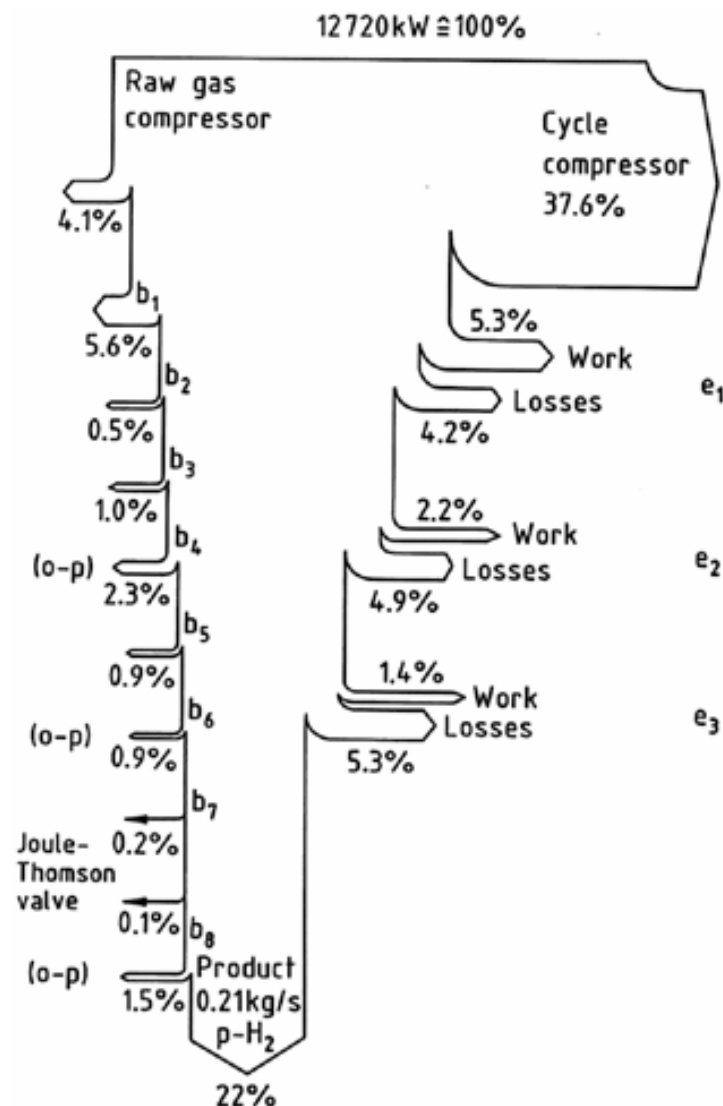


Abb. 32: Sankey-Disagramm

Bei einer Verwendung von Turbinen mit einem Wirkungsgrad von $\eta=0,8$ wird ein Gesamtwirkungsgrad von 0,21 erreicht. Dies entspricht dann einem Energieaufwand von 56 MJ/kg (98% p-H₂).

In Großanlagen kann der Wirkungsgrad durch folgende Maßnahmen erhöht werden:

1. Verwendung von LN₂ zur Vorkühlung,
2. hocheffiziente Verdichter und Turbinen,
3. verbesserte Wärmeisolierung
4. effizientere Wärmetauscher und Reaktoren.

Durch kontinuierliche Entnahme von verdampfenden flüssigen Wasserstoff bei Drücken von 7 kPa, anschließender Verdichtung, Zwischenkühlung und Entspannung in den Speicher lässt sich eine Mischung von Fest- und Flüssig-Wasserstoff („slushy hydrogen“) herstellen, der ausschließlich für Raketentriebwerke eingesetzt wird.

Verflüssigungsanlagen

Gegenwärtig gibt es nur einige wenige Wasserstoff-Verflüssigungsanlagen auf der Welt. Die größte mit ca. 60 t/d Kapazität wird in den USA betrieben. Sie dient vor allem dazu, Treibstoff für Raketentriebwerke, für Raumfahrtanwendungen im allgemeinen, herzustellen.

Einige kleinere Anlagen werden in Europa (z.B. Holland, Südfrankreich, Ingolstadt oder zukünftig Leuna – Linde) betrieben. Sie dienen ebenfalls zur Versorgung von Industriekunden mit Wasserstoff generell, zur Herstellung von Raketentreibstoffen für Raumfahrtanwendungen und zur Grundlagenforschung. Die größte Anlage in Europa hat eine Produktionsrate von 5 t/d.

Grosse Anlagen nutzen den Linde-Hampson-Prozess, bei dem in den vorgeschalteten Stufen der vorverdichtete Wasserstoff in Turbinen entspannt wird. Dies ist jedoch nur mit einem gewissen Abstand zum Zwei-Phasen-Gebiet, d.h. > 25 K, möglich. Kleinere Einheiten nutzen den Linde-Prozess üblicherweise mit einer LN₂ Vorkühlung generell bei geringerem Druck-Niveau.

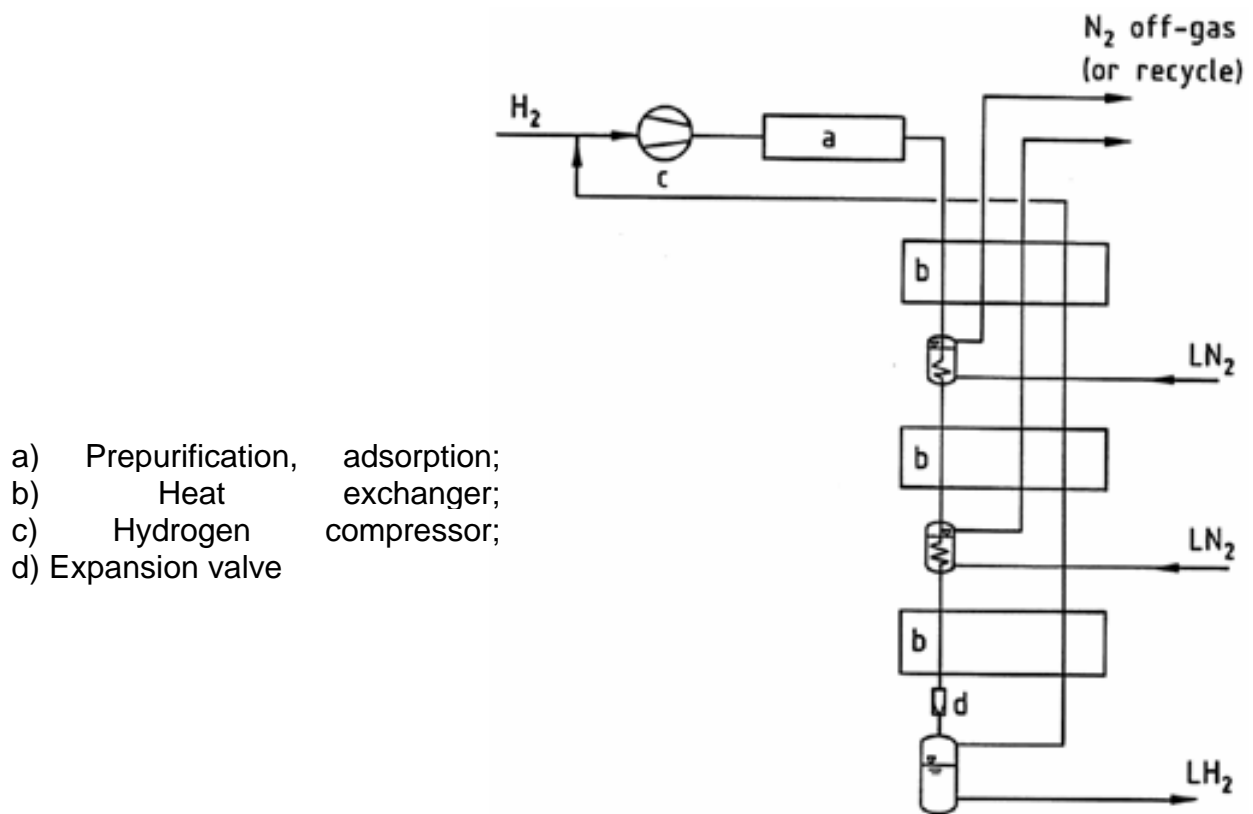


Abb. 33: Linde-Sankey-Prozess

Wird der LH₂ unmittelbar „verbraucht“ kann man auf die o-p-Konversion verzichten. Allen Verflüssigungsanlagen ist jedoch gemein, dass sie eine vorgeschaltete Reinigungsstufe brauchen. Die sonst bei der Abkühlung gefrierenden Verunreinigungen würden Rohrleitungen blockieren. Die üblichen Reinheiten von >99.5% nach einer Elektrolyse oder ~ 99.99% nach einer PSA-Stufe eines Reformers (SMR) werden durch folgende Schritte weiter angehoben:

- Adiabate katalytische Entfernung von Sauerstoff bei Umgebungstemperatur mittels Rekombinatoren (nach Elektrolyse);
- Adsorptionstrocknung (nach Elektrolyse);
- Zusätzliche Adsorptionsreinigung zur Entfernung von Stickstoff, Methan, Argon, Kohlenmonoxid bei LN₂-Temperatur

Die bei der o-p-Konversion freiwerdende Energie ($\Delta H=1,45$ kJ/mol) muss ebenfalls abgeführt werden. Die Umwandlung wird mittels Katalysatoren aus Eisenoxid angeordnet in den letzten Wärmetauscherstufen gefördert.

- a) Adsorptive and catalytic precleaning;
 b1 – b8) Heat exchangers;
 c) Adsorbers at LN₂ temperatures;
 d) o-p conversion reactor;
 e1 – e3) Expansion turbines;
 f1 – f2) Expansion valves;
 g1) Compressor;
 g2) Recycle compressor for H₂ coolant cycle

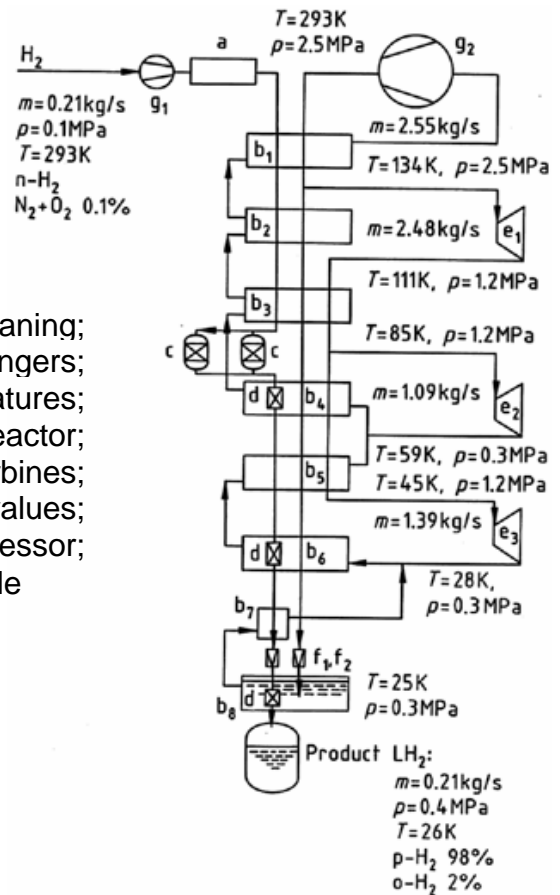


Abb. 34: Linde-Prozess

Kryospeicher

Man unterscheidet LH₂-Speicher für stationären und für Transport-Anwendungen, insbesondere für den Einsatz in einem Automobil.

Abb. 35: 3800 m³ LH₂ Speicher am Kennedy Space Flight Center in Florida (Photo NASA)

Ein typischer Aufbau eines LH₂-Speichers wie er für die gegenwärtige BMW 750h Fahrzeuge verwendet wird ist in Abb. 36 wiedergegeben.

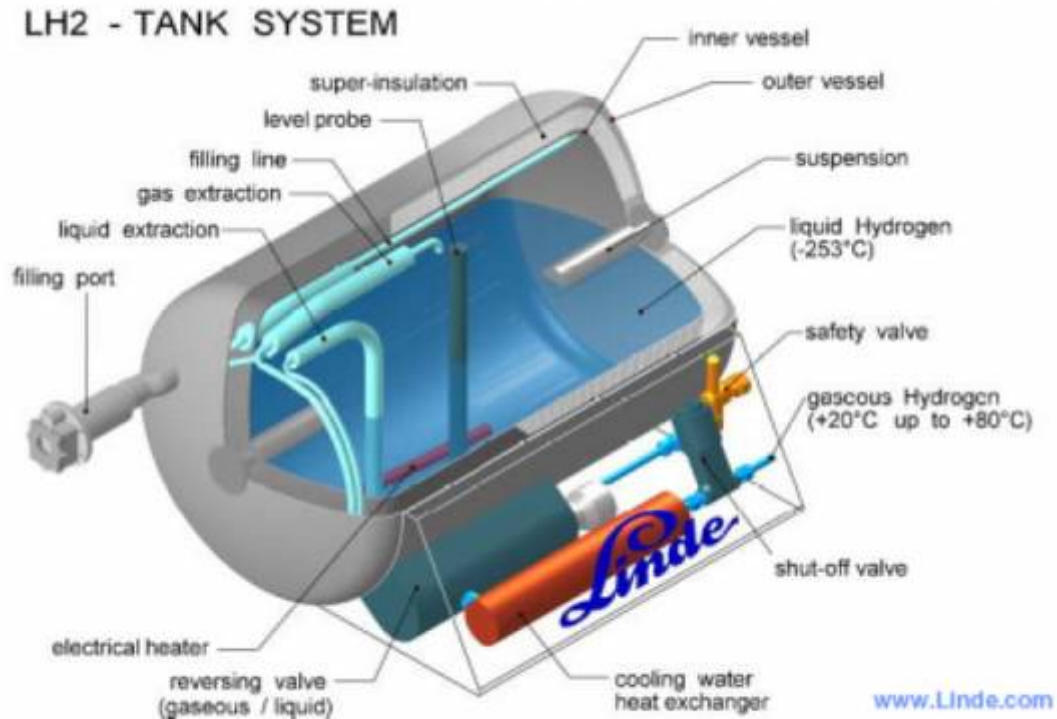


Abb. 36: Schematische Darstellung eines kleinen LH2 Tanks, 180l (Photo: Linde)

Das Tankgefäß wird auch oft als Kryostat bezeichnet. Der Behälter besteht aus einer doppelwandigen Außenhülle aus Edelstahl. Zwischen diesem äußeren und inneren Behälter befindet sich eine Superisolation. Zusätzlich wird dieser Zwischenbereich vakuumiert. Dieser Aufbau minimiert die thermischen Verluste, so dass typisch bei der in Abb. 36 wiedergegebenen Struktur mit ca. 180 Liter Innenvolumen 1 W Leistungseintrag zu ca. 1,5% Verlust pro Tag via „boil-off“ (dem verdampften und über ein Druckentlastungsventil abgeblasenen Wasserstoff) führen. Das bedeutet, dass die 7kg innerhalb 2 Monate verloren wären, würde das Fahrzeug nicht benutzt.

Das Boil-off-Management versucht diese Verluste zu minimieren oder den verdampfenden Wasserstoff sicher zu entfernen, anderweitig zu speichern oder zu nutzen:

- „Kalte Verbrennung“ mit katalytischen Rekombinatoren
- Speichern des Boil-offs in Metallhydrid-Speichern
- Rück-Verflüssigung
- Direkte energetische Nutzung in Brennstoffzelle.

Generell stellen die sehr niedrigen Temperaturen hohe Ansprüche an das Design aller weiteren Komponenten, wie zum Beispiel Zuleitungen, Messtechnik, Ventile und Entnahmeleitungen. Die Kupplung für die automobiler Betankung unterliegt ggw. Standardisierungsbestrebungen. Linde ist hier eine der treibenden Kräfte.

Festkörperspeicher

(Siehe www.storhy.net/train-in/PDF-TI/19_STORHY_Train-IN_Session_3_1_MFichtner.pdf)

Bei der Speicherung an bzw. in Festkörpern unterscheidet man Physisorption und Chemisorption. Bei der Physisorption werden Wasserstoffmoleküle mittels der weit reichenden Van-der-Waalskräfte an der Oberfläche adsorbiert, gebunden.

Die Chemisorption geschieht in 3 Schritte:

- 1) Adsorption der Moleküle
- 2) Dissoziation der Moleküle
- 3) Einbettung der Atome in das Gitter

Neben der hohen volumetrischen Speicherdichte bieten Festkörperspeicher Sicherheitsvorteile insbesondere aufgrund der geringen Drücke und mäßigen Temperaturen die zum Betrieb benötigt werden.

Metallhydride (MH)

Metallhydride basieren auf metallischen Verbindungen, die mittels Chemisorption Wasserstoff wie ein Schwamm aufnehmen können. Durch eine chemische Festkörperreaktion wird Wasserstoff unter Druck und Freisetzung von Wärme gespeichert.

Entgegengesetzt muss zur Freisetzung von H₂ wiederum Wärme hinzugeführt werden und/oder der Druck herabgesetzt werden. Dieser Belade- und Entladevorgang kann vielfach wiederholt werden, ohne dass wesentlich Speicherkapazität verloren geht.

Die Materialauswahl bzw. die Vorverarbeitung muss so optimiert werden, dass einerseits das Gewicht des Speichers gering bleibt, andererseits die Thermodynamik, Temperaturen, Drücke und Be- und Entladekinetik praktischen Aspekten genügt.

Zwischengitter-Hydride bieten eine gravimetrische Speicherdichte von 1,8wt% bei 60-70°C oder bis 3wt% für quasi-kristalline Zr-Ti-Ni Legierungen, die jedoch nur eingeschränkt reversibel bezüglich der Speicherfähigkeit sind. Magnesiumverbindungen erreichen im Labormaßstab bis zu 5-6wt% bei 260-280°C und 0,1 MPa, wobei ihre Kinetik für kosteneffiziente Anwendungen verbessert werden muss.

Komplexe Leichtmetallhydride, wie Alanate oder Boranate absorbieren bis zu 5 bis 8wt% bei 180°C und 0,1 MPa, aber ihre Freisetzungsrates ist noch sehr langsam. Hier können Ti oder Zr als Katalysatoren eingesetzt werden. Damit sind diese Materialien viel versprechende Kandidaten für automobile Tanksysteme für die die Automobilindustrie System-Speicherdichten von 7wt% fordert.

In der Task 17 der International Energy Agency IEA [www.ieahia.org] wurde eine Datenbank an Metallhydriden mit mehr als 2400 Verbindungen angelegt. Eine Folgerung der Arbeitsgruppe ist, dass für reversible Speicher bei niedriger bis mittlerer Temperatur Verbindungen der leichten Metalle Na, Li und Al die besten Kandidaten für Festkörperspeicher sind. Entwicklungsarbeiten sind bezüglich Zyklierstabilität, Katalysatoren, thermisches Management etc. notwendig.

Speicherart	kg H₂/100 kg	kg H₂/100 l
Druckspeicher		
Stahlflasche	1,2	1,5
Untertagespeicher	--	1,0
Flüssigspeicherung		
Flüssig-H₂-Behälter	10,6	6,5
Hydridspeicherung		
TiFe-Hydrid	1,2	5,2
Mg-Hydrid	4,8	5,3

Typ	Metallhydrid	Beladedruck	kg H₂/100 kg Hydrid
Tieftemp. (40-80°C)	TiFeH₂	10-50 bar	1,2
Mitteltemp. (≥ 100°C)	TiZrCrMnH_x	≤ 1-5 bar	1,5
Hochtemp. (≥ 300°C)	MgH₂	ca. 1 bar	4,8

Transport

Man unterscheidet diskreten Transport in den zuvor beschriebenen Speichergefäßen und kontinuierlichen, leitungsgebundenen Transport von Wasserstoff in Pipelines.

Diskreter Transport

Diskret wird Wasserstoff in den zuvor beschriebenen Druck- oder Kryogefäßen transportiert. Aufgrund der geringen volumetrischen Speicherdichten ist ein Transport von CGH₂ sehr teuer.

Gasversorger bevorzugen daher aus wirtschaftlichen Gründen den Transport in flüssiger Phase. Ausgestattet mit Vakuumsuperisoliertgefäßen transportieren LKWs heute bei weniger als 40 Tonnen Gesamtgewicht fast dreieinhalb Tonnen Wasserstoff – das ist etwa zehn Mal mehr als die herkömmlichen, noch schwereren Trailer für unter Druck gespeicherten Wasserstoff.



Abb. 37: LH2-Tankwagen

Im Rahmen des NASA- Programms sind bereits kleine Tankschiffe und Tankwagen mit LH2 Tanks unterwegs. Bei der Konstruktion hat man die LNG- Tanks (LNG = flüssiges Erdgas) als Grundlage genommen. LH2 Tankschiffe haben einen doppelwandigen Schiffsboden und große Kugeltanks. Da LH2 bei gleichem Energieinhalt 2,5mal mehr Volumen als LNG einnimmt, braucht es entsprechend größere Tanks. Probleme sind die Verdampfungsverluste und Verluste beim Umfüllen (bis zu 10%)

	L'Air Liquide	L'Air Liquide	EQHHPP Phase II
Isolationstyp	Vacuum Multi-Layer Super Insulation	Perlite Vacuum Insulation	Vacuum Multi-Layer Super Insulation
Masse / kg voll	93.000	130.000	796.900
leer	70.000	121.000	581.900
Volumen (geom.) / m ³	360,0	300,0	3.621,0

Füllrate / %	90	90	85
Autonomie / d	60	30	> 30
Max. Arbeitsdruck / MPa	0,3	0,3	0,5
Abdampftrate / % / d]	0,3	0,5	0,075

Tabelle 4: Großcontainer für maritimen Flüssigwasserstoff

Im Rahmen der Phase III.0-4 des EQHHPP wurde ein containerbasiertes Transportkonzept mit Multi-Layer-Vacuum-Superisolation entwickelt. Dieses sieht zunächst 40 Fuß-Container in einer Erprobungsphase und später 80 Fuß Container (70-110 m³) vor. Diese Container sind für den Transport auf Niederflurwagen europäischer, nordamerikanischer und japanischer Eisenbahnlinien ausgelegt. Die Autonomie (kein Produktverlust durch Abblasen von Wasserstoff in die Atmosphäre) des Containersystems ist bei einer Füllrate von 90% Flüssigprodukt auf 30 Tage ausgelegt. Der Schiffstransport kann in begrenzter Stückzahl an Deck auf konventionellen Containerlinienschiffen erfolgen. Langfristig werden bei größeren Transportvolumina speziell für den Transport der neuen Container ausgelegte Schiffe erforderlich. Mit diesem Konzept sollen die mit heutigen Transportcontainern erzielbaren Transportkosten auf etwa die Hälfte reduziert werden.



Abb. 38: LH2 Tanker

Leitungsgebundener Transport - Pipelines

Der Transport von Wasserstoff in speziellen Hochdruckleitungen über moderate Entfernungen bis zu einigen hundert Kilometern ist ein seit mehr als 50 Jahren erprobtes Verfahren. So hat die seit 1938 betriebene Pipeline der Chemischen Werke Hüls im Ruhrgebiet eine Länge von 215 km, Durchmesser von 168-273 mm, wird bei einem Druck von 2,5 MPa betrieben und hatte nie irgendwelche Unfälle. Linde betreibt das frühere Leuna-Leitungssystem mit einem Druck von 2 MPa und einer Länge von 50 km. Von Air Liquide wird in Belgien und Frankreich seit 1966 ein Pipelinesystem mit verschiedenen Durchmessern bei Drücken von 6,5-10 MPa und einer Länge von 290 km betrieben. In Rotterdam gibt es ebenfalls ein H₂-Pipelinesystem von fast 50 km Länge. In den USA existieren mehrere H₂-Pipelinesysteme. Von Air Products in Houston, Texas, wird seit 1969 ein System mit einer Länge von 232 km, Durchmessern von 114-220 mm und Drücken bis zu 5,8 MPa betrieben. Eine 96 km lange H₂-Pipeline wird in New Orleans, Louisiana, betrieben. In der kanadischen Provinz Alberta existiert eine 22 km langes H₂-

Pipeline, die den ersten Schritt eines größeren Pipelinesystem zur Verbindung mehrerer H₂-Produzenten und -Verbraucher darstellt. Alle diese Wasserstofffernleitungssysteme werden bei Umgebungstemperatur und trockenem Gaszustand bisher sicher betrieben. Aus diesen Erfahrungen kann nicht automatisch auf künftige Hochdruckfernleitungen für Wasserstoff geschlossen werden.



Abb. 39: Deutsches Erdgasnetz

Untersuchungen in Japan und die ersten Ergebnisse des EU Projekts NATURALHY [www.naturalhy.net] haben gezeigt, dass für den Transport von gasförmigem Wasserstoff bedingt auch das bestehende Erdgaspipeline-Netzwerk verwendet werden kann. Da Wasserstoff hoch diffusiv ist und gewisse Metalle versprödet, können in bestimmten Leitungsabschnitten nur Mischungen aus Erdgas und Wasserstoff transportiert werden. Insbesondere die älteren Leitungen genügen den etwas höheren Ansprüchen noch nicht. Da diese aber in absehbarer Zeit ersetzt werden müssen, kann man mit einer geringen Mehrinvestition das Erdgasnetz durchgängig wasserstofftauglich machen.

Die geringe Dichte von Wasserstoff macht einen relativ hohen Volumenstrom erforderlich, der in einem im Vergleich zu Erdgas hohem Aufwand für die Verdichtung resultiert. Die Verluste summieren sich auf etwa 10% auf eine Leitungslänge von 1000 km.

Im Kennedy- Raumfahrt- Zentrum sind bereits Rohrleitungen für LH₂ im Gebrauch, wenn jedoch nur bis zu einigen 100m Länge. Rohrleitungen für LH₂ wären aufgrund der aufwendigen Isolierung höchstens bis 50km geeignet.



Abb. 40: Wasserstoff-Pipeline

Vergleich der Speicher und Transportmöglichkeiten

Druckspeicher sind „state-of-the-art“, verfügbar und günstig. Natürlich verdienen hohe Drücke sicherheitstechnisch besondere Aufmerksamkeit. Jedoch lässt sich hier noch aus der Erfahrung mit Druckgas lernen. Die Infrastruktur ist genormt verfügbar.

LH2 hat eine höhere volumetrische Speicherdichte als CGH2. Das Handling von kryogenen Flüssigkeiten im privaten Bereich entbehrt jedoch jeglicher Erfahrung und birgt durchaus eigene Gefahrenpotentiale. Moderne Materialien lassen jedoch einfache Integration in z.B. Fahrzeuge erwarten. Das Behältnis braucht lediglich geringe Überdrücke gegenüber der Atmosphäre.

Für die Verflüssigung von Wasserstoff muss zwar etwa 30 Prozent seines Energieinhalts aufgebracht werden – das sind 15 Prozentpunkte mehr als für die Speicherung unter Druck bei ca. 350 bar. Betrachtet man allerdings den gesamten Energieaufwand für die Speicherung und den Transport des Gases, so ist Flüssigwasserstoff fast immer die bessere Lösung: Was die Verflüssigung an Energie mehr kostet, spart der Transport schnell wieder ein.

Festkörperspeicher sind perspektivisch die attraktivste Speichervariante, sind gegenwärtig jedoch noch zu schwer, insbesondere für die automobile Anwendung und erfordern ein aufwändiges thermisches Management.

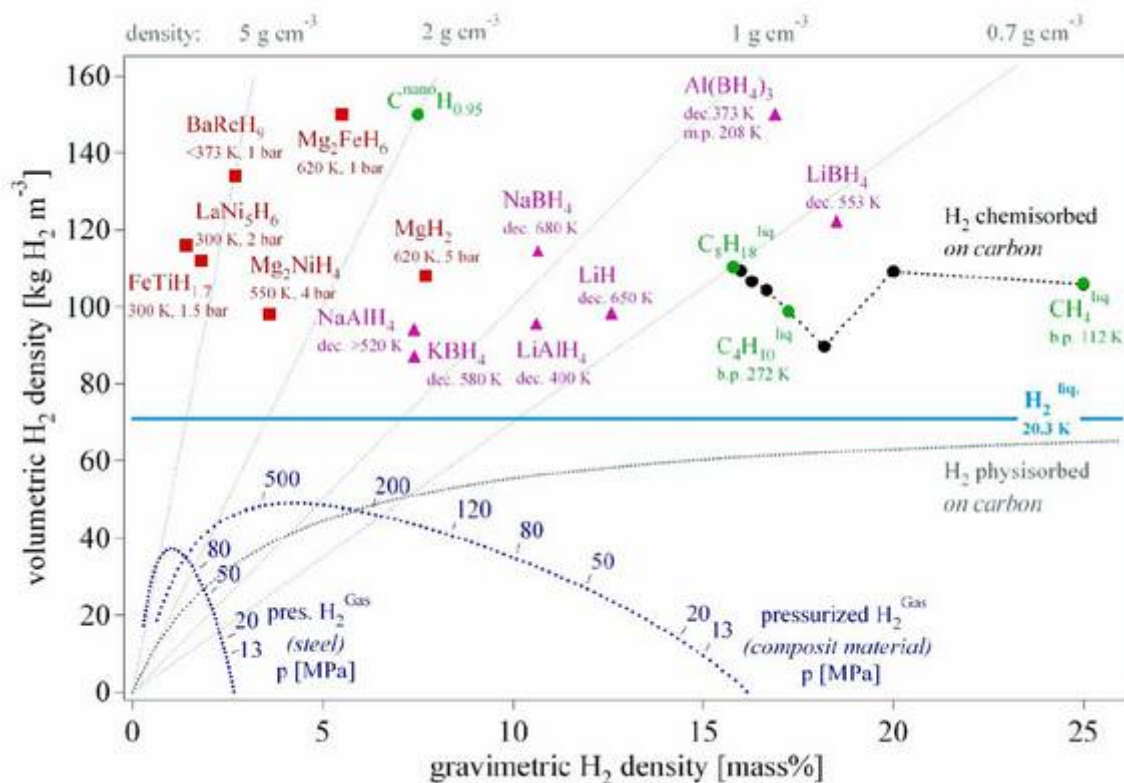


Abb. 41: Volumetrische / gravimetrische Wasserstoffspeicherdichte in verschiedenen Speichertypen

Energetische Nutzung (3)

Brennstoffzelle

Siehe [31]

Einleitung

Systeme zur Steigerung der Energieeffizienz haben neben der Substitution von Umwelt belastenden durch Umwelt schonende Energiequellen oberste Priorität. Hier eröffnet sich bei der Stromerzeugung durch die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie über Brennstoffzellen aufgrund potentiell hoher Wirkungsgrade und schadstoffarmer Direktkonversion ein weites Einsatzgebiet.

Ein wesentlicher Unterschied der Brennstoffzelle gegenüber herkömmlicher galvanischer Elemente liegt in der Zufuhr der Reaktanten von außen, so dass im Gegensatz zu Batterien und Akkumulatoren wesentlich größere elektrische Leistungsbereiche erschlossen werden können. Gegenüber der Erzeugung von Elektrizität aus der Kopplung von Wärmekraftmaschinen und Stromgeneratoren unterliegen Brennstoffzellen nicht der Beschränkung des Carnot-Wirkungsgrades. Dadurch entfällt der Zwang zu hohen Betriebstemperaturen.

Um 1950 wurde in England und dann in Deutschland und den USA damit begonnen, die Grundlagen der Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle systematisch zu untersuchen. In den 60er und 70er Jahren kamen Brennstoffzellen zunächst als Energiewandler in der Raumfahrt und in U-Booten zum Einsatz. Das eingesetzte Brennstoffzellensystem mit einem alkalischen Elektrolyten wurde mit reinem Wasser- und Sauerstoff betrieben. Es wurden funktionsfähige Systeme bis zu einer elektrischen Leistung von 100kW gebaut. Seit dem ersten Einsatz bei den Gemini-Projekten im Jahre 1963 haben Alkalische Brennstoffzellen (AFC) viele tausend Betriebsstunden im Weltraum geleistet und dabei aus Wasserstoff und Sauerstoff mit einem Wirkungsgrad von ca. 60% Strom erzeugt. Bereits 1985 lieferte Siemens für den elektrischen Antrieb eines Transporters eine AFC mit 17,5kW und für ein U-Boot eine Anlage mit 100kW. Weiterentwickelte Systeme dieses Typs wurden schließlich auch in Elektrofahrzeugen Anfang der 70er Jahre eingesetzt.

Mitte der 70er Jahre löste die phosphorsaure Brennstoffzelle die alkalischen Systeme ab. Die phosphorsauren Brennstoffzellen eigneten sich vor allem für stationäre Kraftwerksanwendungen für die Spitzenlasterzeugung in Ballungszentren. Parallel wurde die Entwicklung von Reformern zum Einsatz von Kohlenwasserstoffen vorangetrieben. Ein Trend hin zur Entwicklung von Kraftweckseinheiten von 100 kW bis zu 2 MW war insbesondere in Japan zu verzeichnen.

In den 80er Jahren wurde die Entwicklung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen vorangetrieben, da man sich von diesen höhere Wirkungsgrade versprach. Dazu gehören einmal die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) und zum andern die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC).

Mit neu entwickelten Membranen in den 80er Jahren und verbesserten Katalysatoren gewann die Membran-Brennstoffzelle in den 90er Jahren wieder an Interesse. Die Polymer-Membran gibt niedrige Betriebstemperaturen vor.



Abb. 42: Stationäre Brennstoffzelle

Marktnischen mit geringerer Relevanz für den Energiemarkt aber trotzdem interessantem wirtschaftlichem Potential können mit Kleinst-Brennstoffzellen adressiert werden. In tragbaren Geräten, z. B. Handys, Fotos, Laptops, etc., ist die höhere Speicherkapazität gegenüber Batterien von Bedeutung.

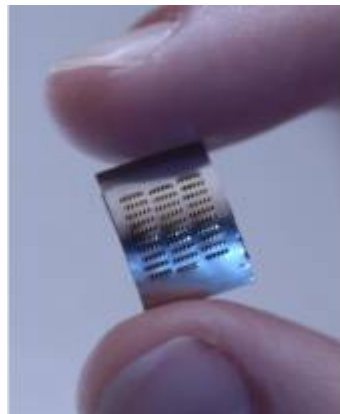


Abb. 43: Mikro-Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (Quelle Fraunhofer IZM)

Der Einsatz der Brennstoffzelle reicht also von stationären Anwendungen in der Kraftwerkstechnik und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung über den Einsatz im Traktionsbereich bis hin zum Batterieersatz. Die Technologie der Brennstoffzelle wird international mit hohem Aufwand vorangetrieben, wobei der geplante Einsatz von Brennstoffzellen für mobile Anwendungen zurzeit sicher im Zentrum der Entwicklungsanstrengungen steht. Hier ist insbesondere die Polymer-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) zu nennen, die die Basis für eine neuartige Technologie zur Verwirklichung emissionsarmer und effizienter Fahrzeugantriebe darstellt. So werden von den Automobilkonzernen zurzeit Aufwendungen für Forschung und Entwicklung im Umfang von mehreren Milliarden Euro getätigt (deutsches NIP, europäische JTI, etc.). Für die mobile Anwendung muss der Preis für die Systeme wieder reduziert werden.

Im Bereich stationärer Brennstoffzellensysteme werden weltweit große Anstrengungen unternommen, insbesondere um die Lebensdauer der Stacks zu verlängern. Als Hauptanwendungsgebiet wird hier die dezentrale Stromerzeugung auf Erdgasbasis betrachtet. Auf Grund der beachtlichen Entwicklungsfortschritte in den letzten Jahren ist zu erwarten, dass Brennstoffzellen bei stationärem Einsatz bald in die Nähe der Wirtschaftlichkeit kommen werden oder diese bei besonderen Bedingungen bereits erreicht haben. Bei den Anlagengrößen gibt es neben der reinen zentralen oder dezentralen Stromerzeugung im Wesentlichen zwei Entwicklungslinien, das Blockheizkraftwerk mit einer elektrischen Leistung von 200kW bis in die MW Klasse zur Wärme-Kraft-Kopplung und das Kleinsystem mit einer elektrischen Leistung von 1 bis 5 kW zur Einzelstromerzeugung von Wohnhäusern. Bei den großen Anlagen wurden einige Jahre die Phosphor-Säuren-Brennstoffzellen (PAFC) und nach erheblichen Entwicklungsfortschritten nunmehr auch die Molten-Carbonate-Fuel-Cell (MCFC) so wie die Solid-Oxide-Fuel-Cell (SOFC) eingesetzt.

Die bereits zitierten Brennstoffzellen zum Batterieersatz vor allem im Bereich der Telekommunikation haben Leistungen von 1 bis 500W. Kleinere Leistungen werden als z. B. als Energieversorgung für Handys bei 10W betrachtet. Hier ist dies wieder der Einsatzbereich für die PEFC.

Der angesprochenen Einsatzbereiche unterscheiden sich sowohl in der Leistung als auch in der für den Betrieb benötigten Infrastruktur. Die Benennung jeweils in Zusammenhang mit den Einsatzgebieten macht deutlich, dass es verschiedene Typen von Brennstoffzellen gibt, die sich bevorzugt für die verschiedenen Einsatzarten eignen.

Funktionsprinzip

In Brennstoffzellen werden aus Wasserstoff und Sauerstoff elektrischer Strom und Wasser erzeugt. Für eine direkte Umwandlung der chemischen Energie in Elektrizität dürfen die Reaktionspartner jedoch nicht direkt zusammentreffen, dann käme es allenfalls zu einer normalen Verbrennung oder einer Knallgasreaktion. Werden sie hingegen - wie in einer Brennstoffzelle - räumlich durch einen Elektrolyten voneinander getrennt umgesetzt, läuft diese Reaktion kontrolliert ab, so dass Strom und frei werdende Wärme genutzt werden können. Das Bauprinzip aller Brennstoffzellen ist grundsätzlich identisch: zwei Elektroden werden durch einen Elektrolyten getrennt. Der Elektrolyt leitet Ionen, verhält sich aber gegenüber Elektronen als Isolator. An die eine Elektrode, die so genannte Anode, wird der Wasserstoff oder ein wasserstoffreiches Gas herangeführt, dort bilden sich positiv geladene Wasserstoff-Ionen (Oxidation), Elektronenabgabe. Die abgetrennten Elektronen werden in die Anode überführt. An der anderen Elektrode, der Kathode entstehen aus Sauerstoff oder einem sauerstoffreichen Gas Sauerstoff-Ionen (Reduktion), Elektronenaufnahme. Die dazu erforderlichen Elektroden werden über die Elektrode herangeführt. Die beiden Teilreaktionen an der Anode und der Kathode werden durch den Elektrolyten gekoppelt. Die Teilreaktionen bewirken Potentialdifferenzen und damit eine Spannungsdifferenz, die über einen äußeren Stromkreis abgegriffen werden kann. Während die Ionen also über den Elektrolyten zueinander finden, erfolgt der Elektronenaustausch bei der Wasserstoff/Sauerstoff-Reaktion über den äußeren Stromkreis.

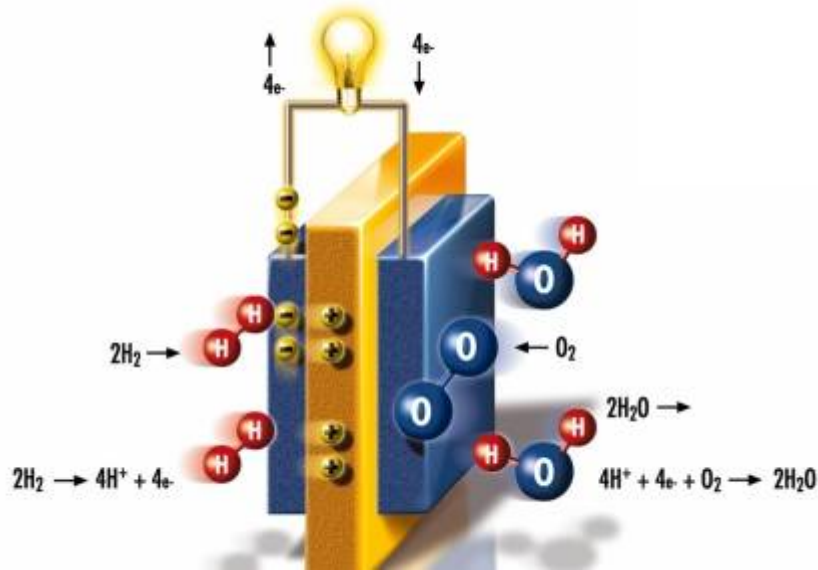


Abb. 44: Funktionsprinzip einer (PEM)-Brennstoffzelle [www.h-tec.com]

An der Wasser/Sauerstoff Brennstoffzelle laufen dabei folgende Elektrodenreaktionen ab:



Vom ionenleitenden Elektrolyten hängt es ab, wie die beiden ionisierten Reaktanten zueinander wandern, reagieren können, der Kreis geschlossen und das entstehende Reaktionsprodukt Wasser bei der Oxidation von Wasserstoff freigesetzt wird. Treibende Kraft hierbei ist das chemische Potential der Teilreaktionen. Ohne die Ionenleitung im Elektrolyten, ohne die Elektronenleitung im äußeren Stromkreis oder wenn sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat, kommt die Reaktion zum Erliegen.

Ähnlich wie bei dem Elektrolyseur lässt sich mit Hilfe der Thermodynamik die maximal erreichbare Spannung einer Brennstoffzelle sowie der theoretisch maximal erreichbare elektrische Wirkungsgrad bestimmen. Die thermoneutrale oder auch enthalpische Zellspannung

$$U_{\text{th}} = \frac{\Delta H_0^\circ}{nF} = \frac{\Delta G_0^\circ + T\Delta s}{nF} = 1,48\text{V}$$

In vielen Fällen, insbesondere bei den Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen, bei denen das Produktwasser in das Gasphase anfallt, wird die enthalpische Zellspannung auch auf den unteren Heizwert des Wasserstoffs (-241,8 kJ/mol) bezogen. Damit ergibt sich ein Wert von 1,25 V. Da in der Energietechnik sehr häufig mit dem unteren Heizwert von Brennstoffen gearbeitet wird, ermöglicht diese Vorgehensweise eine bessere Vergleichbarkeit mit konventionellen Prozessen.

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik können entropische Anteile nicht in Arbeit umgesetzt werden. Die maximal erreichbare Zellspannung wird als reversible Zellspannung U_{rev} bezeichnet und ergibt sich aus der freien Reaktionsenthalpie ΔG der Zellreaktion, die gegenüber der Reaktionsenthalpie um den Anteil $T\Delta S$ verringert ist. Die freie Reaktionsenthalpie der

Gesamtreaktion entspricht damit der elektrischen Arbeit, die maximal von der Brennstoffzelle abgegeben wird, wenn die Reaktanten und das Produktwasser bei derselben Temperatur und bei demselben Druck zu- bzw. abgeführt werden. Im Standardzustand entspricht diese reversible Reaktionsarbeit $\Delta G_0^\circ = -237,3 \text{ kJ/mol}$ für flüssiges Wasser bzw. $\Delta G_U^\circ = -228,6 \text{ kJ/mol}$ für gasförmiges Produktwasser.

Damit kann nun die reversible Zellspannung U_{rev} im Standardzustand mit Hilfe der Gleichung

$$U_{\text{rev}} = \frac{\Delta G_0^\circ}{nF} = 1,23 \text{ V}$$

berechnet werden.

Der ideale Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle folgt aus der freien Reaktionsenthalpie, d.h. der maximal „gewinnbaren“ Arbeit bezogen auf die Reaktionsenthalpie:

$$\eta_{\text{max}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H}$$

Unter Standardbedingungen beträgt dieser ideale Wirkungsgrad $\eta_{\text{max}} = 83,3\%$. Liegt das Produktwasser in der Gasphase vor, beträgt dieser Wert $94,5\%$.

Brennstoffzellen erzeugen, wie alle galvanischen Elemente, Gleichstrom. Wie oben zu sehen sind die Spannungen gering und wenn Strom über den Verbraucher abgenommen wird, treten weitere Spannungsverluste gegenüber der „Leerlaufspannung“ auf. Die praktischen Zellspannungen liegen meist zwischen $0,6 - 0,9 \text{ V}$. Um höhere Spannungen und Leistungen erzielen zu können, schaltet man mehrerer Zellen in Reihe zusammen. Wegen ihrer Stapelform wird diese Reihenschaltung nach dem englischen Begriff „Stack“ benannt. In diesem sind die einzelnen Brennstoffzellen über bipolare Platte elektrisch verbunden. In die bipolaren Platten sind Gaskanäle für die Gasversorgung und die Abfuhr des Reaktionswassers eingearbeitet. Ein Beispiel zeigt die folgende

Abb. 45 am Beispiel einer phosphorsauren Brennstoffzelle.

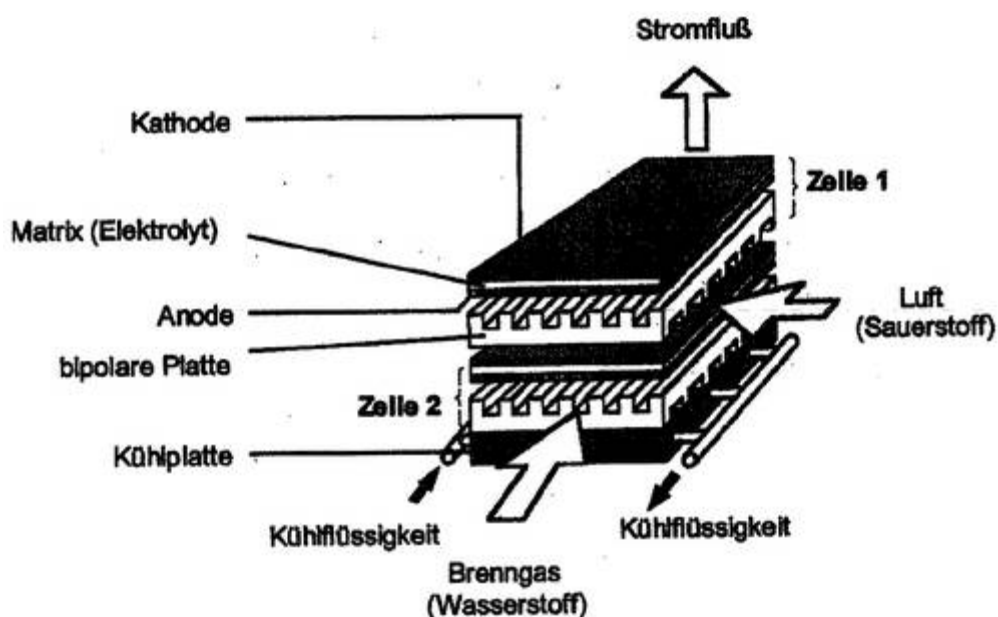


Abb. 45: Prinzipieller Aufbau eines Stacks

Wie oben bereits angesprochen ist die sich real einstellende Klemmenspannung auf Grund der im Inneren der Brennstoffzelle ablaufenden nicht idealen Prozesse selbst im stromlosen Zustand niedriger als die bei dem jeweiligen Druck und Temperatur geltende reversible Zellspannung U_{rev} . Bei Stromfluss setzt sich der Spannungsverlust dann aus den Durchtritts-, Reaktions- und Transportüberspannung an der Kathoden- und an der Anodenseite sowie aus der Widerstandsüberspannung an der Membran/Elektrodeneinheit zusammen. Im Allgemeinen können allerdings die Überspannungen und Verluste an der Anode verglichen mit denen der Kathode vernachlässigt werden.

Der Spannungswirkungsgrad η_U beschreibt das Verhältnis der Zellspannung am Betriebspunkt U zur jeweiligen reversiblen Zellspannung U_{rev} :

$$\eta_U = \frac{U}{U_{rev}}$$

Der Spannungsverlust ΔU ergibt sich aus der Überlagerung der reversiblen Spannungsdifferenz ΔU_{rev} der Durchtrittsspannung ΔU_D , der Widerstandsspannung ΔU_R und der Konzentrationsspannung ΔU_{Diff} .

$$\Delta U = \Delta U_{rev} + \Delta U_D + \Delta U_R + \Delta U_{Diff}$$

Zunächst fällt bereits im stromlosen Zustand auf, dass das messbare Ruhepotenzial U_R der Brennstoffzelle deutlich unterhalb der reversiblen Zellspannung von 1,23 V liegt. Diese Abweichung wird häufig auf die Bildung eines Mischpotenzials an der Kathodenseite zurückgeführt. Das Mischpotenzial bildet sich aus, da an der Kathode gleichzeitig Sauerstoff reduziert und Platin oxidiert wird. Darüber hinaus wird auch die Oxidation von Verunreinigungen für die Ausbildung des Mischpotenzials verantwortlich gemacht.

Bei einer zunächst leichten Belastung der Brennstoffzelle treten bei sehr geringen Stromdichten weitere Spannungsverluste auf, die durch den Durchtritt der Elektronen durch die Phasengrenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode verursacht werden. Steigert man die Stromstärke weiter, wird der Verlauf der Kennlinie zunehmend durch ohmsche Verluste bestimmt, weshalb in diesem Bereich die Korrelation zwischen Spannung und Strom entsprechend dem ohmschen Gesetz nahezu linear ist.

Bei hohen Strömen tritt dann das Abknicken der Kennlinie immer dann auf, wenn die Nachführung der Edukte mit kleinerer Geschwindigkeit als die elektrochemische Reaktion erfolgt. Über der Elektrode stellt sich dadurch eine geringere Konzentration ein, was sich als Spannungsverlust ΔU_{Diff} auswirkt.

Der Gesamtwirkungsgrad einer Brennstoffzelle bzw. eines Brennstoffzellenstacks kann allgemein für einen bestimmten Betriebspunkt mit einer Temperatur T und einem Druck p über die Gleichung

$$\eta_{ges} = \eta_{max} \eta_U = \frac{UnF}{\Delta H(T, p)}$$

berechnet werden.

Dieser Gesamtwirkungsgrad für eine Brennstoffzelle darf allerdings nicht mit dem Wirkungsgrad eines Gesamtsystems verwechselt werden, bei dem üblicherweise der produzierte Strom auf den oberen bzw. unteren Heizwert des eingesetzten Brennstoffs bezogen wird. Der Systemwirkungsgrad ist im Allgemeinen deutlich niedriger als der für den Brennstoffzellenstack,

da hier auch die Aufwendungen für die weiteren Systemkomponenten, wie z. B. die Gasprozesstechnik und die Luftversorgung des Systems sowie die Brennstoffausnutzung zu berücksichtigen sind.

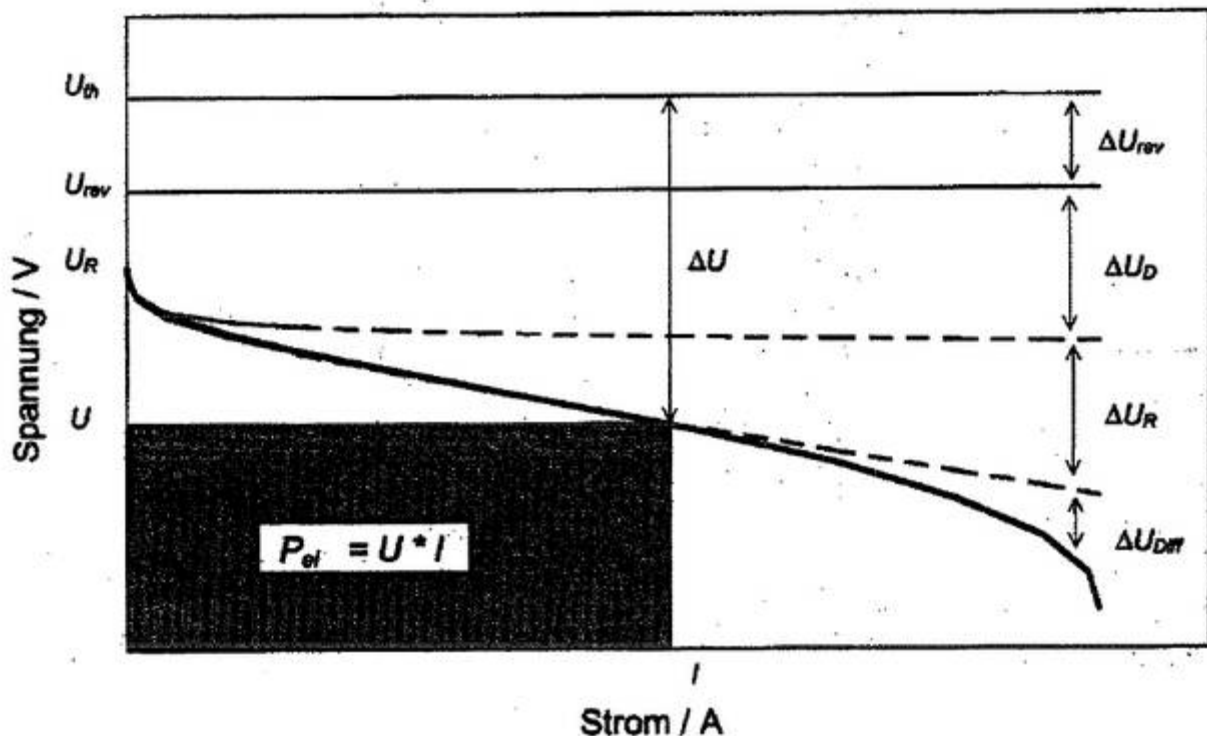


Abb. 46: Schematische Darstellung einer Strom/Spannungskennlinie

Der Verlauf der in Abb. 46 dargestellten Strom/Spannungskurve hängt allerdings implizit von der Betriebsweise der Brennstoffzelle ab und wird z. B. durch die Betriebstemperatur, den Druck, dem Brennstoffausnutzungsgrad an der Anodenseite und dem Sauerstoffüberschuss (Luftzahl) auf der Kathodenseite beeinflusst. Ebenso geht der so genannte Faraday'sche oder Stromwirkungsgrad η_I in den Gesamtwirkungsgrad eines Brennstoffzellenstacks ein. Der Stromwirkungsgrad stellt den Bruchteil des Stoffmengenstroms N_i des Reaktanten i dar, der durch elektrochemische Reaktion zum Stromfluss I beiträgt, und ist wie folgt definiert:

$$\eta_{I,i} = \frac{I}{nFN_i}$$

Der Stromwirkungsgrad ist stoffspezifisch für jeden Reaktanten und darüber hinaus eine Funktion der Stromdichte. Im Bruchteil $(1 - \eta_{I,i})$ sind die Verluste durch Rekombination, d. h. Permeation der Gase durch den Elektrolyten, und durch Nebenreaktionen enthalten.

Brennstoffzellentypen

Es gibt verschiedene Brennstoffzellentypen, die in der Regel nach der Art des verwendeten Elektrolyten klassifiziert werden, entsprechend der Klassifizierung von Elektrolyseuren. Die Elektrolyte entscheiden über die Art der Ionenleitung. Entweder werden Protonen- oder Sauerstoffionen über den Elektrolyt geleitet (siehe Abb. 47). Dieser sperrt jedoch gegen den

direkten Elektronentransport. Die Wirkungsweise des Elektrolyten sieht eine Einordnung entsprechend der Betriebstemperatur nach sich.

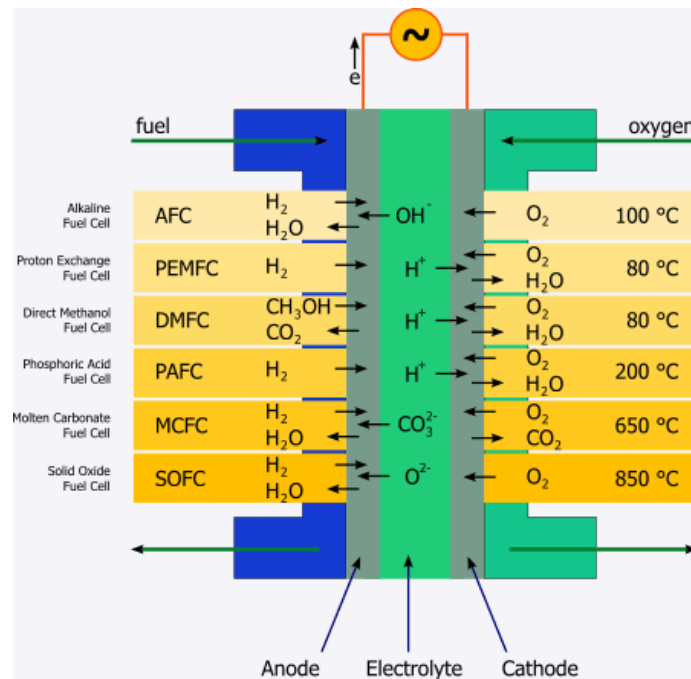
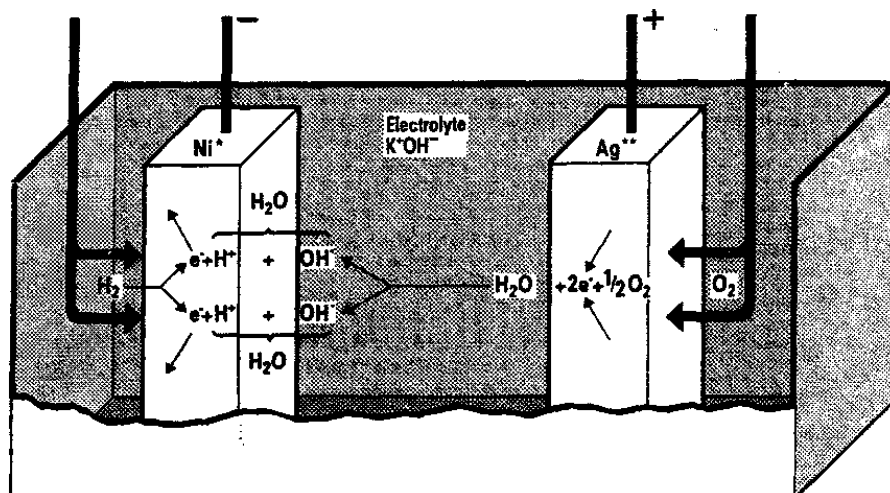


Abb. 47: Ionenleitung durch das Elektrolyt

Niedertemperatur-Brennstoffzellen

Niedrigtemperatur-Brennstoffzellen arbeiten bei Betriebstemperaturen unter 100°C. Dabei sind Katalysatoren notwendig, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit der elektrolytischen Reaktion sicherzustellen. Verwendete Katalysatoren so wie Elektrolyte erfordern eine vergleichsweise hohe Brenngasreinheit.

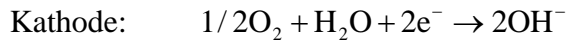
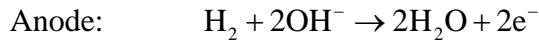
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)



*Raney-Nickel
**Dotiertes Silber

Abb. 48: Schematische Darstellung einer alkalischen Brennstoffzelle

Alkalische Brennstoffzellensysteme sind seit den 50er Jahren besonders in Amerika und Europa bis zur technischen Reife entwickelt worden. Diese Brennstoffzellen verwenden konzentrierte Kalilauge (30 - 45 wt%) und können in einem weiten Temperaturbereich von 20 bis 90 °C betrieben werden, in der Regel liegt die Betriebstemperatur bei 60 °C. Die Teilreaktionen der alkalischen Brennstoffzelle lauten:



Die alkalische Brennstoffzelle besitzt die höchsten Wirkungsgrade, da die Kinetik der Sauerstoffreduktion in alkalischen Elektrolyten schneller als in sauren Medien abläuft. Ein entscheidender Nachteil dieses Elektrolyten ist seine Unverträglichkeit gegenüber Kohlendioxid (CO₂), welches bei Kalilauge zur Zersetzung (durch Reaktionen zu unlöslichen Karbonaten) führt. Selbst geringe Spuren von >10ppm führen zur Karbonatbildung im Elektrolyten und verhindern damit den ununterbrochenen Betrieb der Zelle über längere Zeiträume. Auch gegenüber Kohlenmonoxid (CO) ist die AFC empfindlich, da auch dieses die Karbonatbildung fördert und darüber hinaus ein Inhibitor für die H₂-Katalyse ist. Somit erfordert die AFC den Einsatz hochreiner Brennstoffe, d. h. reinsten Wasserstoff und Sauerstoff. Luft kann wegen des CO₂-Gehaltes von ca. 360ppm nicht genutzt werden. Aufgrund der niedrigen Betriebstemperaturen und der vergleichsweise geringen Korrosivität der Kalilauge bestehen keine spezifischen Materialprobleme.

Bei der AFC können als Katalysator sämtliche die Wasserstoffdissoziation beschleunigenden Materialien eingesetzt werden. Dies sind vor allem die Edelmetalle Platin (Pt), Palladium (Pd), Ruthenium (Ru) und ihre Legierungen sowie Nickel (Ni), an der Kathode (Ag). Als Elektrodenmaterialien werden heute üblicherweise Raney-Nickel für die Wasserstoffseite bzw. Raney-Silber für die Reduktion des Sauerstoffs oder auch mit Edelmetallen aktivierter Kohlenstoff eingesetzt. Raney-Nickel ist eine pyrophore Form von Nickel. Zur Herstellung wird Nickel mit Al, Si oder Zn legiert. Nach einer Zerkleinerung und dem Herauslösen des unwirksamen Metalls bleibt ein schwarzer Metallschwamm zurück) Für die Stromableitung wird reines Nickel verwendet, während die Zellenrahmen aus Kunststoff bestehen.

Wichtige Systemkomponenten der alkalischen Zellen stellen die Elektrolytumwälzung und die Reaktionswasserausschleusung dar.

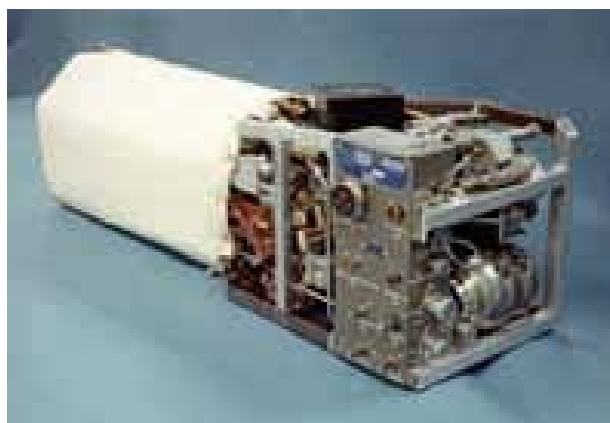


Abb. 49: AFC für das Space Shuttle

Die AFC ist der technisch ausgereifteste Brennstoffzellen-Typ. Sie bewährte sich bei militärischen Verwendungen und wurde im Apollo-Raumfahrtprogramm und an Bord des Space Shuttle eingesetzt, wobei die Kostenseite eher vernachlässigt wurde. Terrestrischen Anwendungen insbesondere beim Verkehr steht entgegen, dass sie nicht mit Luft betrieben

werden kann. Die meisten Firmen und Institutionen haben inzwischen die Entwicklung für kommerzielle Zwecke eingestellt.

Polymer-Elektrolyt – Brennstoffzelle PEFC (oder auch Proton-Exchange-Membran-Fuel Cell PEMFC)

Der Elektrolyt der Membran-Brennstoffzelle ist eine dünne, gasdichte protonenleitende Kunststoffmembran. Die Membran besteht aus einer perfluorierten, sulfonierten Polymerfolie. Damit sie ihre Ionenleitung behält muss ein Mindestwassergehalt stets garantiert werden. Auch im Stillstand darf kein Austrocknen auftreten. Damit sind die Betriebstemperaturen auf 100°C begrenzt. Höhere Temperaturen sind nur möglich, wenn durch erhöhten Druck die Abgabe von Wasserdampf verhindert wird. Bei der PEFC übernimmt die Membran gleichzeitig die Funktion des Elektrolyten, des Katalysatorträgers für die anodischen und kathodischen Elektrokatalysatoren und des Separators für die gasförmigen Reaktanten.

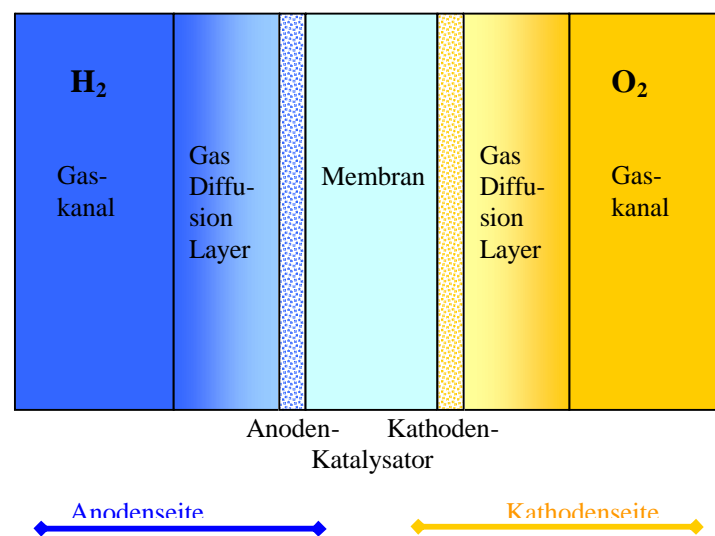
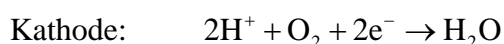
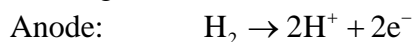


Abb. 50: Ausschnitt eines PEFC Aufbaus

Die folgenden Teilreaktionen laufen bei einer Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle ab:



Die Arbeitstemperatur liegt zwischen 60 und 80 °C, wobei Membran-Brennstoffzellen ein exzellentes Kaltstartverhalten aufweisen. Die Zelle arbeitet anodenseitig mit Wasserstoff oder mit kohlendioxidhaltigem Reformatgas und kann kathodenseitig mit Luft betrieben werden. Auf Grund der guten Leitfähigkeit und der geringen Dicke von lediglich 50 bis 150 µm der Membran erreichen Membran-Brennstoffzellen sehr hohe Leistungsdichten. Von der kanadischen Firma Ballard werden bei einer Zellspannung von 0,5 V im Betrieb mit Wasserstoff und Sauerstoff bei 3,5 bar Betriebsdruck unter Verwendung einer Membran der Firma Dow Chemical Stromdichten von 4,3 A/cm² berichtet. Die Einzelzellen innerhalb eines Stacks elektrisch verbindenden Bipolarplatten werden aus Graphit, Stahllegierungen oder elektrisch leitfähigen Composite-Werkstoffen gefertigt.

Das bei der Reformierung von kohlestämmigen Brennstoffen entstehende Reformatgas enthält selbst nach einer Wassergas-Shift-Konvertierung noch ca. 1% Kohlenmonoxid CO, das ein starkes Katalysatorgift für die PEFC darstellt. Da CO am anodischen Edelmetallkatalysator Platin adsorbiert wird, würde es diesen nach kurzer Zeit deaktivieren. PEFC-Systeme benötigen daher eine aufwendige Gasreinigungsstufe, die den CO-Gehalt im Reformatgas bis auf ca. 10 ppm reduziert.

Bedingt durch die niedrige Betriebstemperatur der PEFC ist eine effektive Katalyse sehr wichtig. Der stark saure Charakter der Membran erfordert die Verwendung von Edelmetallkatalysatoren. Die Membranen werden mit Platin oder Platin-Ruthenium-Legierungen beschichtet. Die Beschichtungen müssen porös sein, um den Reaktanten den Zugang zu der Membran zu gewähren. Andererseits müssen sie eine so dicht gefügte Struktur besitzen, dass der Strom mit möglichst geringen Verlusten geleitet wird. Die Porosität muss so gestaltet werden, dass eine möglichst große Dreiphasengrenze Gasraum/Katalysator/Elektrolyt, an der die Austauschreaktion statt findet, erreicht wird.

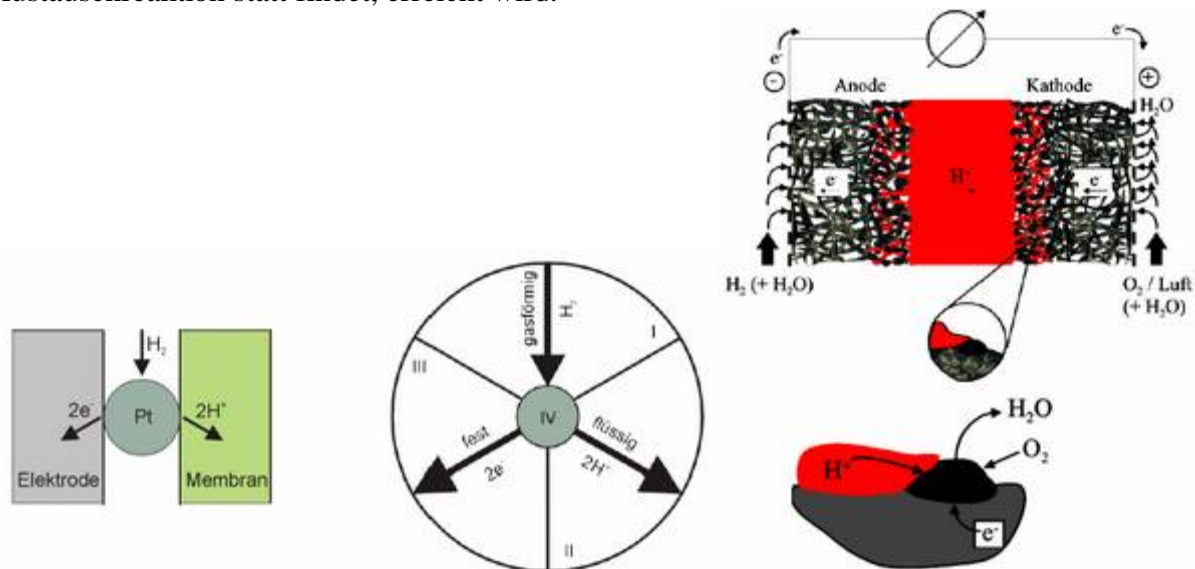


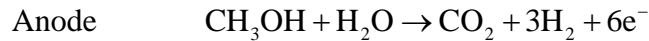
Abb. 51: Mikropore mit Drei-Phasengrenze

Da die Folie bei unterschiedlichem Wassergehalt die Dichte ändert, ist es eine der großen Aufgaben die Katalysatorschicht dauerhaft fest auf der Polymermembran abzuschneiden. Die Elektroden geben den Strom weiter über metallische oder Kohlenstoff enthaltende Stromleiter an die Bipolaren-Platten weiter. Die Stromableiter müssen Gas- und Wasser durchlässig sein, um den Abtransport der Reaktionsgase und den Abtransport des Reaktionswassers zu ermöglichen. Der Wirkungsgrad der PEFC ist vergleichbar mit dem der AFC, die PEFC weist jedoch höhere Stromdichten als die AFC auf. Membran-Brennstoffzellen wurden ursprünglich von der amerikanischen Firma General Electric Mitte der 50er Jahre für Raumfahrtprojekte entwickelt. So wurden PEFC im Gemini Raumfahrtprogramm (1962-1966) in bemannten Raumflügen als Energiequelle eingesetzt. Die Entwicklung der PEFC wird in den letzten Jahren stark forciert, da sie für den Elektrotaktionsbereich hervorragend geeignet ist. International bereiten verschiedene Konsortien eine Serienfertigung von Membran-Brennstoffzellen-Fahrzeugen bis 2010 vor. Die Entwicklungsarbeiten für stationäre Membran-Brennstoffzellen-Systeme können in die Leistungsbereiche Blockheizkraftwerk (200 - 300 kW_{el}) und Brennstoffzellen-Kleinsystem (1- 5 kW_{el}) eingeteilt werden. In letzter Zeit wird jedoch auch zunehmend die PEFC als Stromversorgung für portable Elektronik und als Batterieersatz diskutiert. Entwicklungsbedarf besteht hinsichtlich kostengünstiger Elektroden-Membran-Verbundstrukturen so wie einer geringeren Dotierung mit Edelmetallkatalysator. Wesentliche Systemkomponenten sind die Brennstoffzelle, die Reaktionswasserausschleusung, die Kühlung der Zelleinheit so wie der Inverter zur elektrischen Anpassung.

Direkt-Methanol-Brennstoffzelle DMFC

Methanol gilt als ein attraktiver obwohl giftiger Treibstoff für die Anwendung im Fahrzeugbereich. Er kann ohne den Zwischenschritt der Reformierung direkt elektrochemisch

oxidiert werden. Hier setzt auch die Motivation für die Entwicklung der so genannten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) an, die im Prinzip ähnlich wie eine PEFC aufgebaut ist, jedoch wird die Anode direkt mit Methanol beaufschlagt, während die Kathode mit Sauerstoff (Luftsauerstoff) versorgt wird. Die reversible Zellspannung U_{rev} bei der Methanoloxidation liegt mit 1,215 V sehr nah bei der der Wasserstoffoxidation mit 1,23 V. Die elektrochemischen Zellreaktionen lauten:



Die Entwicklung der Direktmethanol-Brennstoffzelle ist jedoch noch mit einigen technischen Schwierigkeiten behaftet. Ein wesentliches Problem stellt dabei das Methanol dar, welches durch Diffusionsprozesse und Elektroosmose durch die Membran von der Anode auf die Kathodenseite gelangt. Des Weiteren sind noch die zu geringe katalytische Aktivität des Anodenkatalysators und die Verminderung der katalytischen Aktivität der Kathode durch Mischpotentialbildung zu nennen. Insbesondere für das geforderte Kaltstartverhalten hat die DMFC systembedingt Vorteile gegenüber einer PEFC mit kohlestämmigem Brennstoff, da kein Reformer auf Betriebstemperatur gebracht werden muss. Der relativ einfache Aufbau des Gesamtsystems spricht ebenfalls für den Einsatz als Fahrzeugantrieb. Allerdings befindet sich die DMFC zurzeit noch im Laborstadium, im kW-Maßstab liegen praktisch keine Erfahrungen vor. Man kann jedoch auf Grund der Leistungssteigerungen der DMFC in den letzten Jahren vermuten, dass es noch große Entwicklungspotentiale gibt. Besonders die Entwicklung einer geeigneten Membran, die die Problematik der Methanolpermeation beseitigt, würde eine beträchtliche Leistungssteigerung der DMFC bewirken.

Mitteltemperatur-Brennstoffzelle

Phosphorsaure Brennstoffzelle PAFC

Die PAFC arbeitet bei Betriebstemperaturen von 200°C mit hochkonzentrierter Phosphorsäure H_3PO_4 als Elektrolyt. Die Verwendung einer Säure als Elektrolyt erlaubt wie schon bei der Membran-Brennstoffzelle den Einsatz von CO_2 -haltigen Reaktionsgasen, da CO_2 nicht mit der Säure reagiert. Die Zellenfunktionen entsprechen denen der PEFC. Neben dem eigentlichen Brennstoffzellenstack bilden der Reformer, die Gasreinigung des Reformates von CO , Wärmetauscher zur Wärmerückgewinnung und Wärmeauskopplung sowie der elektrische Betriebsteil die wichtigsten Systemkomponenten für einen Betrieb mit Erdgas oder Methanol.

Um hohe Stromdichten zu erzielen, sind die Elektroden, Anoden zumeist aus W-C und Kathoden aus C-Pt, als Gasdiffusionselektrode ausgebildet. Dabei handelt es sich um poröse Schichten mit großer innerer Oberfläche.

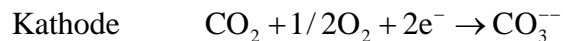
Der Wirkungsgrad der PAFC ist im Vergleich zu anderen Brennstoffzellen eher niedrig. Zu dessen Verbesserung ist neben dem atmosphärischen ein Druck aufgeladener Betrieb möglich. Die PAFC besitzt auf Grund der höheren Arbeitstemperatur eine gegenüber der PEFC deutlich bessere CO Toleranz. Die geforderte Gasqualität mit einem Kohlenmonoxidgehalt von weniger als etwa 1 mol% kann durch einfaches Nachschalten von Shift-Konvertierungsstufen hinter den Reformer erreicht werden. Die Elektroden einer PAFC bestehen aus einem Gewebe von Kohlenstofffasern, auf die Ruß-geträgerter nanodisperser Platinkatalysator aufgebracht wird. Die als Elektrolyt verwendete Phosphorsäure wird nicht wie bei alkalischen Brennstoffzelle als Flüssigkeit durch die Zelle gepumpt, sondern ist als Gel in einer geflechtartigen Matrix aus teflongebundenem Siliziumkarbid fixiert. Bei der PAFC bestehen die Bipolarplatten aus Graphit, in das Gasverteilungskanäle eingearbeitet sind.

Die Phosphorsäure-Brennstoffzelle ist heute der für Kraft-Wärme-Kopplung kommerziell am weitesten entwickelte Brennstoffzellentyp. Insbesondere sind hier die Entwicklungen bei der

amerikanischen Firma ONSI zu nennen, die bereits 200 BHKW-Anlagen des Typs PC25 mit einer Leistung von $200 \text{ kW}_{\text{el}}$, und $220 \text{ kW}_{\text{th}}$ verkauft und installiert hat.

Hochtemperatur-Brennstoffzelle**Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle MCFC**

Die Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC) wird bei ca. 650 °C betrieben und gehört zu den Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Die MCFC integriert Kohlendioxid in die Zellreaktion und ist daher sehr gut geeignet zur Verstromung von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen. Bei der MCFC laufen die folgenden Zellreaktionen ab:

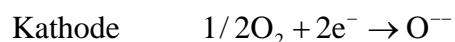
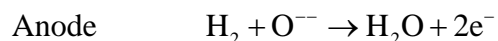


Der Elektrolyt besteht aus schmelzflüssigen Alkalikarbonaten (Li_2CO_3 , K_2CO_3), die in einer keramischen Matrix aus LiAlO_2 fixiert werden. Als Elektrodenmaterial wird bei beiden Elektroden Nickel verwendet, d.h. auf Edelmetalle kann verzichtet werden. Das kathodische Nickelmaterial oxidiert beim Anfahren der Zelle zu Nickeloxid NiO . Eine Besonderheit der MCFC ist die Zumischung des CO_2 -haltigen Anodenabgases in das Kathoden-Eintrittsgas. Das Kohlendioxid verbindet sich in der kathodischen Reaktion mit Sauerstoff zu Karbonationen, den Träger der Ladung durch den Elektrolyten.

Die Schwierigkeiten bei der technischen Realisierung liegen besonders bei der Werkstoffauswahl, da die hochkorrosiven Karbonatschmelzen viele Materialien angreifen. Ein weiteres Problem stellt die langsame Auflösung (Degradation) der NiO -Kathode im Elektrolyten dar. Die von der NiO -Kathode abgegebenen Ni -Ionen lösen sich in der Karbonatschmelze und werden in der keramischen Matrix im Bereich der Anode wieder zu metallischem Nickel reduziert. Durch diese Ni -Präzipitate besteht die Gefahr eines Kurzschlusses von der Anode zur Kathode quer durch die Matrix. International wird die Einsetzbarkeit der MCFC Technologie in einer Reihe von Projekten in einem Leistungsbereich von einigen hundert kW bis in den MW-Bereich hinein demonstriert. In Europa hat sich zur Kommerzialisierung von MCFC-Blockheizkraftwerken unter der Führung der MTU Friedrichshafen GmbH ein Firmenkonsortium gebildet (HotModule). In den USA arbeitet die Firma Fuel Cell Energy (vormals Energy Research Corporation) an verschiedenen Demonstrationsprojekten, in Japan engagieren sich die Firmen Hitachi, IHI und Mitsubishi Electric ebenfalls sehr intensiv in der MCFC Technologie.

Oxidkeramische Brennstoffzelle SOFC

Auch die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) gehört zu den Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Sie arbeitet im Temperaturbereich zwischen 800 und 1.000°C. Die Teilreaktionen lauten:



In der SOFC wird eine oxidionenleitende Keramik aus yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid als fester Elektrolyt eingesetzt. Diese Mischoxid-Keramik zeigt bei Temperaturen oberhalb von 750°C eine gute O_2^{--} -Ionenleitfähigkeit bei gleichzeitiger Gasundurchlässigkeit und vernachlässigbarer Elektronenleitung. Der anodische Katalysator besteht aus Nickel-Zirkonoxid und auf der Kathodenseite werden Mischoxide wie z.B. Lanthan-Strontium-Manganat eingesetzt. Auf Grund des geringen Elektrolytwiderstandes und der durch die hohe Temperatur beschleunigten Zellreaktionen sind bei der SOFC höhere Stromdichten möglich als bei der MCFC. Bei einer Zellspannung von 0,7 V berichtet Siemens Westinghouse von Stromdichten bis zu 1 A/cm². Weltweit arbeiten eine Reihe von Firmen und Forschungseinrichtungen an der

Entwicklung der SOFC-Technologie. Die großtechnische Realisierung im MW-Bereich wird in den nächsten 10 bis 15 Jahren angestrebt. Derzeit werden noch viele grundlegende Fragen, die vor allem die Verarbeitung der keramischen Strukturen betreffen, bearbeitet. Insbesondere das Ausdehnungsverhalten der keramischen und metallischen Materialien muss aufeinander abgestimmt werden, um thermische Spannungen zu minimieren. Es gibt verschiedene Zellkonzepte, wobei besonders zwischen dem Röhrenkonzept und dem Flachzellenkonzept unterschieden wird. Siemens Westinghouse ist bei der SOFC führend und verfolgt sehr intensiv das Röhrenkonzept. Die einzelnen Zellen bestehen aus Röhrcen mit bis zu 1,5 m Länge bei einem Nenndurchmesser von 2,2 cm. Sie werden zu Bündeln zusammenschaltet. Im Inneren der Röhrcen strömt die Luft und außen der Brennstoff. Das Flachzellenkonzept, das z.B. von Siemens lange Zeit verfolgt wurde, lehnt sich an den planaren Aufbau der anderen Brennstoffzellentypen an, in dem ebene Strukturen in bipolarer Anordnung aufeinander gestapelt werden. Dieses Konzept bildet auch die Basis für die Schweizer Firma Sulzer Hexis, die zurzeit ein Klein-BHKW für die Hausversorgung entwickelt.

Die hohen Betriebstemperaturen legen nahe eine weitere energetische Nutzung der Brennstoffzelle anzuschließen. Eine SOFC setzt Energieträger wie Erdgas mit extrem hohem Wirkungsgrad direkt in elektrischen Strom um. Zunächst wird das Gas entschwefelt. Im Inneren des Brennstoffzellenmoduls entstehen dann aus dem Erdgas bei 1000 °C Wasserstoff und Kohlenmonoxid, die an der Außenhaut der keramischen Hohlröhren vorbeiströmen. Ins Innere der Röhren wird – vorzugsweise bei einem Druck von einigen Bar – Luft gepumpt. Deren Sauerstoffanteil tritt in Form von Sauerstoff-Ionen durch die Keramikschicht der Röhren und verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Wasser und mit dem Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid: Wasserdampf und Kohlendioxid sind die beiden Abfallprodukte der SOFC. Zugleich entsteht dabei elektrischer Gleichstrom, der, im Inverter in Wechselstrom umgewandelt, ins Netz eingespeist wird. Die hohe Abgastemperatur von 850°C lässt sich in einer nachgeschalteten Gasturbine nochmals in elektrischen Strom verwandeln, was den Wirkungsgrad der Gesamtanlage auf etwa 60 % – und in noch ausgeklügelteren Anlagen auf 70 % und mehr – hochtreibt.

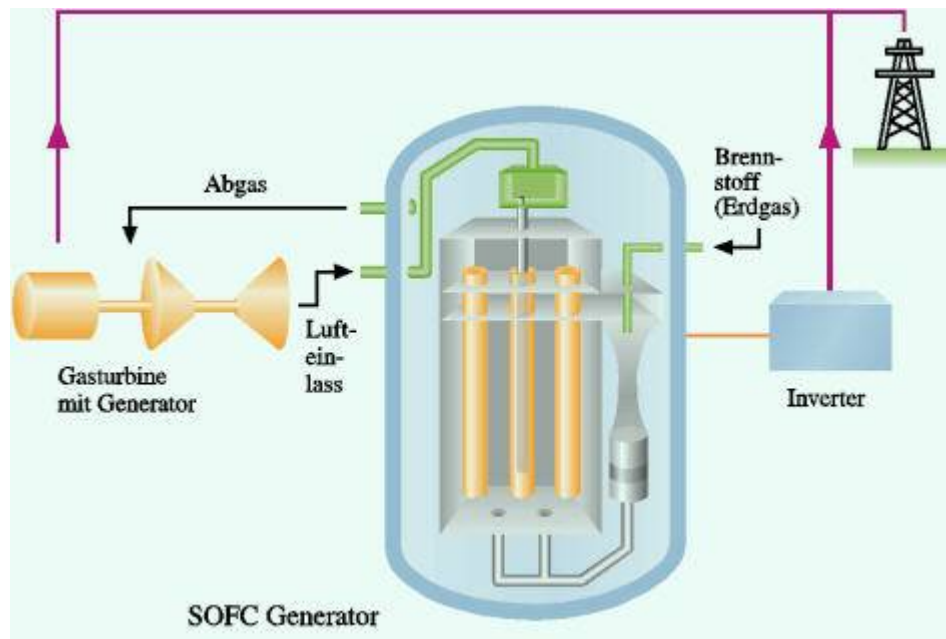


Abb. 52: Kopplung SOFC und Gasturbine

Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellen

Brennstoffzelle	Elektrolyt	Temperatur	elektr. Wirkungsgrad	Brenngas, Oxidans	Anwendung
Niedertemperatur Brennstoffzelle					
AFC Alkalische Brennstoffzelle	Kalilauge 30 % KOH	80 °C	Zelle: 60-70 % System: 62%	Nur reinst Wasserstoff Reinst Sauerstoff	Raumfahrt, Militär
PEFC Membran-Brennstoffzelle	Protonenleitende Membran (z. B. Nafion R 117, Dow)	80 °C	Zelle 50-68 % System bei Erdgasbetr.: 43-50 % (Reformer, Luftverdichter)	Wasserstoff Sauerstoff, Luft	Elektroantriebe, BHKW, Batterieersatz, Raumfahrt, Militär
DMFC Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	Protonenleitende Membran (z. B. Nafion, Dow)	80 °C - 130 °C	Zelle: 20-30 %	MeOH Sauerstoff, Luft	Elektroantriebe
Mitteltemperaturbrennstoffzelle					
PAFC Phosphorsäure-Brennstoffzelle	konzentr. Phosphorsäure (H ₃ P ₀ 4)	200 °C	Zelle: 55 % System bei Erdgasbetr.: 40 %	Wasserstoff Sauerstoff, Luft	BHKW, Stromerzeugung
Hochtemperaturbrennstoffzelle					
MCFC Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle	Alkalikarbonatschmelzen (Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃)	650 °C	Zelle: 65 % System bei Erdgasbetr.: 55-60 % BuD (reine Stromerz.): 60-65 % (int. Reform.)	Erdgas, Kohlegas, Biogas, Wasserstoff Sauerstoff, Luft	BHKW, reine Stromerzeugung (Bud: MCFC Mit Dampfturbine gekoppelt)
SOFC Oxidkeramische Brennstoffzelle	Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (ZrO ₂ /Y ₀ ₃)	800 °C - 1.000 °C	Zelle: 60-65 % System bei Erdgasbetr.: 55-60 % BuG (reine Stromerz.): 60-65 % (int. Reform.)	Erdgas, Kohlegas, Biogas, Wasserstoff Sauerstoff, Luft	BHKW, reine Stromerzeugung (BuG: SOFC mit Gasturbine gekoppelt)

Tabelle 5: Spezifische Eigenschaften der Brennstoffzellentypen

Brennstoffzellensysteme

Elektrochemische Zellen benötigen, um Strom liefern zu können, eine umfangreiche Infrastruktur, womit eine vollständige Brennstoffzellen-Anlage aus den Komponenten Gasaufbereitung, Gas und Wärmemanagement, dem Stack selbst und dem elektrischen Betriebsteil besteht. In Abb. 53 ist ein solches Gesamtsystem einer Brennstoffzellen-Anlage stark vereinfacht dargestellt.

Je nach verwendetem Brennstoffzellentyp gibt es unterschiedliche Anforderungen an das Brenngas und dessen Reinheit, so dass auch entsprechend unterschiedliche Anforderungen an die vorgeschaltete Gasprozesstechnik gestellt werden müssen. Während in den Niedertemperaturzellen AFC bzw. PEFC (Ausnahme: DMFC) und auch in einer PAFC nur Wasserstoff für die Stromerzeugung genutzt werden kann, wird in den Hochtemperaturzellen MCFC und SOFC darüber hinaus auch noch CO umgesetzt. Schwefelkomponenten, Halogene, Staub und kondensierbare Kohlenwasserstoffe müssen weitestgehend aus dem Brenngasstrom entfernt werden. Im Wesentlichen gilt hier sicher die Aussage, dass die Reinheitsanforderungen mit sinkender Betriebstemperatur der Brennstoffzelle ansteigen.

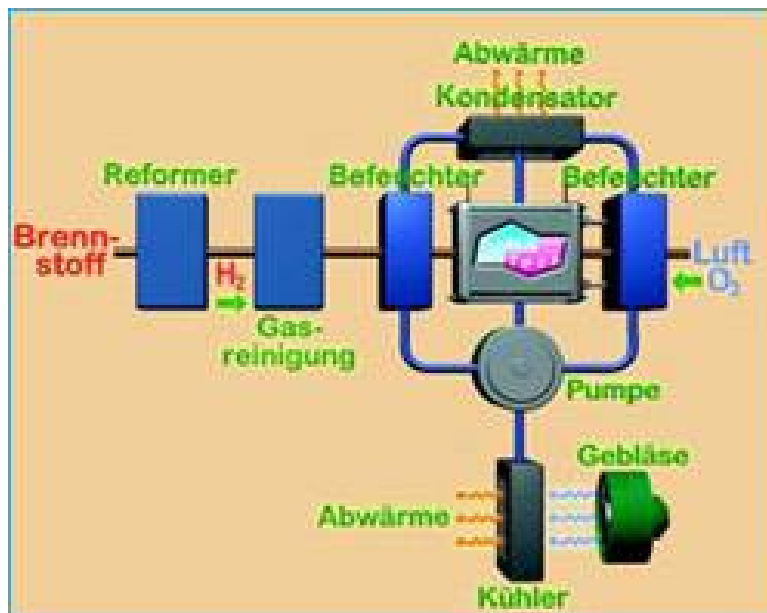


Abb. 53: Brennstoffzellensystem [www.fumatech.com]

Verbrennung

Natürlich kann Wasserstoff auch wie die anderen Brenngase in Luft oder mit Sauerstoff verbrannt werden. Die freiwerdende thermische Energie kann zum Heizen und mittelbar über Kreisprozesse wieder zur Bereitstellung von mechanischer oder elektrischer Energie genutzt werden.

Aufgrund der hohen Temperaturen können bei der Verbrennung mit Luft jedoch hohe NO_x Anteile erzeugt werden. Es gibt jedoch unterschiedliche Strategien um dies zu verhindern oder zumindest zu mindern. In katalytischen Brennern verbrennt Wasserstoff bei erheblich geringeren Temperaturen.



Abb. 54: Eine Wasserstoffflamme

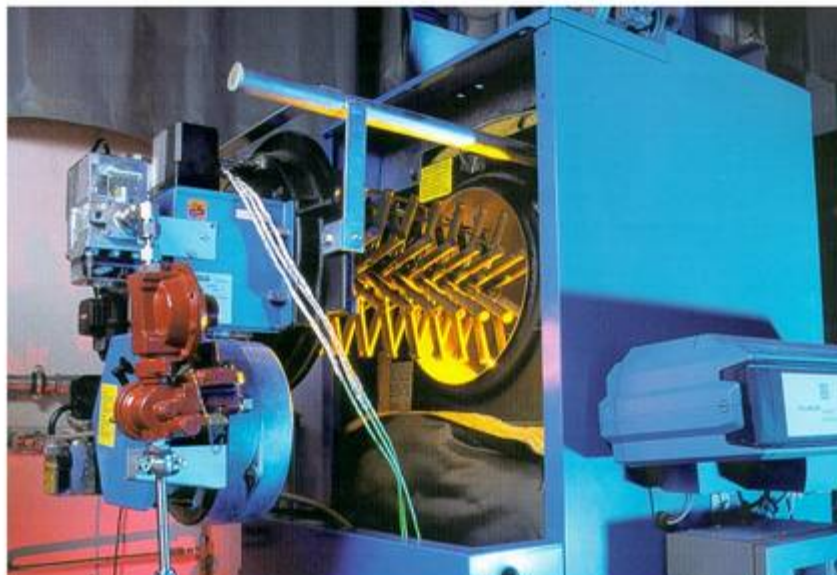


Abb. 55: Heizkessel mit katalytischem H_2 -Brenner [25]

Die wesentlichen Eigenschaften von Wasserstoff bezüglich der Nutzung als Brenngas bzw., Treibstoff sind

- der weite Brennbereich,
- die niedrige Zündenergie im stöchiometrischen Gemisch,

- der kleine Löschabstand,
- die hohe Selbstzündungstemperatur,
- die hohe Flammgeschwindigkeit im stöchiometrischen Gemisch,
- die hohe Diffusivität,
- die sehr geringe Dichte.

Der weite Brennereich hat zur Folge, dass Wasserstoff-Luftmischungen in einem breiten Spektrum in einer Verbrennungsmaschine genutzt werden können. Eine große Bedeutung haben dabei magere Mischungen. Selbst bei mageren Mischungen verbrennt der Wasserstoff noch vollständig und erzeugt nur geringe Mengen an NO_x .

Für eine stöchiometrische Mischung von 2 Mol H_2 benötigt man 1 Mol O_2 .

Die Luft besteht aus 79% N_2 und 21% O_2 . Das bedeutet dass 1 Mol „Luft-Sauerstoff“ von 79/21(=3,76) Mol N_2 begleitet werden. Zur vollständigen, d.h. stöchiometrischen Verbrennung von 2 Mol H_2 brauch man also 4,76 Mol Luft. In dem Gesamtgemisch von 6,76 Mol sind 2 Mol Wasserstoff enthalten, was einem volumetrischen Anteil von 29,6% entspricht.

Kolbenmotor

Das Massenverhältnis von Luft/Brennstoff = $137,33 \text{ g} / 4 \text{ g} = 34,3$ ist mehr als doppelt so groß wie für konventionelle Treibstoffe. Wasserstoff kann bis zu einem Massenverhältnis von > 180 gefahren werden was einem $\Phi < 0,2$ entspricht.

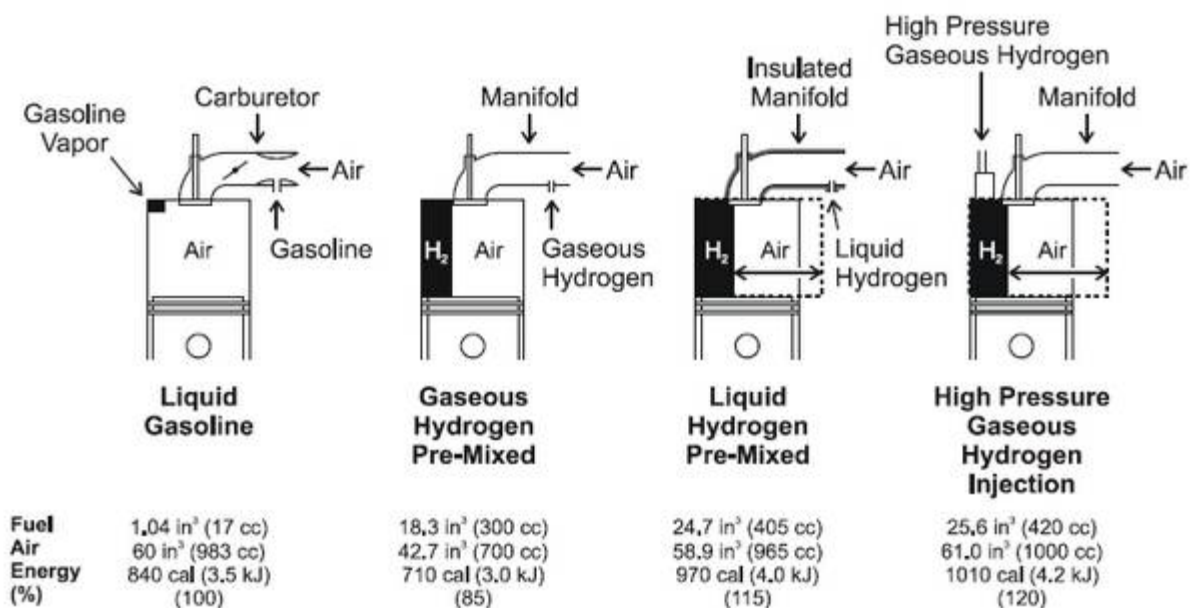


Abb. 56: Raumbedarf unterschiedlicher Brennstoffe im Kolbenmotor

Die niedere Zündenergie gewährleistet zuverlässige Zündungen selbst im mageren Gemisch. Dies kann jedoch sich auch negativ auswirken, da selbst Hot-Spots (heiße Oberflächenteile) oder heiße Gase zu einer unkontrollierten Frühzündung führen können.

Aufgrund des kleinen Löschabstandes laufen die Flammen viel näher an die Wände als bei konventionellen Treibstoffflammen. Diese Eigenschaft kann auch zu einem Zurücklaufen der Flamme über ein Ventil führen und die zuvor beschriebene Tendenz zur Frühzündung weiter unterstützt.



Abb. 57: BMW 750h Motor

Die hohe Selbstzündungstemperatur erlaubt höhere Verdichtungen, ohne dass es zur Selbstzündung kommt. Die hohe Brenngeschwindigkeit erlaubt es dem idealen Zyklus sich zumindest mit stöchiometrischen Gemischen anzunähern. Bei den mageren Gemischen nähert sich die Flammgeschwindigkeit den Werten der konventionellen Brennstoffe wieder an. Die hohe Diffusivität führt zu einer besseren Durchmischung mit Luft.

Die niedere Dichte allerdings reduziert die volumenspezifische Leistung und den Platzbedarf des Tanks, was insbesondere für Fahrzeuge ein Problem darstellt. Insgesamt stellen jedoch die Neigung zur Frühzündung und die hohe Diffusivität die höchsten technischen Anforderungen bei der Anpassung vorhandener Kolbenmaschinen(-designs) an den neuen Treibstoff dar.

Der theoretische thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} eines Ottomotors ist auf dem Verdichtungsverhältnis und dem Verhältnis der spezifischen Wärmen des Brennstoffgemisches basiert.

$$\eta_{th} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}$$

V_1/V_2 = Verdichtungsverhältnis

γ = Verhältnis der spezifischen Wärmen ($H_2 = 1,4$; Benzin = 1,1)

In dem EU Projekt HyICE wurde die Verbrennung von Wasserstoff in Verbrennungsmaschinen ausführlich studiert. Beispiele für Umsetzungen sind der in einer Kleinserie gefertigte BMW 750h oder der Mazda RX8 mit einem Kreiskolbenmotor. Beide Fahrzeuge erlauben sowohl den Betrieb mit Wasserstoff als auch mit Benzin, ein so genannter bivalenter Antrieb.



Abb. 58: ICE Autos

Umrüstungen werden unter [www.switch2hydrogen.com/h2.htm] beschrieben. Für die Umrüstung wird dort empfohlen nur für nicht aufgeladene Benzinmotoren mit einer Verdichtung kleiner als 9,5:1. Rein sicherheitstechnisch erscheinen solche Lösungen fragwürdig.



Abb. 59: Mitsubishi Endeavour ausgerüstet mit zusätzlichen CGH2 Tanks mit dem Elektrolyseur zur Betankung [www.switch2hydrogen.com/h2.htm]

In einer anderen Studie wurde die Verbrennung von Wasserstoff auch in Sterling-Motoren untersucht.

Gasturbinen

Gasturbinen für den Betrieb mit Wasserstoff umzurüsten ist prinzipiell möglich. Diese können in Flugzeugen oder in größeren dezentralen Kraftwerken zur Energieerzeugung eingesetzt werden. Die Verbrennung von Wasserstoff in stationären Gasturbinen erhält neuerdings durch die CO₂ Problematik zusätzliche Bedeutung, da es zumeist einfacher ist CO₂ vor der Verbrennung als aus den Abgasen abzutrennen. Hierfür wird der fossile Energieträger, insbesondere Kohle, zuvor vergast, CO₂ wird abgetrennt, und in einem sich anschließenden, hocheffizienten GuD-Prozess wird der Wasserstoff verbrannt. Selbst mit Wasserstoff betriebenen Zwischenüberhitzungen lassen sich Wirkungsgrade und CO₂ Bilanzen ansonst konventioneller Kraftwerke verbessern.

Die Komponenten einer Gasturbine, die zusätzlich installiert und modifiziert werden müssen, sind im Wesentlichen:

- Brennstoffpumpe
- Brennstoffregler
- Wärmetauscher
- Brennkammer

Ganz neu müssen das Brennstoffförder- und Brennstoffeinspritzsystem entwickelt werden. Besonders an die Brennstoffpumpen, Brennstoffleitungen und an die Regelventile werden höchste Anforderungen an Sicherheit und Lebensdauer gestellt. Die Brennstoffaufbereitung (bei LH₂ Phasenwechsel flüssig zu gasförmig in zu integrierenden Wärmetauschern) vor der Eindüsung in die Brennkammer und die Einspritzdüsen müssen den Besonderheiten des Wasserstoffs angepasst werden.

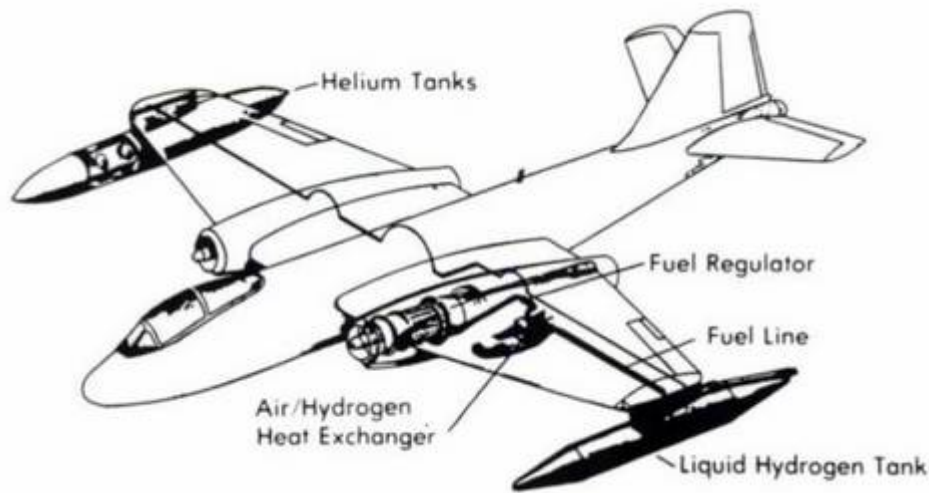


Abb. 60: Für die NACA Tests eingesetzte und modifizierte B-57, 1956

Umfangreiche Erfahrungen mit flüssigem Wasserstoff im Flugbetrieb wurden in Amerika in den 50er Jahren gesammelt. Es wurde im Rahmen eines Projektes über wasserstoffbetriebene Flugzeuge in den Jahren 1956/57 eine B-57 Canberra mit Wasserstoff betrieben. Während des Fluges in größerer Höhe ($M = 0,75$; $h = 50\,000\text{ ft}$) wurde eines der beiden J65-Triebwerke von JP-4-Betrieb auf Wasserstoff umgestellt. Dabei wurde nur die JP-4 Brennstoffregelung für Wasserstoffbetrieb modifiziert.

Vertiefte Erfahrungen im praktischen Betrieb mit kryogenen Brennstoffen konnten auch in der ehemaligen UdSSR gesammelt werden. Unter der Leitung des Konstruktionsbüros Kusnezow wurde ein Experimentaltriebwerk zur Verbrennung von kryogenen Brennstoffen auf der Basis eines NK-8-2U Turbofan-Triebwerkes entwickelt. Es gelang mit diesem Triebwerk erstmalig, den sicheren Betrieb bei Wasserstoffbetrieb während Start, Steigflug, Reiseflug und Landung zu demonstrieren. Ähnliche Aktivitäten gab es auch Anfang der Achtziger. Tupolev stellte 1988 das erste wasserstoffbetriebene Flugzeug TU154 vor. Um die Entwicklung auf dem Gebiet voranzutreiben, entstand Anfang der Neunziger zwischen Tupolev und Daimler-Chrysler Aerospace eine Kooperation namens Cryoplane.



Abb. 61: Cryoplane

Ähnlich wie bei den Kolbenmaschinen lassen sich Temperatur und damit NO_x über eine magere Gemischbildung kontrollieren

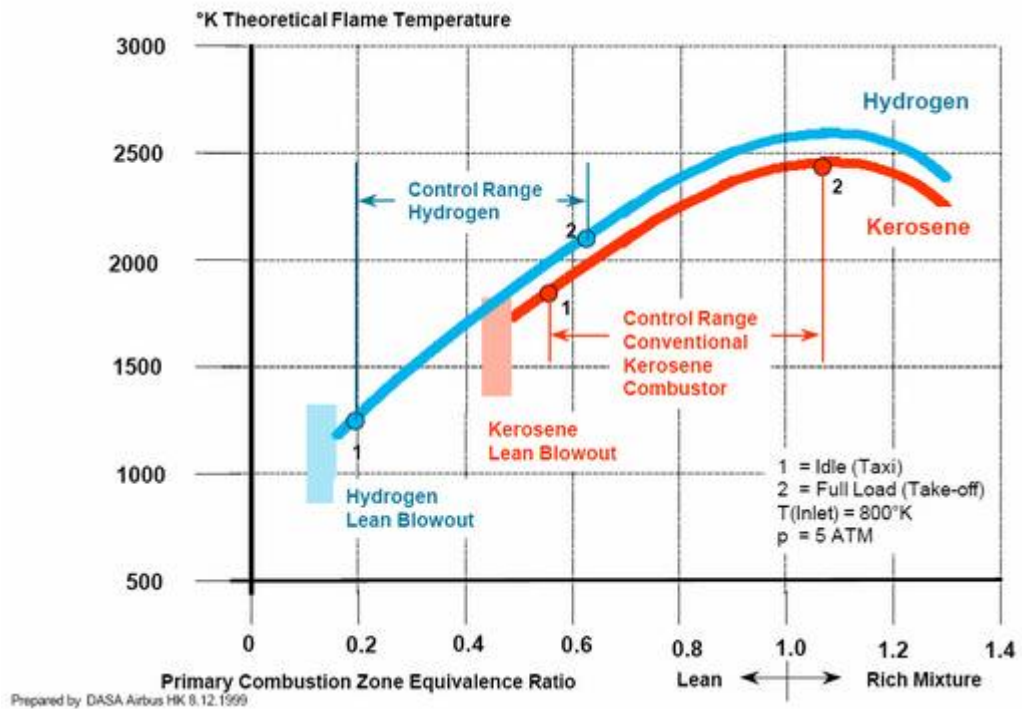


Abb. 62: Temperatur über dem Luftverhältnis

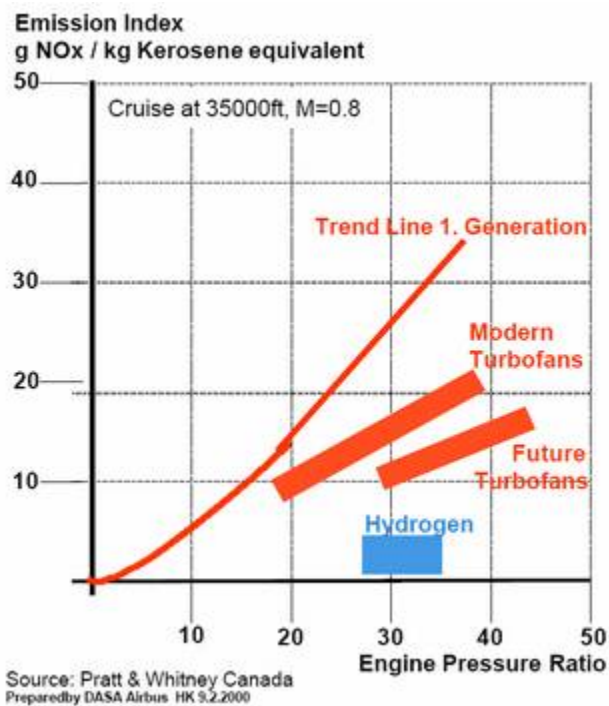


Abb. 63: NOx Emissionsindex über dem Verdichtungsverhältnis

Andere thermische Anwendungen

In Raketenbrennern kann ein Gemisch aus Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser verbrannt werden. Das Wasser limitiert die Temperatur und der entstehende Dampf kann in einer nachgeschalteten Dampfturbine energetisch genutzt werden. Der Gesamtwirkungsgrad einer solchen Nutzung ist jedoch gering erstens wegen der relativ niedrigen Temperatur, bei der der Dampf generiert wird, und andererseits wegen der energieaufwändigen Herstellung von Sauerstoff.

Anstatt Wasserstoff direkt mit Sauerstoff zu oxidieren können auch zweistufige Verfahren ausgelegt werden, bei denen in einer ersten Stufe Wasserstoff ein Metalloxid, z.B. NiO reduziert. Dabei wird Dampf und das Metall selbst generiert. Der Dampf wird in einer Turbine entspannt. Das Metall wird in einer zweiten Stufe wieder mit Sauerstoff oder Luft oxidiert. Dabei entsteht wieder ein heißes Gas, welches in einer Gasturbine energetisch genutzt werden kann.

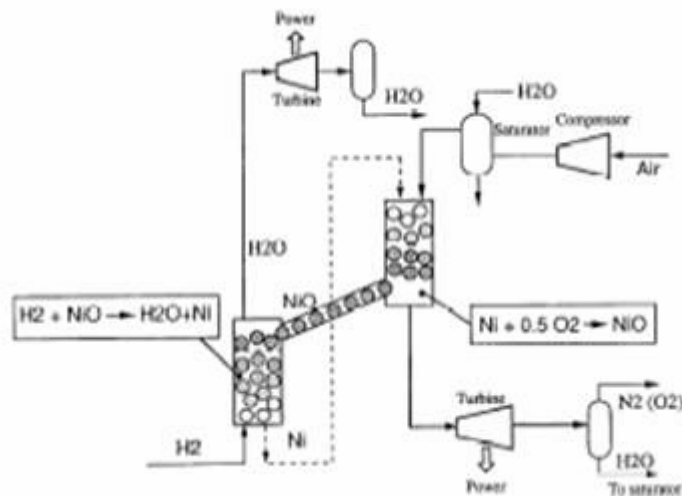


Abb. 64: Schematische Darstellung eines Kreislaufverbrennung
aus *Int Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000) 1209-1215

Eine weitere Variante besteht darin bestehende Wärmekraftmaschinen oder Brenner, die ursprünglich auf Erdgas ausgelegt waren, mit einem Gemisch aus Erdgas und Wasserstoff, auch als "Hythane" bezeichnet, zu betreiben. Hierfür sind je nach Beimengung von Wasserstoff keine oder nur geringe Modifikationen vorzunehmen. In einem weiten Bereich lassen sich die Eigenschaften des Gemisches aus einer linearen Interpolation von Erdgas und Wasserstoff bestimmen. Das EU Projekt NATURALHY analysiert den Transport von Hythane im vorhandenen Erdgasnetz und die maximalen Beimengungen von Wasserstoff in konventionellen Endgeräten wie Heizungsbrennern oder Erdgasherden.

Sicherheitsaspekte (2)

Siehe [www.hysafe.net/BRHS]

Motivation

Für die breite Akzeptanz von neuen Wasserstoff-Technologien muss ein zum heutigen Stand der Technik vergleichbares Sicherheitsniveau erreicht werden. Ein absolutes Sicherheitsniveau ist schwierig zu kommunizieren, probabilistische Ansätze sind kaum verständlich. Es stellt sich somit die Frage nach der relativen Sicherheit einer Technologie, d.h. im konkreten Fall nach den sicherheitstechnischen Unterschieden zwischen Wasserstoff und den derzeit genutzten Kohlenwasserstoffen.

Die Abb. 65 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 Sicherheitsmaßnahmen gezielte H₂-spezifische Untersuchungen notwendig. Ein angepasstes Risikomanagement braucht die Einsicht in das spezielle Verhalten von H₂.

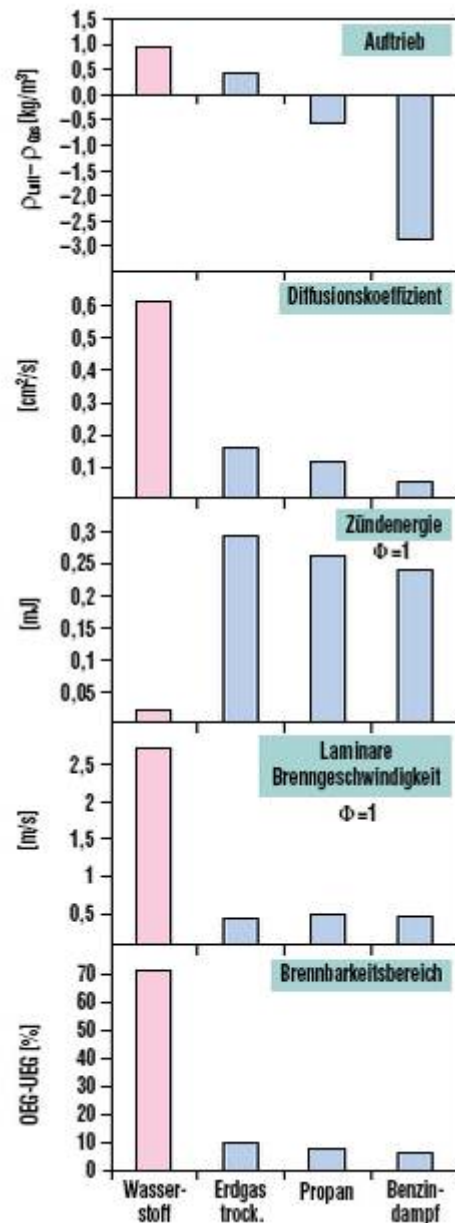


Abb. 65 Vergleich der sicherheitstechnisch relevanten Eigenschaften von H₂ und anderer gasförmiger Energieträger

Risikomanagement

Für das Managen von immer Risiko behafteten Technologien müssen Risiken möglichst exakt quantifiziert und bewertet werden. Unakzeptable Risiken müssen mit Änderungen im Design oder durch Hinzunahmen besonderer Maßnahmen reduziert werden. Das bedeutet dass schon

früh zum Zeitpunkt des Designs eines Systems ein Regelprozess wie in Abb. 66 wiedergegeben initiiert werden muss. Neben diesem konzeptionellen Teil muss der sichere

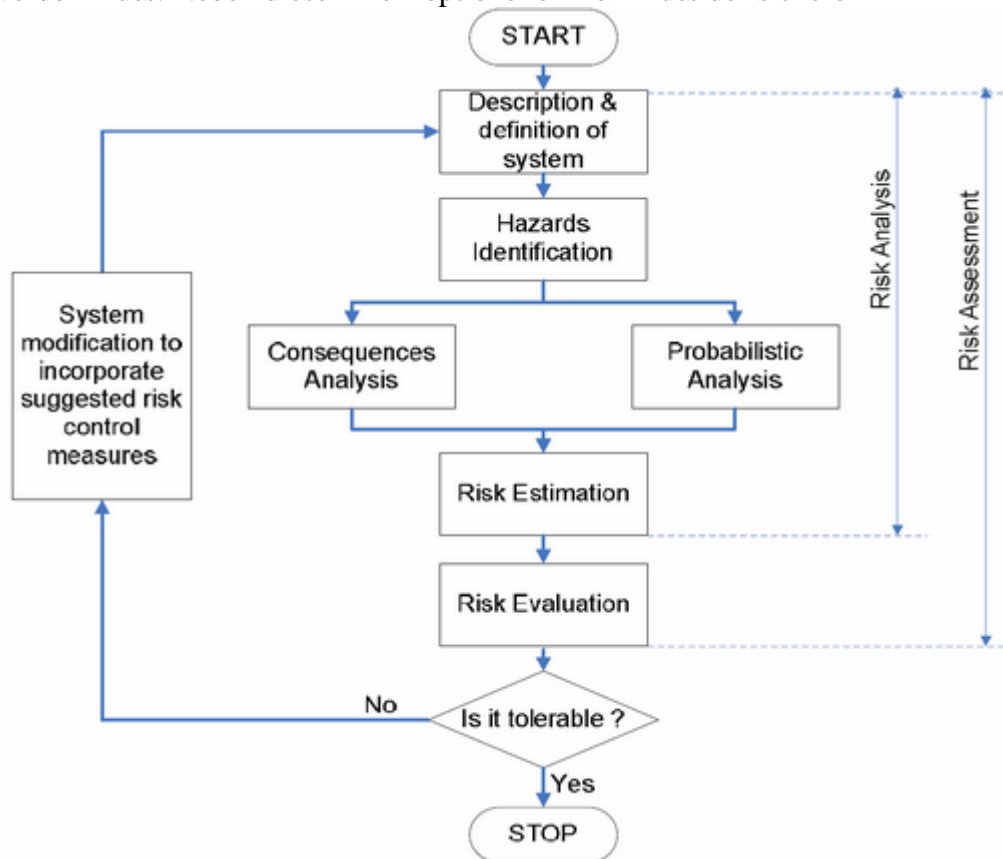


Abb. 66: Regelprozess zum sicheren Design

Betrieb über ein Qualitätsmanagement gewährleistet werden. Kommunikation, Dokumentation und Ausbildung spielen hierbei eine wichtige Rolle.

Risikoidentifizierung

Die initiale Risikoidentifizierung hat insofern eine große Bedeutung als dass sie konservativ und abdeckend sein muss. Folgende Methoden sind für die Identifizierung gebräuchlich.

Hazard and Operability Study HAZOP

HAZOP ist ein Managementwerkzeug, das eine strukturierte Vorgehensweise zur Identifizierung von Gefahren und kritischen Eingriffspunkten bei der Überwachung bietet. Die Anwendung von HAZOP ermöglicht es von einer späten Überwachung und Fehleranalyse von Anlagen oder Produkten, Hard- und Software, hin zu einer frühen sichere Entwicklung, einem sicheren Design zu kommen. Dieses Vorgehen erlaubt somit eine Fehlervermeidung und ist damit üblicherweise finanziell attraktiv.

HAZOP wurde in den 60er Jahren in den USA von Industrie, Armee und Weltraumbehörde entwickelt. Das Ziel war für Astronauten einwandfreie Nahrungsmittel zur Verfügung zu stellen. Der Standard IEC 61508 gibt einige Anhaltspunkte zur Auslegung und Durchführung einer HAZOP-Analyse.

Beim HAZOP-Verfahren nimmt ein Expertenteam der Firma die Untersuchung vor. Zum Einsatz kommen Diskussionen und Befragungen bei Gruppentreffen. Es wird die Bedeutung möglicher Abweichungen für das System, die Benutzer und die Umwelt betrachtet. HAZOP gehört zu den explorativen Verfahren, bei denen weder Ursachen noch Folgen der Abweichungen bekannt sind. Das Ergebnis der HAZOP-Studie kann entweder die Annahme des Entwurfs (u.U. ergänzt um Sicherheitsauflagen) oder die Forderung nach Veränderung sein.

Die Analyse ist im Wesentlichen in zwei Phasen unterteilt:

- 1) Planung und Initialisierung
- 2) Durchführung der Teamarbeit und Schlussfolgerungen

Eine HAZOP-Studie kann durchgeführt werden, sobald ein Vorentwurf der Anlage erstellt ist. Die Analyse kann bzw. sollte also bereits sehr früh, schon bei der Systemkonzeption, anfangen; sie ist aber kein Prozess, der nur bei Beginn abläuft und dann abgeschlossen ist, sondern sie wird während des gesamten Entwicklungsprozesses weitergeführt.

Ein verantwortlicher Manager stellt fest, ob der Einsatz der Studie sinnvoll ist. Er startet sie dann als „Study Initiator“ und benennt den „Study Leader“, der folgende Aufgaben hat:

- 1) Auswahl der übrigen Team-Mitglieder
- 2) Auswahl der sinnvollen Leitwörter (guidewords)
- 3) Moderation der Treffen der Team-Mitglieder (meetings)
- 4) Anweisung der nötigen Design-Änderungen
- 5) Anweisung zur Beendigung der Analyse

Zu 1)

Als optimal ist eine Gruppengröße von vier bis sieben Mitgliedern anzusehen. Zunächst muss jeweils ein Mitglied aus der Designer- und der Benutzergruppe ausgewählt werden.

Die Aufgabe des Designers, normalerweise ein Entwickler des Systems, ist es, das Modell den anderen Team-Mitgliedern vorzustellen und zu erklären. Der Benutzer soll Erfahrungen einbringen über die Umgebungs- und Nutzungssituation des Systems. Optimal für die Studie wäre ein späterer Nutzer des Systems, der schon mit ähnlichen Systemen gearbeitet hat.

Zusätzlich muss ein Protokollführer benannt werden, der Computerkenntnisse besitzt und die Sprache beherrscht, in welcher die Studie durchgeführt wird. Der Protokollführer dokumentiert den Verlauf der Meetings und deren Ergebnisse. Experten werden auf Grund spezieller Fähigkeiten ausgewählt, die für das Produkt als wichtig angesehen werden. Wünschenswerte Fähigkeiten sind z.B. genaueres Wissen über mögliche Fehler und deren Folgen sowie Vertrautheit mit ähnlichen Systemen.

Zu 2)

Für das Team müssen vorher Leitwörter (guidewords) festgelegt werden, die der Leader auswählt. Ein Leitwort beschreibt eine mögliche Abweichung im System von dem normalerweise Erwarteten. Die wichtigsten Leitwörter und ihre Bedeutung sind in nachfolgender Tabelle kurz aufgeführt:

GUIDEWORD (Leitwort)	Allgemeine Bedeutung
NO	Keines der Design-Ziele ist eingetroffen
MORE	Qualitativer, nicht erwarteter Anstieg eines Parameters
LESS	Qualitativer nicht erwartete Verringerung eines Parameters
AS WELL AS	Eintritt eines nicht erwarteten Ergebnisses
PART OF	Teilweiser Eintritt des erwarteten Ergebnisses
REVERSE	Eintritt des Gegenteils

OTHER THAN	Eintritt einer nicht erwarteten Aktion
EARLIER/LATER	Nicht erwarteter Zeitpunkt der Aktion
BEFORE/AFTER	Nicht erwartete Einordnung in eine Sequenz
FASTER/SLOWER	Nicht erwartete Veränderung der Geschwindigkeit

Tabelle 6: Allgemeine Bedeutung von Leitworten

Aus der Verbindung von Leitwort und Prozessvariabler (Parameter) wird erst die Bedeutung erkennbar.

GUIDEWORD + PARAMETER = ABWEICHUNG

Im Gegensatz zu fest installierten Komponenten gibt es in der Anlage während des Produktionsprozesses variable Größen, wie z.B. Kühlwasserdurchfluss, Säuremenge usw., die wir als Prozessvariable oder auch Parameter bezeichnen wollen.

Guide words	Meaning	Parameter	Deviation
No	Negation intention	Flow Level	No flow Zero level
Less	Quantitative decrease	Flow Level Temperature	Low flow rate Low level Low temperature
More	Quantitative increase	Flow Level Temperature	High flow rate High level High temperature
Reverse	Logical opposite	Flow Pressure	Reverse flow Reverse pressure
Part of	Qualitative decrease	Concentration Flow Level	Concentration decrease Flow decrease Level decrease
As well as	Qualitative increase	Concentration of impurity Temperature of substance Level of impurity Pressure of substance	Concentration increase Temperature increase Level increase Pressure increase
Other than	Complete substitution	Concentration of desired substance Level of desired substance Flow of desired substance	Concentration zero Level zero Flow rate zero

Tabelle 7: Beispiel für die Kombination von Leitwort und Parameter

FMEA („Failure Mode and Effects Analysis“, manchmal auch „Fehler Möglichkeits- und Einfluss-Analyse“)

Ziel der Methode ist ein präventiver Qualitätssicherungsansatz, der es ermöglicht, bereits in der Planungs- und Entwicklungsphase das Fehlerrisiko einer Produktkomponente, eines Prozessschrittes oder eines Systems abzuschätzen und zu dokumentieren. Fehlermöglichkeiten sowie deren Ursachen und Wirkungen werden.

Teilschritte einer FMEA:

1. FMEA vorbereiten

Die Durchführung von FMEAs erfolgt in der Regel in interdisziplinärer Teamarbeit. Ein typisches Kernteam besteht aus den Verantwortlichen der Bereiche Produktmanagement, Entwicklung, Fertigung, Qualitätsmanagement, Einkauf und Vertrieb.

Bei Bedarf wird das Kernteam von Experten aus anderen Fachabteilungen oder dem Kunden ergänzt. Weiterhin müssen alle erforderlichen Informationsunterlagen bereitgestellt werden (z.B. Anforderungsliste, Lastenheft, Skizzen, CAD-Unterlagen, Vorgängerprodukt, Modelle, Prototypen, Simulationen, Messergebnisse, FMEAs zu ähnlichen Themen, ...).
Tipp: Verteilen Sie dazu Handouts, verwenden Sie Poster, Beamer o.ä.

2. Systembeschreibung

Gliedern Sie das betrachtete System in einzelne Betrachtungseinheiten (z.B. Baugruppen und Bauteile) und ermitteln Sie auf dieser Grundlage die einzelnen Funktionen und Funktionsstrukturen. Grenzen Sie den Betrachtungsgegenstand ab, der auf Fehler bzw. Schwachstellen untersucht werden soll. Sollte der Systembaum zu umfangreich ausfallen, nehmen Sie eine Klassifikation der Systemelemente vor. Dieser Schritt kann auch vorbereitet werden. Wichtig ist, dass die folgenden Schritte (Spalten des Formblatts) im Team ausgefüllt werden, d.h. potenzielle Fehler gemeinsam identifizieren.

3. Risikoanalyse (FMEA-Formblatt Spalte 1-4)

Spalte 1: Funktion / Bauteil / Prozessschritt Führen Sie die zu analysierenden Systemelemente auf und beschreiben Sie stichwortartig ihre jeweiligen Funktionen.
Spalte 2: Potentieller Fehler / Fehlerart. Listen Sie denkbare, potentielle Fehlerarten für das betrachtete Element auf.

Spalte 3: Fehler-Folge / Auswirkung

Ermitteln Sie die funktionelle Fehlerfolge des Produkts/ Prozesses und dessen Auswirkung auf den Anwender.

Spalte 4: Fehler-Ursache

Jedem aufgezeigten potentiellen Fehler werden alle denkbaren Fehlerursachen zugeordnet.

4. Risikobewertung (FMEA-Formblatt Spalte 5-8)

Die folgenden Kennzahlen A, B, E werden jeweils anhand einer Skala von 1 bis 10 bewertet (siehe Abb. 67).

Spalte 5: Auftreten (A)

Die Auftretenswahrscheinlichkeit potentieller Fehlerursachen wird geschätzt und bewertet.

Spalte 6: Bedeutung (B)

Die Bedeutung der Fehlerfolge für den Anwender wird bewertet.

Spalte 7: Entdeckung (E)

Die Wahrscheinlichkeit wird bewertet, mit der ein Fehler frühzeitig entdeckt wird, z.B. bevor das Teil den Kunden erreicht.

Spalte 8: Risikoprioritätszahl (RPZ)

Maß für das Gesamtrisiko jeder potentiellen Fehlerursache $RPZ = A * B * E$. Evtl. wird eine Punktegrenze für Handlungsbedarf festgelegt.

5. Maßnahmen festlegen (FMEA-Formblatt Spalte 9-11)

Spalte 9: Festlegung vorbeugender Maßnahmen

Fehlervermeidende vor auswirkungsbegrenzenden vor fehler-entdeckenden Maßnahmen.

Spalte 10: Verantwortlichkeit und Terminvorgabe eintragen.

Spalte 11: Die durchgeführten Maßnahmen und Ergebnisse können hier eingetragen werden.

6. Neubewertung (FMEA-Formblatt Spalte 12-15)

Basierend auf den getroffenen Maßnahmen wird für den neuen Zustand das Restrisiko bewertet und in Relation zur ursprünglichen RPZ gestellt, um zu entscheiden, ob weitere Verbesserungsmaßnahmen notwendig sind.

Beispiel einer durchgeführten FMEA-Analyse für eine Membranfiltration

FMEA Membranfiltration														
1	2	3	4	5-8				9	10	11	12-15			
Merkmale bzw. Baugruppe	Fehler	Wirkung	Ursache	A	B	E	RPZ	Abhilfe	Verantw. / Termin	Kontrolle/ Bem.	A	B	E	RPZ
Membranplatten und Permeatsystem	Platten beschädigt	Schlamm tritt ein	Schweißfehler	2	10	1	20	Regulierung 100%						
			Handling bzw. Lagerung und Transport	5	10	6	300	Entdeckung verbessern, sicherheitstechnische Anweisungen						
			Einleitung Faser- und Grobstoffe	2	10	6	120	1mm Siebung vorgeschrieben						
	Platten werden dicht	Filtrationsleistung sinkt	toxische membranschädigende Stoffe	4	10	6	240	Abwasserzusammensetzung vorschreiben						
			Zeitintervalle zu lang	2	5	1	10	weitere Erfahrungswerte sammeln						
			Biofouling	2	5	1	10							
			zu starke hydraulische Belastung, Anlage überlastet	4	5	1	20							
Tragegestell	Korrosion	tragende Bauteile geschwächt	falscher Werkstoff	3	5	8	120	für den jeweiligen Anwendungsfall angepasste Werkstoffe verwenden						
							0							
Antrieb	Ausfall Motor	Reinigung ungenügend	Kurzschluss, Motorschaden	2	6	2	24							
							0							
Reinigungssystem - Luftspülung	Luftspülung fällt aus	Membran verstopft, Deckschichtbildung	Gebälseaustausch	2	6	2	24							
			verstopfen der Belüftungsöffnungen	3	6	7	126	saubere Verarbeitung						
	Luftmenge nicht ausreichend	ungenügende Abreinigung	Dimensionierungsfehler	2	6	8	96	Testlauf						
Reinigungssystem - Mediumspülung	Spülpumpe fällt aus	keine Intensivreinigung	Pumpenausfall	2	6	2	24							
	Spülmenge nicht ausreichend	ungenügende Abreinigung	Dimensionierungsfehler	2	6	8	96	Testlauf						
Rollenlagerung	eine Laufrolle blockiert	Lage verändert sich	Lagerschaden, Lebensdauer	7	5	8	280	Wirkleistungsmesser						
	Lagerzapfen korrodiert	Lage verändert sich	falsches Material	3	5	8	120	angepasste Werkstoffe						

Abb. 67: Beispiel einer FMEA Analyse für eine Membranfiltration (Quelle IPP Bayern)

SABINE

Insbesondere Brennstoffzellensysteme stellen eine neuartige Kombination von verfahrenstechnischen Merkmalen dar. Zum sicheren Nachweis der Erfüllung der anwendbaren Sicherheitsanforderungen konnte jedoch nicht auf ein vollständiges Normen- und Regelwerk zurückgegriffen werden. Sicherheitsanalysen sind jedoch auch für prototypische Geräte notwendig. Deswegen wurde speziell zur Sicherheitsanalyse von Brennstoffzellen-Heizgeräten die Methode SABINE in einem deutschen Forschungsprojekt entwickelt, die eine Kombination von HAZOP für die Stoffströme und FMEA für die (Unter-)Systeme darstellt.

SABINE-Sicherheitsanalyse System _____ Subsystem _____ Blatt _____ vom _____

Betriebsart: normal anfahren abfahren

Stoffstrom/Energiestrom/ Signal:

Sollfunktion:

vorläufige Gefahrenfeldanalyse: Gefahren durch ...	
hohe Temp. <input type="checkbox"/>	hohe Drücke <input type="checkbox"/> Bild. explos. Gemische <input type="checkbox"/> Bildung tox. Gemische <input type="checkbox"/> Gefahr d. Strom/Spannung <input type="checkbox"/>
Parameter: Massenstrom <input type="checkbox"/> Druck <input type="checkbox"/> Temperatur <input type="checkbox"/> Stoffzusammensetzung <input type="checkbox"/> Energie <input type="checkbox"/> Zustand <input type="checkbox"/> Aktion <input checked="" type="checkbox"/>	
Leitwort: nein/nicht <input type="checkbox"/> kein/keine <input type="checkbox"/> mehr <input type="checkbox"/> weniger <input type="checkbox"/> sowohl als auch <input type="checkbox"/> teilweise <input type="checkbox"/> Umkehrung <input type="checkbox"/> anders als <input type="checkbox"/>	
Folgen und Auswirkungen	Beherrschung der F. u. A.
Ursachen	Ursachen-Vermeidung/-Ausschluss
Detektion und danach zu ergreifende Maßnahmen	
Prüfkategorie: Zeichnungs- und Dokumentenprüfung <input type="checkbox"/> praktischer Test <input type="checkbox"/> Studie <input type="checkbox"/> noch zu bestimmen <input type="checkbox"/>	
Prüfprozedur	

Abb. 68: SABINE Formular (Quelle: TÜV Rheinland)

Deterministische Konsequenzen-Analyse

Ausgehend von Erfahrungen in dem Umgang mit konventionellen gasförmigen Energieträgern oder Erfahrungen bezüglich Reaktorsicherheitsuntersuchungen werden alle prototypischen Elemente einer Ereigniskette, die zu einem potentiellen oder sich tatsächlich ereignetem Stör- oder Unfall gehören, analysiert. Für die Bestimmung der Folgen 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. 69 aus vier Hauptschritten, die im Folgenden kurz vorgestellt werden.

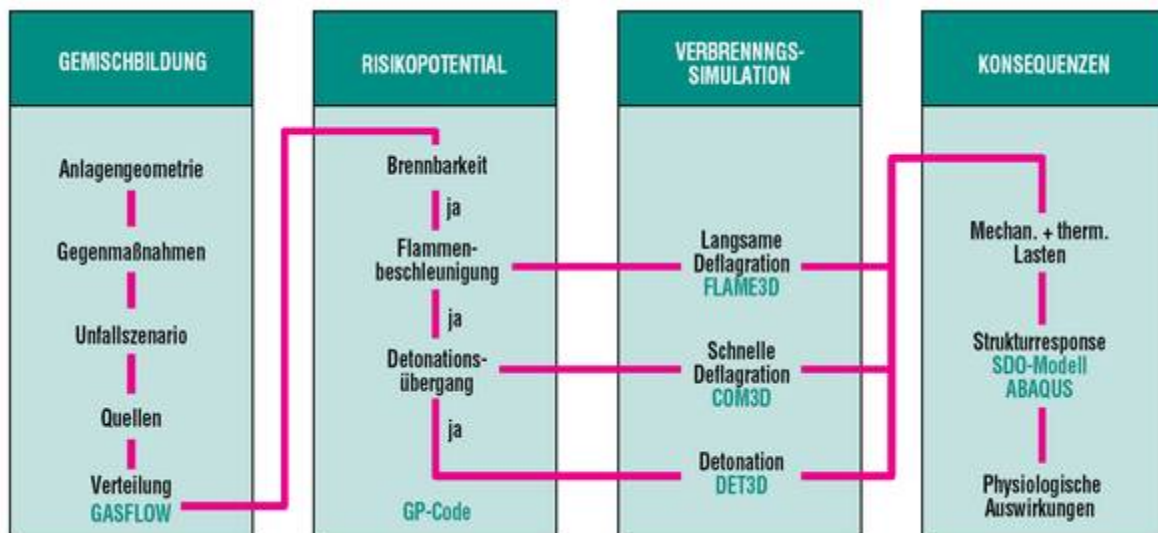


Abb. 69 Analysenmethodik zur Bestimmung von Konsequenzen vorgegebener Szenarien

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.

Abb. 70 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.

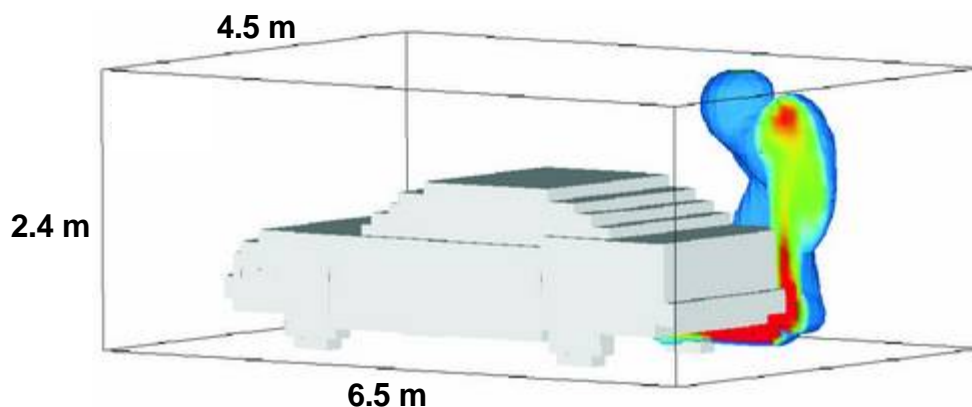


Abb. 70: Beispiel-Szenario Wasserstoff-Fahrzeug in der Garage

Risikopotential „Verbrennungsregime“

Nach Berechnung der H₂-Konzentrationen stellt sich als nächstes die Frage, welche Gefährdung die Eigenschaften im Vergleich mit anderen Energieträgern 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.

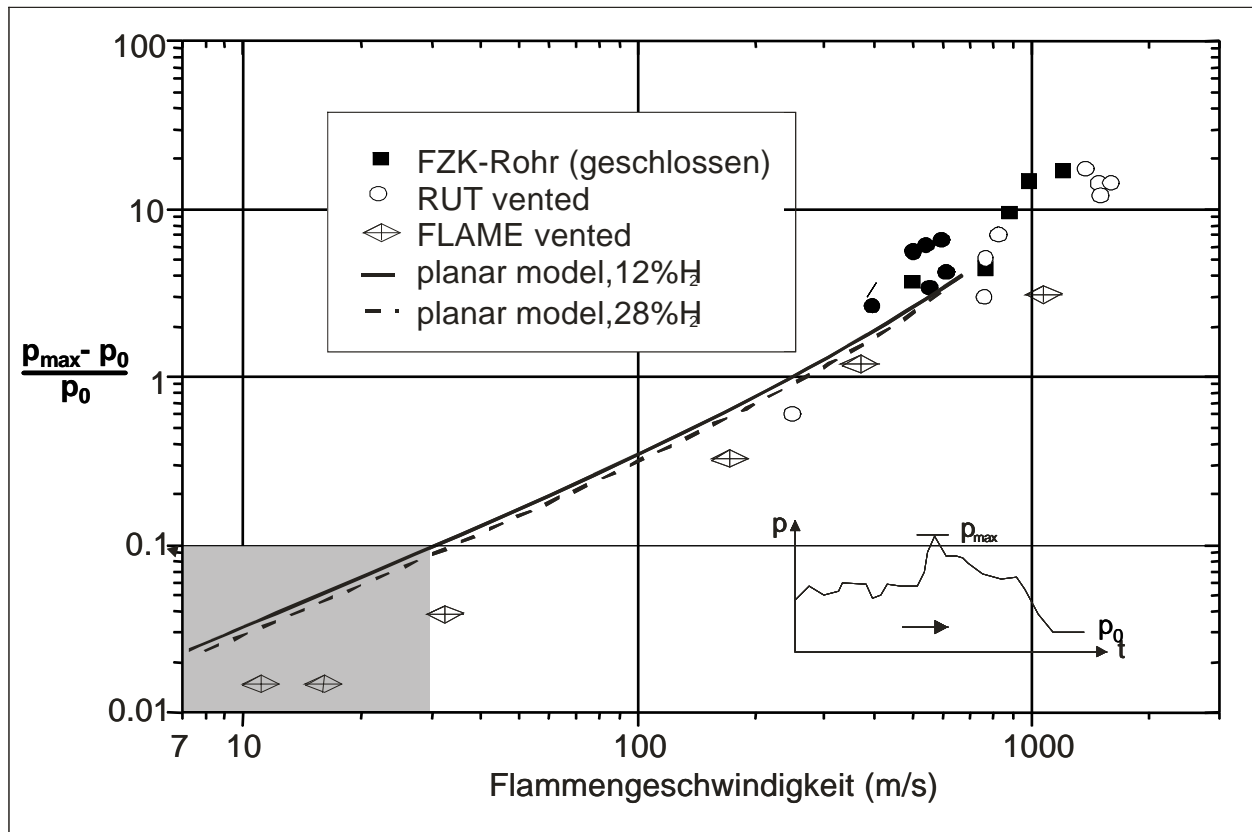


Abb. 71: Druck in Abhängigkeit von der Flammengeschwindigkeit

Besondere Bedeutung kommt daher der Vorhersage der Flammengeschwindigkeit zu [27]. Die entsprechenden Korrelationen, wie sie zum Beispiel im GP-Programm implementiert sind, erlauben die Vorhersage des Verbrennungsregimes als Funktion von Gaszusammensetzung, Druck und Temperatur erlaubt [28]. Abb. 72 stellt eine „Verbrennungslandkarte“ dar, die angibt, welche H₂-Luft- Dampf-Mischungen bei dem gegebenen Druck p_0 und Temperatur T_0 inert sind (weiße Fläche), bzw. eine langsame Deflagration (gelb), eine schnelle turbulente Deflagration (ocker) oder eine Detonation (rot) zulassen. Die verschiedenen Verbrennungsformen korrelieren mit maximal möglichen Flammengeschwindigkeiten, die etwa bis zu 100 m/s (gelb), bis zu 800 m/s (ocker), bzw. bis zu 2000 m/s (rot) betragen.

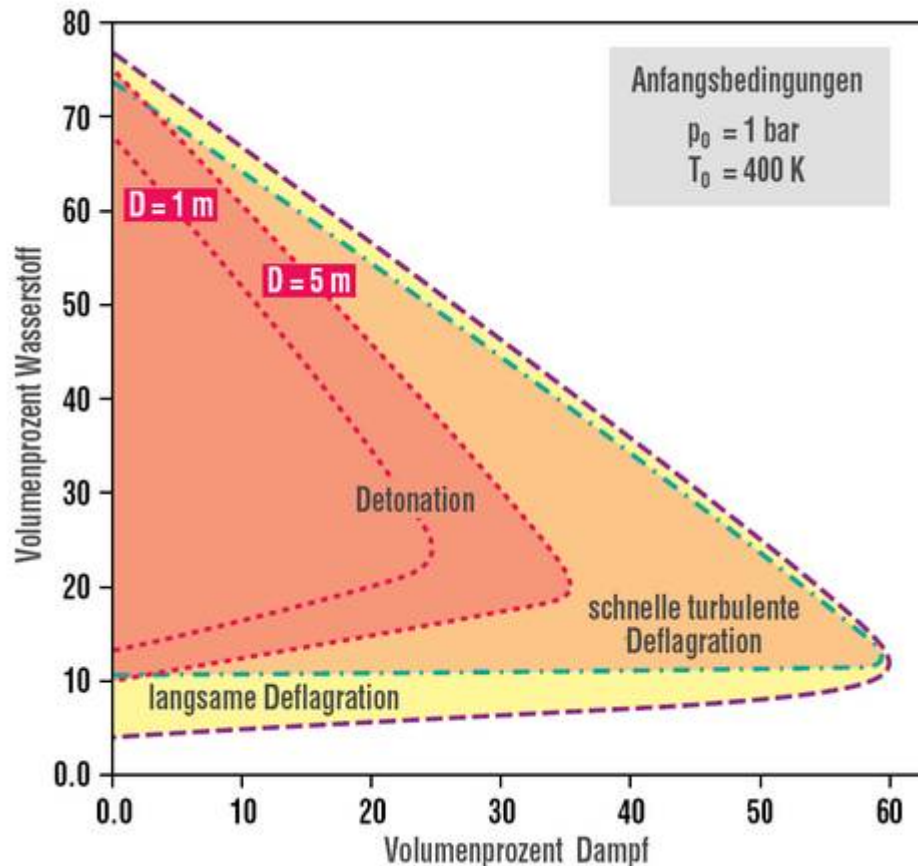


Abb. 72: Verbrennungsregimes für H₂-Dampf-Luftgemische. Wichtigste sicherheits-relevante Eigenschaft der verschiedenen Wasserstoff-Verbrennungsformen ist die maximal mögliche Flammengeschwindigkeit: gelb ² 100 m/s, ocker ² 800 m/s, rot ² 2000 m/s. Ausgabe des GP-Codes.

Im Gegensatz zu den Deflagrationenkriterien, die skalenunabhängig sind, zeigt das Detonationskriterium eine Abhängigkeit von der charakteristischen Größe D der Gas Mischung; d.h. eine große Gaswolke besitzt weitere Detonationsgrenzen als eine kleine. In dem obigen Garagenfall ergab die Auswertung der berechneten transienten H₂-Verteilung nur geringe Mengen an schnell brennbaren Mischungen und keine detonationsfähigen Zusammensetzungen. Die H₂-Freisetzungsrate von 0,34 g H₂/s führt zu keinen nennenswerten Risiken, weil diese Quelle durch die natürlich vorhandenen Verteilungsmechanismen (molekulare und turbulente Diffusion) hinreichend verdünnt wird. Bei der Freisetzung derselben H₂-Menge mit 3,4 g H₂/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 H₂-Verbrennungsversuchen auf unterschiedlichen Skalen bis zu 500 m³ Versuchsvolumen verifiziert.

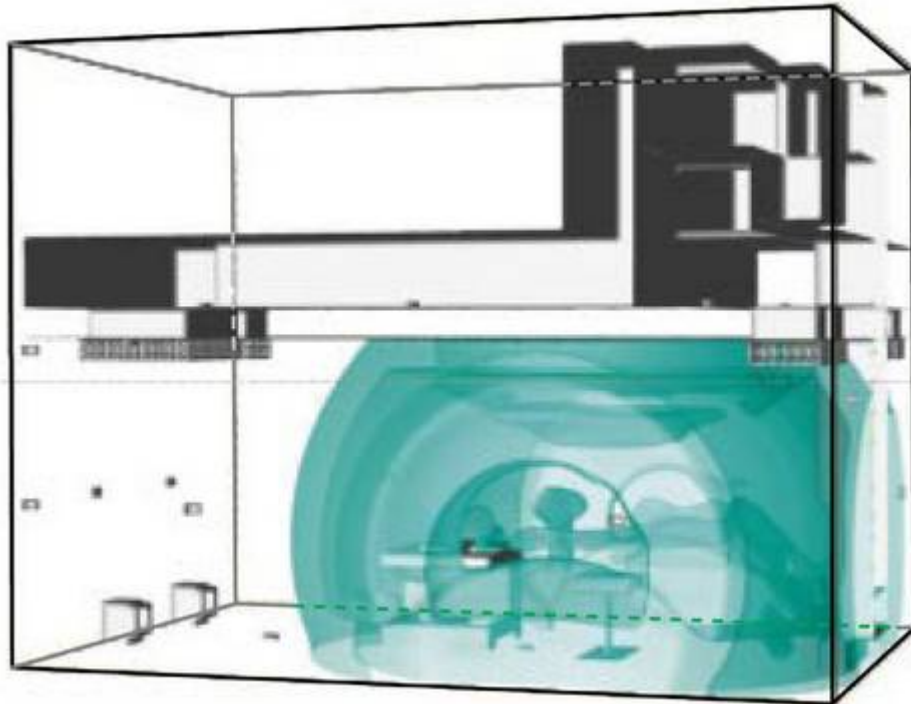


Abb. 73: Turbulente Deflagration von ca. 16g Wasserstoff in einer Versuchskammer

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. 69). Abb. 73 zeigt als Beispiel die Berechnung einer schnellen turbulenten H₂-Deflagration mit COM3D. In diesem Fall verbrannte eine lokale, 0,5 m³ große H₂-Luftmischung in einer 160 m³ großen Versuchskammer. Die berechnete Ausbreitung der Druckwelle ist als Fläche konstanten Drucks im Raum dargestellt (1.1 bar) [29]. 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.

Konsequenzen

Das eigentliche Ziel der Analyse, welche Konsequenzen der theoretisch berechnete Verbrennungsprozess für die Umgebung hätte, wird im letzten Schritt erreicht. 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 eine Hierarchie von Modellen zu Verfügung: Für erste Abschätzungen genügen oftmals einfache Modelle (wie z.B. ein sog. Single-Degree-Oscillator-Modell), für Detailanalysen in 3D werden üblicherweise kommerzielle Programme ABAQUS, PAMCRASH, LSDYNA etc eingesetzt.

Hier soll nur kurz auf das Eingangs erwähnte einfachste 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. 74 links), und seine maximale Auslenkung x_{\max} wird durch Lösung der entsprechenden Differentialgleichung berechnet [30]. Dieser dynamisch bewirkten Auslenkung x_{\max} kann dann ein effektiver statischer Druck $p_{\text{eff}} = k \times x_{\max}$ zugeordnet werden, der dieselbe Strukturauslenkung x_{\max} erzeugen würde wie die dynamische Drucklast.

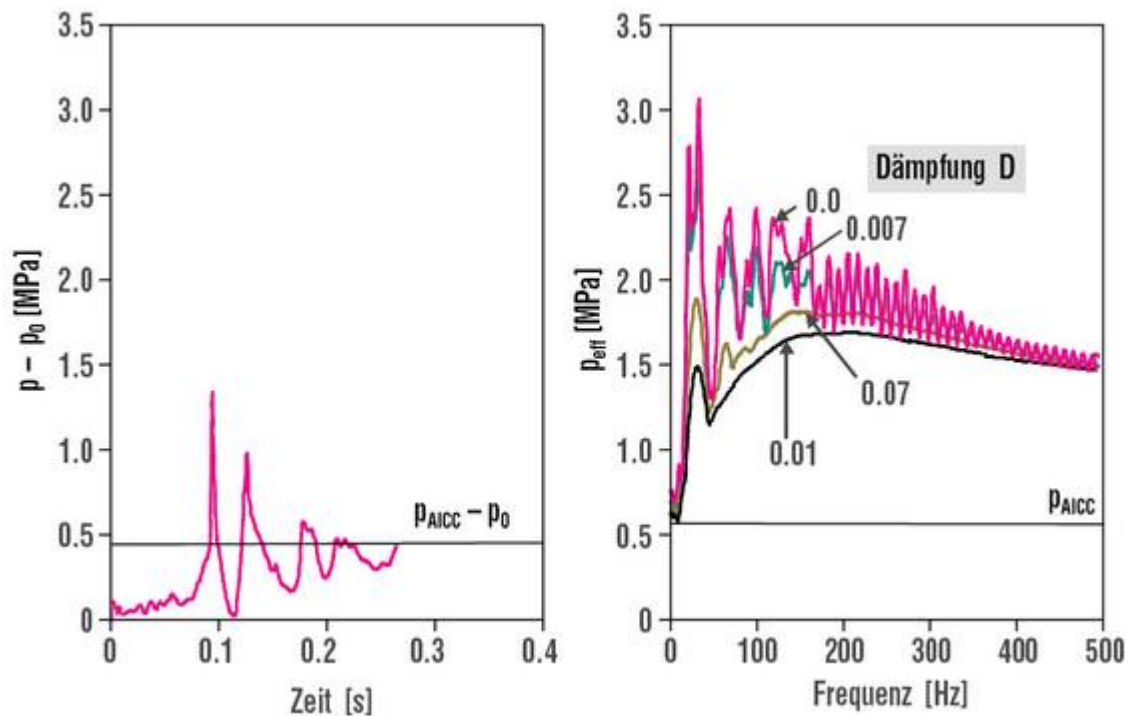


Abb. 74: Statistischer Vergleichsdruck einer Druckwelle berechnet mit dem SDO Modell

Abb. 74 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. 74, 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 $p_{\text{eff}} \gg p_{\text{AICC}}$. Bauteile, die in Resonanz mit den Druckspitzen liegen, erfahren besonders hohe Belastungen (bis zu $p_{\text{eff}} = 6 p_{\text{AICC}}$). In Mehrraum-Geometrien können somit komplexe Druckverläufe und stark erhöhte effektive Lasten auftreten, was in den strukturmechanischen 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 und spezifischem Impuls. Je nach Größe dieser Welleneigenschaften kann es zu Trommelfellschäden, Lungenverletzungen oder Ganzkörpertranslationen mit Aufprallverletzungen kommen. Thermische Strahlung der verbrannten Gase verursacht Schmerzempfindungen ($>2\text{s} \times 2 \times 10^4 \text{W/m}^2$) oder Verbrennungen (z.B. $30 \text{s} \times 5 \times 10^3 \text{W/m}^2$) auf den betroffenen Hautregionen. Die Verbrennungssimulation liefert Gastemperaturen, Überdrücke und Impulse, aus denen die physiologischen Effekte abgeschätzt werden können.

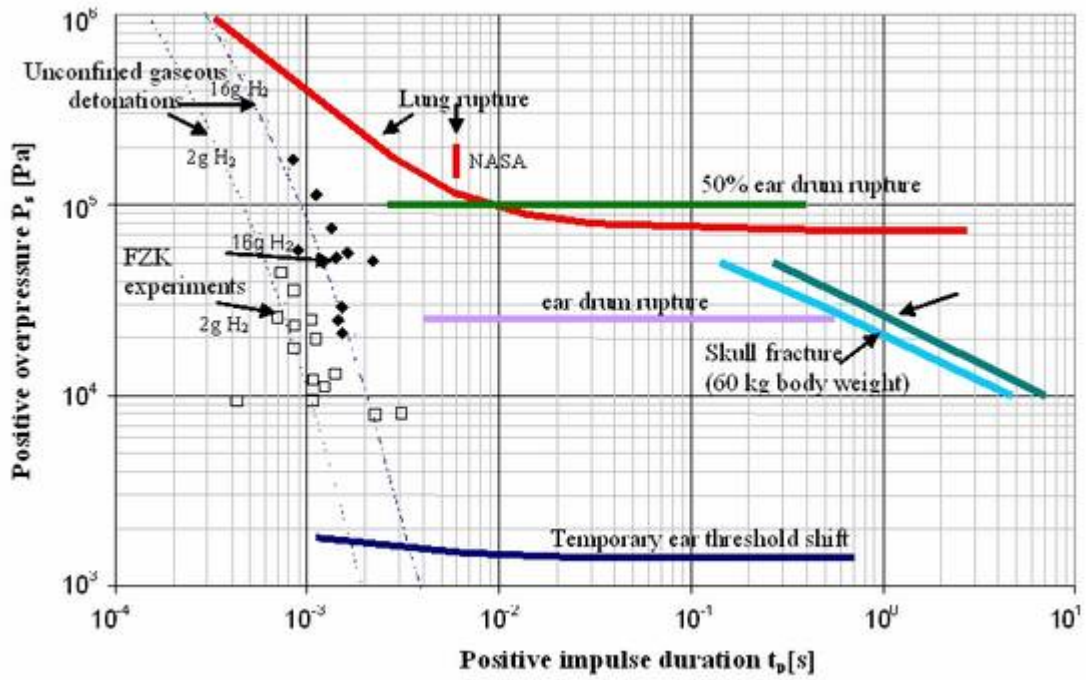


Abb. 75: Grenz-Druckbelastungen für den menschlichen Körper

Nationale und Internationale Aktivitäten (1)

Projekte

Windenergiespeicher

Auf Grund des nicht deckungsgleich anfallenden Bedarfs und Angebot von Windenergie ist ein Speicher dieser natürlichen regenerativen Leistung attraktiv. Ohne solch einen Speicher wird das Leitungsnetz stark belastet, Reservekapazitäten müssen bereitgestellt werden und exakte teure Prognosen über die möglichen Verteilungen und jeweiligen Zeitprofile der Winde müssen erstellt werden. Ohne einen Speicher wird das System nur teilweise genutzt und wertvolle regenerative Energie in Form von Wind geht verloren.

Die Projekte, welche solche Systeme untersuchen sind:

HyWindBalance

[<http://www.hywindbalance.de/>]

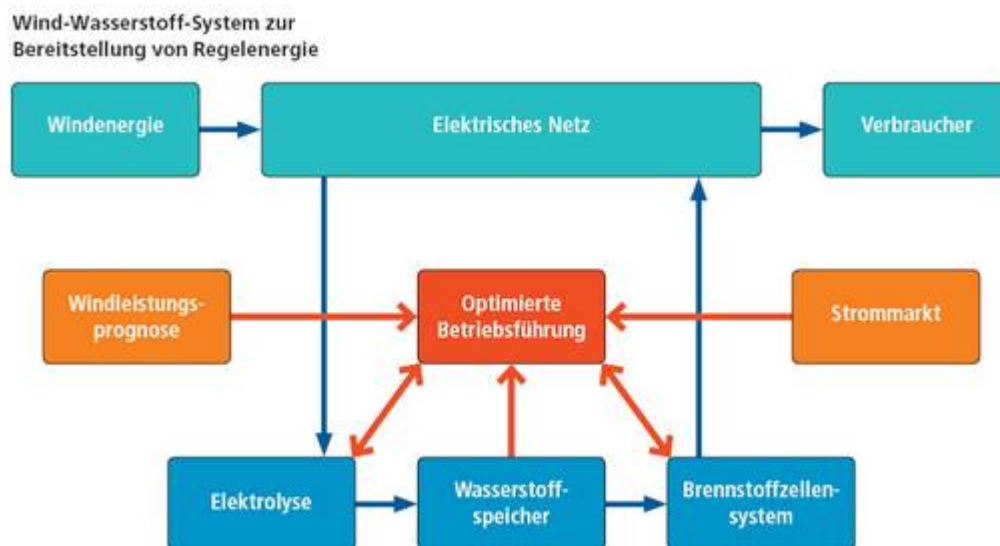


Abb. 76: HyWindBalance

Norwegische Insel Utsira
[\[http://www.hydro.com/en/press_room/news/features/utsira_lighthouse.html\]](http://www.hydro.com/en/press_room/news/features/utsira_lighthouse.html)

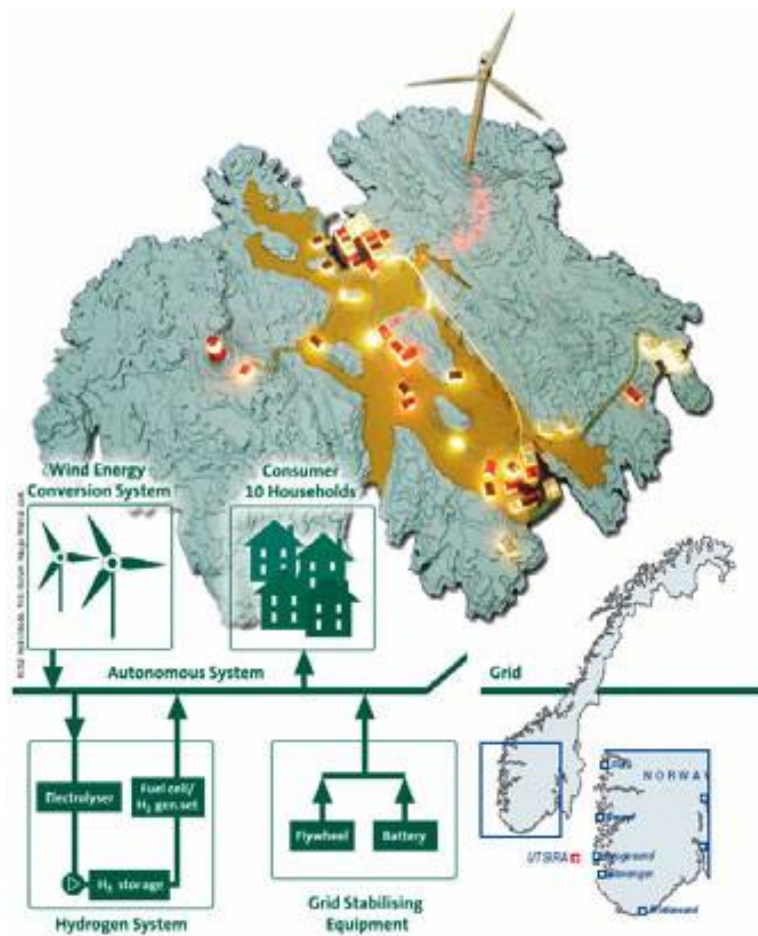


Abb. 77: Installation zur Windenergiespeicherung auf der norwegischen Insel Utsira

HaRI
[\[www.bryte-energy.com/services\]](http://www.bryte-energy.com/services),
[\[http://www.beaconenergy.co.uk/resources_3.html#hydrogen\]](http://www.beaconenergy.co.uk/resources_3.html#hydrogen)

Projekt

Tankstelle

Der Platzbedarf und die Anbindung an vorhanden großskalige Produktionen legen eine Tankstelle mit einem LH₂ Speicher nahe. Linde propagiert das in Abb. 78 wiedergegebene Design.

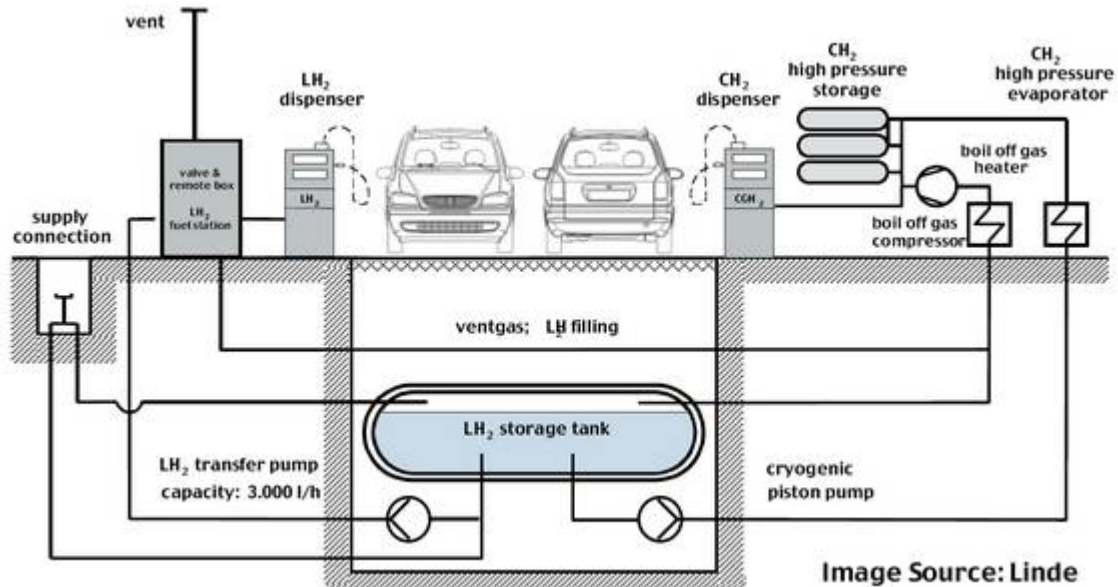


Abb. 78: Konzeption einer Tankstelle mit LH₂ Speicher

Projekte, die sich dem Thema Tankstelle widmen sind:

HyFleet::CUTE

Ein Brennstoffzellen-Busprojekt der EC mit Beteiligung von Island und Australien. Unterschiedliche Tankstellen wurden zum Betrieb der Busflotte benötigt.

CEP Clean Energy Partnership

Erste voll-integrierte CGH₂- und LH₂-Tankstelle in Berlin betrieben von einem Konsortium.

HyApproval

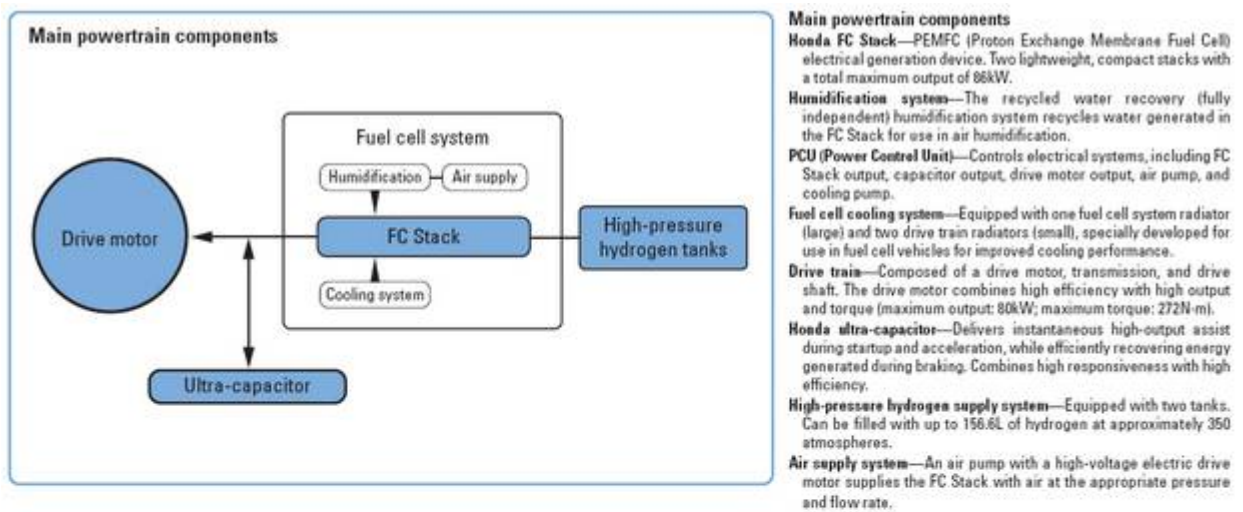
EC Projekt, welches die Zulassung von Wasserstofftankstellen innerhalb Europa standardisieren, zumindest erleichtern soll.

Brennstoffzellenauto (Fuel Cell Vehicle FCV)

Honda FCV



Abb. 79 Honda FCV



Powertrain layout

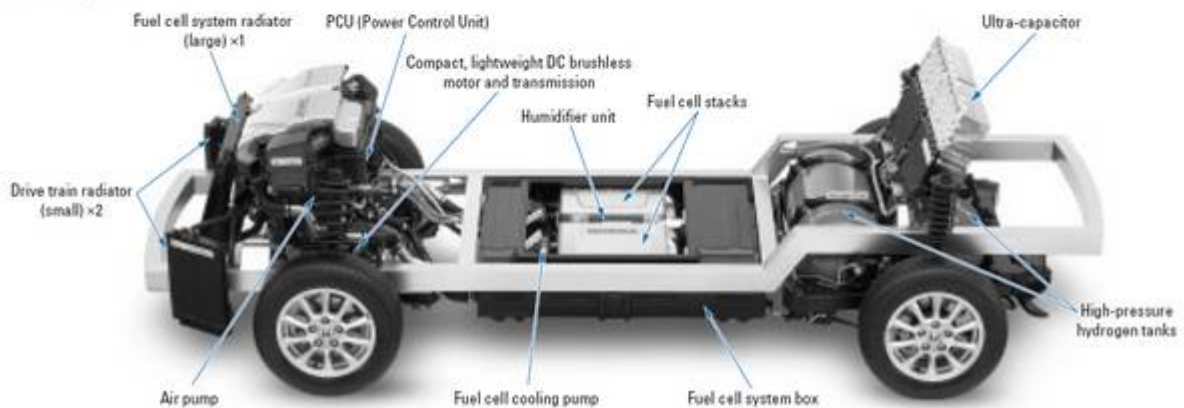


Abb. 80: Details für das FCV von Honda

Politische Ebene

IPHE (International Partnership for Hydrogen Economy)

Von der IPHE anerkannte Projekte findet man unter
[www.iphe.net/recognizedProjectprofiles.htm]

EU HFP (European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform)

[www.hfpeurope.org]

Technologische Ebene

IEA HIA (International Energy Agency – Hydrogen Implementation Agreement)

[www.ieahia.org]

EC FPs (European Commission Framework Programs)

Die in den Jahren 2002-2006 (FP6) co-finanzierten Wasserstoff und Brennstoffzellenprojekte sind beschrieben in

[ec.europa.eu/research/energy/pdf/hydrogen_synopses_en.pdf]

Referenzen

Literatur

[1a] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry

[1] Winter, C.-J., The hydrogen energy economy, Int Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) S. 1095-1097

[2] Dunn, S., Hydrogen Futures: Towards a Sustainable Energy System, Worldwatch Paper 157, August 2001, ISBN 1-878071-59-9

[3] de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffwirtschaft

[4] Schmieder, H., Henrich E., Dinjus, E., Wasserstoffgewinnung durch Wasserspaltung mit Biomasse und Kohle, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6556, 2000

[5] Lovins, A., 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/nm/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 Sønnderberg 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] Schulte, I., Hart, D., van der Vorst, R., 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.hfpeurope.org)

[15] HySociety (www.hysociety.net)

- [16] Uhde GmbH. Hydrogen. 2006.
http://www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver.pl/archive/upload/uhde_brochures_pdf_en_7.00.pdf
- [17] E. TZIMAS, C. FILIOU, S.D. PETEVES and J.-B. VEYRET,
HYDROGEN STORAGE: STATE-OF-THE-ART AND FUTURE PERSPECTIVE, Petten, The Netherlands, EUR 20995 EN (<http://setris.jrc.nl/index.php?menu=4&page=../downloads/publications&sellItem=2>)
- [18] W.A. Amos, Costs of storing and transporting hydrogen, NREL/TP-570-25106, National Renewable Energy Laboratory, Golden, USA, 1998.
- [19] M.T. Syed *et. al.*, An economic analysis of three hydrogen liquefaction systems, *Int. J. Hydrogen energy*, 23, 7, 1998, pp. 565-576.
- [20] Hori M., et.al., Synergistic Hydrogen Production by Nuclear-heated steam Reforming of Fossil Fuels, 1st COE-INES Int. Symp. on Innovative Nuclear Energy Systems for Sustainable Development of the World, Oct. 31-Nov. 4, 2004, Paper 43.
- [21] Norsk Hydro. Hydro Electrolysers. 2002.
- [22] Karl-Heinz Tetzlaff, Bio-Wasserstoff, ISBN 3-8334-2616-0 www.bio-wasserstoff.de
tetzlaff@bio-wasserstoff.de
- [23] Thauer
- [24] A.M. Gerrard, Guide to capital cost estimating, 4th Edition, Institution of Chemical Engineers, Rugby, UK, 2000.
- [25] Buderus Magazin: Wind, Wasserstoff, Wärme–Innovative Heiztechnik in Stralsund, Wetzlar, Nr. 3 1998, S. 12
- [26] W. Breitung, G. Necker, B. Kaup, A. Veser, Proc. of the 4th Int. Symposium on Hydrogen Power, 9-14. Sept. 2001, Stralsund, Germany, Vol. 2, p.368
- [27] 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
- [28] A. Gavrikov, A. Lelyakin, W. Breitung, S. Dorofeev, Bericht FZKA 6812, 2003
- [29] E. Warzecha, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Januar 2004
- [30] W. Breitung, W. Baumann, U. Bielert, B. Burgeth, S. Dorofeev, B. Kaup, A. Kotchourko, G. Necker, R. Redlinger, P. Roysl, J. Starflinger, G. Stern, J.R. Travis, A. Veser, Z. Xu, Forschungszentrum Karlsruhe, Bericht FZKA 7085, 2005
- [31] V. Heinzl, Skriptum Brennstoffzellen Uni Karlsruhe, private Kommunikation
- [32] N. Boukis, private Kommunikation

Internet

(Die folgende Liste kann per drag and drop in eine HTML Datei überführt werden.)

```

<dl>
<dd>

<h2>General Hydrogen </h2>
<dl>
<dd><a href="http://www.iphe.net" > IPHE Home Page </a> </dd>
<dd><a href="http://www.ieahia.org/" > IEA Hydrogen Program </a> </dd>
<dd><a href="http://www.generallyhydrogen.com/php/industryNews.php" > General Hydrogen - Industry News </a> </dd>
<dd><a href="http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/" > EERE Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program Home Page </a> </dd>
<dd><a href="http://www.ch2bc.org/index14.htm" > International Clearinghouse H2 </a></dd>
<dd><a href="http://www.hpath.org/" title="PATH" > PATH </a></dd>
<dd><a href="http://www.californiahydrogen.org/" > California Hydrogen Business Council - Welcome to the California Hydrogen Business Council </a> </dd>
<dd><a href="http://www.hydrogen.org/indexd.html" > HyWeb - Wasserstoff Brennstoffzelle Hydrogen Fuel Cell Information </a> </dd>
<dd><a href="http://www.hamburg-messe.de/h2expo/h2_de/start_main.htm" > H2 Expo </a> </dd>
<dd><a href="http://www.risoe.dk/rispubl/energy_report3/ris-r-1469.htm" > Risoe Energy Report 3 - Hydrogen and its competitors </a> </dd>
<dd><a href="http://www.h2foresight.info" > Nordic H2 Energy Foresight </a> </dd>
<dd><a href="http://www.irh.uqtr.ca/" > Hydrogen Research Centre </a><a href="http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/" title="Thermophysical Properties" > Thermophysical Properties </a><a href="http://www.irh.uqtr.ca/" > </a></dd></dl>
<hr />

<h2>Hydrogen Safety </h2>
<dl>
<dd><a href="http://search.nrel.gov/query.html?col=eren&ht=517965421&qp=&qs=&qc=eren&pw=100%25&mp;la=en&charset=iso-8859-1&si=0&fs=&qt=&ex=&rq=0&oq=&ct=757471667&ws=0&qm=1&q1=&st=11&nh=10&lk=1&rf=0" > Topic Hydrogen Safety </a></dd>
<dd><a href="http://www.hydrogensafety.com/" > hydrogensafety - company &quot;selling&quot; hydrogen safety </a> </dd>
<dd><a href="http://www.google.com/search?q=hydrogen+safety&sourceid=opera&num=0&ie=utf-8&oe=utf-8" > Google search for &quot;hydrogen safety&quot; </a> </dd>
<dd><a href="http://www.appice.es/mailling/noticias/sai5/not7e_01_05_04.htm" > Demonstartion of Hydrogen Safety in Appice - Newsletter of Spanish H2 Association </a><a href="http://www.ca.sandia.gov/matlsTechRef" > Material compatibility database of the DoE</a></dd>
<dd><a href="http://www.galcit.caltech.edu/detn_db/html/db.html" > Detonation database of Joe Shepherd </a></dd>
</dd></dl>

<h3>Hydrogen Sensors </h3><dl>
<dd><a href="http://www.h2scan.com/" > H2scan - Hydrogen specific sensor techniques </a></dd>
<dd><a href="http://www.sbuu.com/Hydrogen/index.html" > SBUV - Hydrogen fire detectors </a></dd>
<dd><a href="http://www.fuelcellsensor.com/" > fuelcellsensor </a></dd>
<dd></dd></dl>

<h3>Rules, Codes & Standards and Guidelines</h3><dl>
<dd><a href="http://hccsp.ansi.org/" > ANSI Codes and Standards Portal </a> </dd>
<dd><a href="http://www.iso.org/" > ISO Portal </a> </dd>
<dd><a href="http://www.harmonhy.com/" > EC Project HarmonHy </a> </dd>
<dd><a href="http://www.maxiquest.net/" > Maxiquest FP5 project for pre-normative research - standards </a> </dd>
<dd><a href="http://www.hydrogenandfuelcellsafety.info/" > Hydrogen and Fuel Cell Safety - Online resource for the US Hydrogen and Fuel Cells C&S Coordination Committee </a> </dd>
<dd><a href="http://www.hydrogensafety.info/" > Hydrogen Safety Report - monthly codes and standards publication of the National Hydrogen Association </a></dd>
<dd><a href="http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/program_solicitations.html?print" > DOE Program Solicitations including a link to the safety guidelines </a></dd>
<dd><a href="http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/codes/" > DOE Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program Safety, Codes and Standards </a></dd>
<dd><a href="http://europa.eu.int/comm/research/energy/gp/gp_events/workshop/article_2455_en.htm" > First RC&S Workshop of the HFP </a> </dd></dl>

<h3>CFD Links </h3>
<dl>

```

```

<dd><a href="http://www.ercoftac.org" > ERCOFTAC (guidelines,...) </a></dd>
<dd><a href="http://www.cfd-online.com/" > CFD online </a></dd>
<dd><a href="http://www.csc.fi/elmer/" title="ELMER" > Elmer Open Source FEM CFD</a></dd>
<dd><a href="http://www.gexcon.com/index.php?src=flacs/overview.html" > FLACS - GexCon </a></dd>
<dd><a href="http://www.gasflow.net" > GASFLOW - FZK </a></dd>
<dd><a href="http://www-cast3m.cea.fr/cast3m/index.jsp" > CAST3M - CEA </a></dd>
<dd><a href="http://www.adaptive-research.com/index_2005.htm" > CFD2005 - Adaptive Research </a></dd>
<dd><a href="http://www.grc.nasa.gov/WWW/combustion/people/nliu/ncc_quad.htm" > NASA - National Combustion Code </a></dd>
<dd><a href="http://fire.nist.gov/fds/" > NIST Fire Dynamic Simulator </a></dd>
<dd><a href="http://www.opencfd.co.uk/" > OpenFOAM - OpenCFD </a></dd>
<dd><a href="http://www.nafems.org/" title="NAFEMS" > NAFEMS </a></dd>
<dd><a href="http://www.fluidyn.com/" title="Fluidyn" > Fluidyn </a></dd>
<dd><a href="http://www.dolfyn.net/dolfyn/index_en.html" title="Open Source CFD Dolfyn" > Dolfyn </a></dd>
<dd><a href="http://www.lanl.gov/projects/CartaBlanca/" > CartaBlanca </a></dd></dl>

```

<h3>Education</h3>

```

<dl>
<dd><a href="index.php?ID=37" > HySafe - e-Academy </a></dd>
<dd><a href="http://www.h2education.com" > www.h2education.com </a></dd>
<dd><a href="http://engva.org/Content.aspx?PageID=281" > European Natural Gas Vehicle Association - with safety courses </a></dd>
<dd><a href="http://www.engj.ulst.ac.uk/esshs/1stesshs/pgchse.php" > Postgraduate Certificate Course in Hydrogen Safety Engineering </a></dd>
<dd><a href="http://www.engj.ulst.ac.uk/esshs/1stesshs/index.php" > European Summer School on Hydrogen Safety (HySafe - e-Academy) </a></dd></dl>
<hr />

```

<h2>Hydrogen Production and Storage</h2>

```

<dl>
<dd><a href="http://www.pnl.gov/ineri/index.html" > International Nuclear Energy Research Initiative (I-NERI) </a></dd>
<dd><a href="http://www.pyronsolar.com/" > Solar Production Pyronsolar </a></dd>
<dd><a href="http://www.hexion.nl/" > Hexion - reformers, solid storages, etc. </a></dd>
<dd><a href="http://www.wasserstofftank.com/html/aufgabe.html" > Wasserstofftank - German Network for High Pressure H2 Storage </a></dd></dl>

```

<h2>Hydrogen Vehicles and Filling Stations</h2>

```

<dl>
<dd><a href="http://www.electricdrive.org/index.php?tg=articles&idx=More&topics=17&article=548" > 2nd FC Bus Meeting in Porto </a></dd>
<dd><a href="http://www.fuel-cell-bus-club.com/" > Fuel Cell Bus Club (CUTE, ECTOS, STEP) </a></dd>
<dd><a href="http://www.cep-berlin.de/index_eng.html" > CEP Clean Energy Partnership </a></dd>
<dd><a href="http://www.h2cars.biz/" > Hydrogen and Fuel Cell Cars Business H2CARSBIZ </a></dd>
<dd><a href="http://www.evworld.com/index.cfm" > EV World The World of Electric, Hybrid, Fuel Cell and Alternative Fuel Vehicles </a></dd>
<dd><a href="http://www.gmeurope.com/marathon/index.htm" > Fuel Cell Marathon </a></dd>
<dd><a href="http://www.h2stations.org/" > H2 Refuelling Stations </a></dd>
<dd><a href="http://www.hynor.no/eng/" > HyNor &ndash; The Hydrogen Road of Norway </a></dd>
<dd><a href="http://www.h2mobility.org/" > H2 Vehicles </a></dd>
<dd><a href="http://www.hydrogencarsnow.com/" > Hydrogen Cars </a></dd>
<dd><a href="http://www.treehugger.com/files/2005/10/hyfish_fuel_cel.php" > HyFish </a></dd></dl>

```

<h2>Fuel Cells (FC)</h2>

```

<dl>
<dd><a href="http://www.cafcp.org/" > California FC Partnership</a></dd>
<dd><a href="http://www.hfclletter.com/" > Hydrogen & Fuel Cell Letter </a></dd>
<dd><a href="http://www.fuelcellmarkets.com/home-fce.fcm" > Fuel Cell Europe </a></dd>
<dd><a href="http://www.fuelcelltoday.com/index/0,1571,,00.html" > Fuel Cell Today - Opening doors to fuel cells commercialisation </a></dd>
<dd><a href="http://www.heliocentris.com/produkte/start.html" > Heliocentris - Produkte </a></dd>
<dd><a href="http://www.sigen.co.uk/" > siGEN </a></dd>
<dd><a href="http://www.appice.es" > Spanish FC Association </a></dd>
<dd><a href="http://www.shfca.org.uk/" > Scottish FC Association </a></dd></dl>
<hr />

```

<h2>National Associations, Projects and Programs </h2>

```

<dl>
<dd><a href="http://www.hydrogenus.org/" > National Hydrogen Association </a></dd>
<dd><a href="http://www.h2.ca/" > Canadian Hydrogen Association </a></dd>
<dd><a href="http://www.afh2.org/" > French Hydrogen Association </a></dd>
<dd><a href="http://www.waterstofvereniging.nl/" > Dutch Hydrogen Association </a></dd></dl>

```

<http://www.hydrogen.ru/?newlang=eng> Russian Hydrogen Association
http://www.hydrogeneconomy.gc.ca/home_e.html Canadian Hydrogen Economy Portal
[http://www.h2hamburg.de" title="H2Hamburg](http://www.h2hamburg.de "H2Hamburg") Wasserstoff-Gesellschaft Hamburg
[http://www.dwv-info.de/" title="DWV](http://www.dwv-info.de/ "DWV") German Hydrogen Association DWV
[http://www.zsw-bw.de" title="ZSW](http://www.zsw-bw.de "ZSW") Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) Baden-Württemberg

EC Related Links

Projects and Publications

[http://www.hfpeurope.org" title="European Hydrogen and Fuel Cell Platform](http://www.hfpeurope.org "European Hydrogen and Fuel Cell Platform") European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform
[http://cordis.europa.eu/fp7" title="Towards FP7](http://cordis.europa.eu/fp7 "Towards FP7") Towards FP7
<http://www.storhy.net> StorHy Home Page
<http://www.naturalhy.net> NATURALHY Home Page
<http://www.fuel-cell-bus-club.com/> Fuel Cell Bus Club (CUTE, ECTOS, STEP)
<http://www.premia-eu.org/home.htm> PREMIA - effectiveness of support programmes to facilitate the market introduction of alternative motor fuels in EU
<http://www.eihp.org> European Integrated Hydrogen Project EIHP
<http://www.hyways.de> HyWays Home Page
<http://www.ika.rwth-aachen.de/fueva/> EUROPEAN FUEL CELL VEHICLES TECHNOLOGIES VALIDATION
<http://www.hy-co-era.net/index.php?index=2> HY-CO ERA-NET
http://www.mpimet.mpg.de/en/depts/depl/acc/hycare/hycare_index.html HyCARE - environmental impacts of a future hydrogen economy
http://europa.eu.int/comm/research/energy/nn/nn_pu/article_1078_en.htm H2 and FC related Publications
<http://www.newenergy.is/static.aspx?page=ectos&english=1> ECTOS Iceland FC Bus Project
<http://www.etnfit.net/> FiT - Fire in Tunnel Thematic Network
<http://www.epsc.org/> European Process Safety Centre
<http://www.industrialsafety-tp.org/> Technology Platform for Industrial Safety
[http://www.h2euro.org/" title="EHA](http://www.h2euro.org/ "EHA") European Hydrogen Association

Administrative

<http://www.cordis.lu/fp6/participationrules/> Rules for participation
<http://www.cordis.lu/fp6/sustdev.htm> Guides for new proposals
<http://www.cordis.lu/fp6/instruments.htm> New Instruments
<http://www.cordis.lu/fp6/contracts/> model contracts
<http://www.hyperion.ie/> HYPERION Home Page
<http://www.kowi.de/eingang/default.htm> German-European coordination of scientific organisations
<http://www.alphagalileo.org/index.cfm?fuseaction=reguser&CFID=2406188&CFTOKEN=c2266e16274d8014-7EDC38AA-B0D0-F03F-731F52B546AE31B5> AlphaGalileo.Org - the Internet-based News Centre
<http://www.hyperion.ie/Framework6Websites.htm> Useful Websites
<http://www.gabo-mi.com/1024x768/ENU/milliarium.php> Milliarium, Administration software

Politics

<http://www.parliamentmag.com/> Parliament Magazine
[http://www.euractiv.com/" title="Euractiv](http://www.euractiv.com/ "Euractiv") EurActiv
<http://www.irh.uqtr.ca/> [http://cordis.europa.eu/fp7" title="Towards FP7](http://cordis.europa.eu/fp7 "Towards FP7")