

Kapitel 1

Einleitung

Die globale Erderwärmung ist ein zentrales Thema der heutigen zu bewältigenden Herausforderungen der Menschheit. Im Vergleich zu den vergangenen Jahrtausenden sind die Veränderungen im Klimasystem in den letzten Jahrzehnten massiv. Es ist evident, dass der menschliche Einfluss zur Erwärmung der Atmosphäre, der Ozeane und der Landflächen führt. Die mittlere globale Oberflächentemperatur ist im Zeitraum von 1880 bis 2020 um mehr als 1,2 °C angestiegen. Bei dem anhaltenden anthropogenen Treibhauseffekt wird die 1,5 °C Marke voraussichtlich bereits am Anfang der 2030er Jahre überschritten werden. Der menschengemachte Klimawandel und die Erwärmung der Erdoberfläche ist in der Abbildung 1.1 dargestellt. In dieser wird mit den in orangen und rot gekennzeichneten Flächen, die im Vergleich zu dem Jahr 1990 wärmer gewordenen Bereiche der Erde im Laufe der letzten dreißig Jahre visualisiert. Die Zeitspanne von 1991 bis 2020 war die wärmste Periode seit mehr als 100.000 Jahren. Die anhaltenden Treibhausgasemissionen werden darüber hinaus weiterhin zu starken Klimaveränderungen und Extremereignissen, wie zum Beispiel Hitzewellen, Starkniederschläge, Überflutungen, Dürren und tropischen Wirbelstürmen, führen. Im Verhältnis zu der vorindustriellen Zeit kann bis zum Ende des 21. Jahrhunderts je nach Szenario die mittlere Erderwärmung von 1,0 °C bis 5,7 °C reichen. Selbst unter den Bedingungen der ambitionierten Klimaschutzziele und der daraus folgenden drastischen Reduktionen an Kohlenstoffdioxid- und anderer Treibhausgas-Emissionen würde sich damit der mittlere Temperaturanstieg unseres Planeten nur auf 1,4 °C bis 2,4 °C begrenzen. [1]

RECENT TEMPERATURE TRENDS (1990-2021)

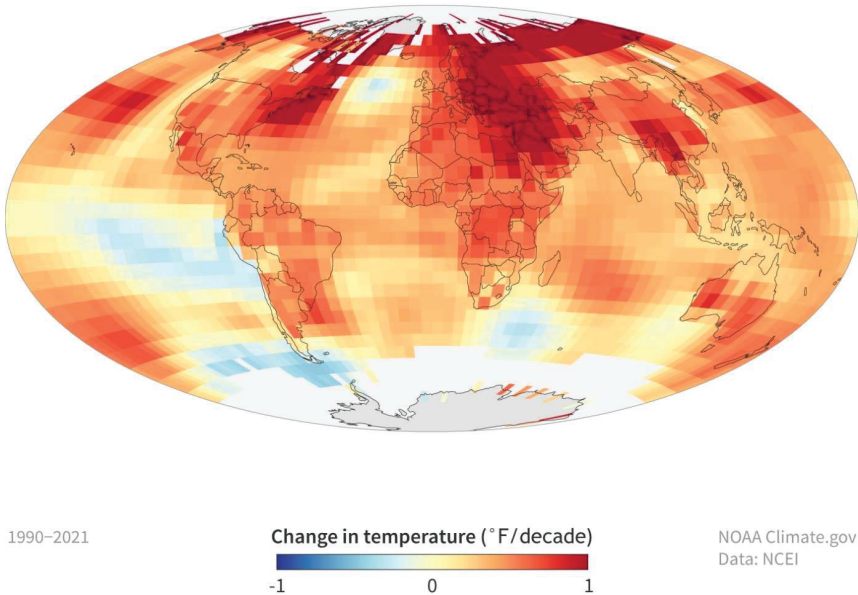


Abbildung 1.1: Trends der globalen durchschnittlichen Oberflächentemperatur zwischen 1990 und 2021 in Grad Fahrenheit pro Jahrzehnt [2]

Somit wird deutlich, wie prekär und dringend die aktuelle Situation ist, sofort mit den Gegenmaßnahmen zu beginnen. Es ist entscheidend in jedem Sektor klimaneutral beziehungsweise klimapositiv zu agieren. Ein emissionsreicher Faktor der modernen Gesellschaft ist der Industriesektor, der einen Anteil von ungefähr 19 % an den gesamten weltweiten Emissionen für sich beansprucht [3]. Ein wichtiger Schritt zur Vermeidung von Emissionen ist die Substitution fossiler Rohstoffe durch grünen Wasserstoff in den verschiedenen Industrieprozessen, worauf sich die folgende Arbeit spezialisiert.

Kapitel 2

Naturwissenschaftliche Grundlagen

Wasserstoff (H, Hydrogenium = Wasserbildner) ist das kleinste und einfachste Atom. Es besteht aus einem Proton als Kern, welches von einem Elektron umkreist wird. [4]

Im Folgenden werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Wasserstoff dargestellt, sowie die Erzeugung, Speicherung und Verwendung.

2.1 Vorkommen

Wasserstoff ist das häufigste Element im Universum, mit einem Anteil von über 90 % an der Gesamtmenge aller existierenden Elemente. In seiner atomaren Form kommt Wasserstoff im Weltall vor, aufgrund der dort herrschenden geringen Werte von Temperatur und Druck. Des Weiteren bestehen Sterne überwiegend aus Wasserstoff, welche diesen als Energiequelle für die Fusion zu Helium benötigen. Aufgrund der hohen Reaktivität von Wasserstoff tritt dieser in seiner atomaren Form nicht auf der Erde auf, sondern geht sofort mit anderen Atomen Verbindungen ein, am häufigsten mit sich selbst zu dem Wasserstoffmolekül H_2 . Das Wasserstoffmolekül H_2 kommt, außer in geothermalen Quellen und Vulkangasen, nicht rein auf der Erde vor, sondern in Form von Verbindungen mit anderen Atomen. Die am meisten anzutreffende Verbindungen geht es mit Sauerstoff O_2 zu Wasser H_2O ein. Außerdem ist Wasserstoff ein bedeutender Bestandteil von organischen Verbindungen, wie

zum Beispiel in Aldehyde, Alkohole, Eiweiße, Fette, Kohlenhydrate, Kohlenwasserstoffe, Proteinen, Säuren, aber auch in anorganischen Hybriden. Das Element Wasserstoff spielt eine bedeutsame Rolle bei vielen Stoffwechselprozessen von Menschen, Tieren und Pflanzen und ist somit essenziell für alle Lebensformen. Im menschlichen Körper macht es rund 10 % der Masse aus und ist mit über 60 % das häufigste vorkommende Element in dem Organismus. [4]

2.2 Stoffeigenschaften

Wasserstoff H_2 ist bei Raumtemperatur ein farbloses und geruchsloses Gas, welches in etwa 14-mal leichter ist als Luft und somit das Gas mit der geringsten Dichte ist. Unterhalb seines Tripelpunktes von 13,803 K, also $-259,347\text{ }^{\circ}\text{C}$, liegt Wasserstoff im festen Aggregatzustand vor. Diese feste Form entspricht einer dichten kristallinen hexagonalen Kugelpackung. Der Wechsel von dem Aggregatzustand flüssig zu gasförmig läuft bei einer Temperatur von 20,271 K, das entspricht $-252,879\text{ }^{\circ}\text{C}$, unter Normaldruck von 1,01325 bar ab. Im Weiteren verfügt Wasserstoff H_2 eine über 10-mal höhere spezifische Wärmekapazität als Luft und hat unter allen Gasen die höchste Wärmeleitfähigkeit. Unter anderem besitzt es das größte physikalische und chemische Diffusionsvermögen. Aus diesem Grund diffundiert atomarer Wasserstoff, sowie auch das Wasserstoffmolekül H_2 durch die meisten Metalle. [5]

2.3 Chemische Eigenschaften

Ein Wasserstoffatom besitzt einen Durchmesser von ungefähr 0,07 nm, 1 nm entspricht 10^{-9} m . Die molare Masse beträgt $1,0079\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und durch das freie Elektron gilt das chemische Verhalten des Wasserstoffatoms als sehr reaktiv. Häufig verbindet es sich mit einem weiteren Wasserstoffatom zum molekularen Wasserstoff H_2 . Da das Wasserstoffmolekül eine hohe Bindungsenergie von $436\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ besitzt, ist es bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ reaktionsarm. Um diese Bindung aufbrechen zu können finden die Reaktionen des molekularen Wasserstoffs erst bei höheren Temperaturen statt. [5]

Unter anderem besitzt das Wasserstoffatom drei Isotope, diese sind in der Abbildung 2.1 ersichtlich. Das Isotop Protium, welches als Standardbezeichnung den Namen Wasserstoff trägt, ist mit über 99 % das häufigste Wasserstoffisotop und besteht aus einem Elektron und einem Proton. Deuterium, auch schwerer Wasserstoff genannt, besitzt im Atomkern zusätzlich zu dem Proton auch ein Neutron und kommt mit einer Häufigkeit von etwa 0,015 % vor. Das dritte natürliche Wasserstoffisotop ist Tritium, auch überschwerer Wasserstoff genannt. Es besitzt im Atomkern zusätzlich zwei Neutronen und ist instabil und radioaktiv mit einer Halbwertszeit von ca. 12,3 Jahren, tritt aber mit einer sehr geringen Häufigkeit auf. [5]

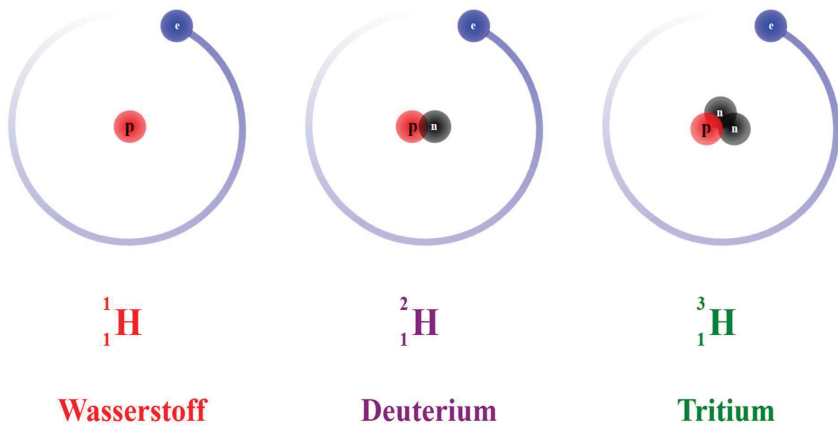


Abbildung 2.1: Die drei Isotope des Wasserstoffs: Wasserstoff, Deuterium und Tritium [6]

Zu den wichtigsten chemischen Eigenschaften von Wasserstoff gehören zum einen die Reduktion, das heißt die Elektronenaufnahme, zum Anion Hydridion H^- und zum anderen die Oxidation, das heißt die Elektronenabgabe, zum Kation Proton H^+ . Zudem geht Wasserstoff eine kovalente Bindung, eine Elektronenpaarbindung oder eine metallische Bindung, in Form einer Elektronenwolke, ein. Das Molekül Wasserstoff reagiert in Gemischen mit Luft, Sauerstoff oder Chlorgas, abgesehen von der Reaktionsträgheit bei 20 °C, explosionsartig. Dies wird Knallgas- beziehungsweise Chlorgasreaktion genannt. Des Weiteren reagiert Wasserstoff mit vielen Metallen und Nichtmetallen teils

heftig unter Hydrid Bildung bei höheren Temperaturen. Mit allen anderen Elementen, außer den Edelgasen, bildet Wasserstoff eine Vielzahl an Verbindungen. [5]

2.4 Erzeugung

Wasserstoff kann auf vielfältige Art und Weise erzeugt werden. Zu den gängigsten Gewinnungsprozessen gehören neben den thermischen Verfahren die Wasserelektrolyse, die eine hohe Bedeutung für die Energiespeicherung darstellt. Die photolytischen Methoden zur Wasserstoffherstellung befinden sich noch weitgehend in der Grundlagenforschung. Allgemein sind folgende Energiequellen zur Gewinnung von Wasserstoff geeignet: die elektrische, thermische und chemische Energie, sowie die Lichtenergie aus Photonen. Faktisch dominieren die fossilen Energieträger derzeit die Wasserstoffherstellung, dennoch ermöglicht nur die Nutzung erneuerbarer Energien eine klimaneutrale Gewinnung von Wasserstoff. [7]

Um eine grundlegende Einordnung der Herstellungsarten von Wasserstoff in Bezug auf die daraus resultierenden Emissionen darstellen zu können, werden diese durch die Farbenlehre voneinander abgegrenzt.

Zum einen gibt es den grauen Wasserstoff, der aus fossiler Energie erzeugt wird. Ein in der Industrie etabliertes Verfahren ist die Dampfreformierung, bei dem fossile Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Erdgas, in Wasserstoff umgewandelt werden. Bei dem Verfahren werden jedoch Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre ausgestoßen. Außerdem wird in Elektrolyseuren erzeugter Wasserstoff, der mit Hilfe von Strom aus dem allgemeinen deutschen Stromnetz generiert wird, ebenfalls als grauer Wasserstoff betitelt. Grund dafür ist der eingespeiste Strom aus Kohle- und Gaskraftwerken, die gleichermaßen Emissionen erzeugen. [8]

Der ebenfalls aus fossilen Energieträgern hergestellte blaue Wasserstoff unterscheidet sich in dem Punkt von dem grauen Wasserstoff, indem das anfallende Kohlenstoffdioxid aufgefangen und unterirdisch gespeichert wird. Des Weiteren wird auch von blauem Wasserstoff gesprochen, wenn statt Erdgas Biogas für die Herstellung von Wasserstoff verwendet wird. [8]

Der türkise Wasserstoff wird aus der thermischen Spaltung von Methan, die sogenannte Methanpyrolyse, gewonnen. Da es sich hierbei um Erdgas handelt, entspricht dies einer weiteren Varianten der Wasserstofferzeugung fossilen Ursprungs. Jedoch kann für dieses Verfahren, dass für das Erzeugen von reinem Kohlenstoff entwickelt wurde und Wasserstoff in dem Fall nur als Nebenprodukt anfällt, auch Biogas verwendet werden. Zudem wird bei dem türkisenen Wasserstoff kein gasförmiges Kohlenstoffdioxid abgeschieden, sondern eingebunden in festen Kohlenstoff. Dieser kann wiederum in Kammern unter der Erde eingelagert werden. Eine weitere Möglichkeit wäre diesen als Rohstoff zu verwenden, wie beispielsweise als Elektrodenmaterial in elektrochemischen Prozessen. [8]

Der weiße Wasserstoff fällt in chemischen Prozessen, wie zum Beispiel bei der Chloralkali-Elektrolyse, an. Da die Klimarisiken je nach Verfahren unterschiedlich stark ausfallen, kann keine Verallgemeinerung des weißen Wasserstoffs getroffen werden. [8]

Der pinke Wasserstoff wird mit einem Elektrolyseur erzeugt, der mit Strom aus der Kernenergie betrieben wird. Es werden zwar direkt keine Kohlenstoffdioxid-Emissionen in die Atmosphäre ausgestoßen, dennoch stellt die Endlagerproblematik und die damit verbundenen Umweltrisiken, sowie hohen Schäden bei einem nuklearen Unfall keine nachhaltige Entwicklung dar. [8]

Der grüne Wasserstoff wird ausschließlich mit Strom aus erneuerbaren Energien über die Elektrolyse hergestellt. Bei dem Verfahren entstehen keine Treibhausgasemissionen. [8]

Aus diesem Grund werden im folgenden Abschnitt die wichtigsten Herstellungsverfahren von Wasserstoff aus regenerativen Energiequellen erläutert.

2.4.1 Die elektrolytische Wasserspaltung

Die Wasserelektrolyse ist seit über 200 Jahren bekannt und somit keine grundlegend neue Technologie. Allerdings erlangt diese im Kontext der Energiespeicherung über Power-to-Gas und Power-to-Liquid eine neue Bedeutung und wird zur Kernkomponente der chemischen Energiespeicherung.

Die Elektrolyse ist ein Verfahren, bei dem durch elektrischen Strom eine Redoxreaktion hervorgerufen wird. Es wird in drei verschiedenen Methoden unterschieden. Diese sind die Alkalische Elektrolyse, die Membran-Elektrolyse, auch Saure Elektrolyse genannt, und die Hochtemperatur-Elektrolyse. [7]

Das in der Abbildung 2.2 dargestellte Funktionsschema veranschaulicht die Alkalische Elektrolyse.

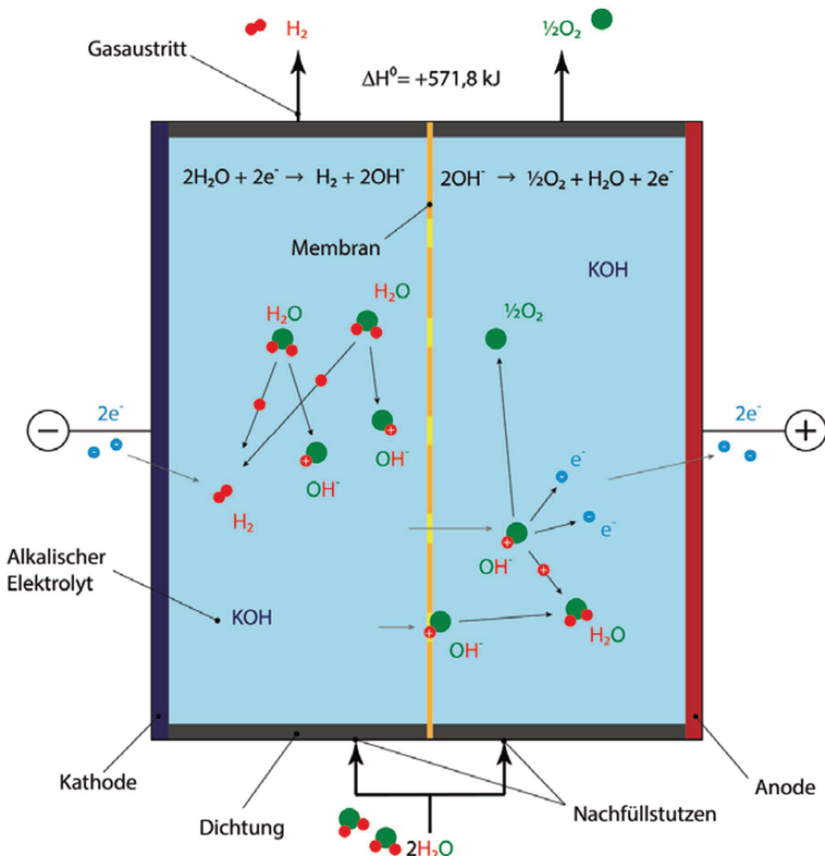


Abbildung 2.2: Das Funktionsschema der alkalischen Wasserelektrolyse und die dazugehörige Redoxreaktion [9]

Bei der Alkalischen Elektrolyse (AEL) wird in den beiden Halbzellen, die durch eine ionenleitende Membran getrennt sind, Wasser zirkuliert. Die Erhöhung der Leitfähigkeit und das Minimieren der inneren Widerstände wird durch die Zugabe von 20-40 Gew.-% Kaliumhydroxid KOH erreicht. In dem Aufbau des Elektrolyseurs befinden sich auf beiden Seiten der Membran jeweils eine Elektrode. Wird an diesen Elektroden eine Spannung angelegt, die entweder bei idealen Bedingungen gleich oder größer der Zersetzungsspannung von Wasser mit 1,23 V ist, wird das Wasser auf der Seite der Kathode in der Reduktionsreaktion, die Elektronenaufnahme, zu atomarem Wasserstoff und Hydroxid-Ionen OH^- aufgespalten. Während die Hydroxidionen OH^- durch die Membran diffundieren und auf der Seite der Anode in der Oxidationsreaktion, die Elektronenabgabe, zu atomarem Sauerstoff und Wasser reagieren, verbinden sich die Wasserstoffatome zu Wasserstoffmolekülen. Die entstandene Sauerstoffmoleküle werden ebenfalls vom Elektrolyten abgesondert und das verbrauchte Wasser wird über die Nachfüllstutzen nachgeliefert. Die Gesamtreaktion in den beiden Halbzellen bedarf zwei Elektronen, die über den geschlossenen Stromkreis mit Stromquelle transportiert werden. [7]

Die Membran-Elektrolysezelle, auch PEM-Elektrolysezelle genannt, PEM steht für Proton Exchange Membrane, besteht aus einer protonenleitenden Membran und einem festen Polymerelektrolyt, der auf den Elektroden liegt. Der Elektrolyt ist porös und leitet den Stromfluss von den bipolaren Platten zu den Elektroden und gewährleistet den Transport von Wasser zur Elektrode und der Produktgase, von der Elektrode weg. Die PEM-Elektrolyse unterscheidet sich demnach grundsätzlich von der alkalischen Elektrolyse. Ebenso in der Redoxreaktion, demzufolge wird an der Anode Wasser zugeführt, das bei vorliegender Zersetzungsspannung von Wasser in der Oxidationsreaktion in atomarem Sauerstoff und zwei Protonen H^+ aufgespalten wird. Die Protonen diffundieren durch die Membran zur Kathode und reagieren dort mit zwei Elektronen zu Wasserstoff. [7]

Die Hochtemperatur-Elektrolyse HTES, HTES steht für High Temperature Electrolysis of Steam, oder auch Dampfelektrolyse genannt verfügt über eine Eigenschaft, die sie von den beiden zuvor erläuterten Elektrolyseverfahren unterscheidet. Der Elektrolyseur ist in der Lage Kohlenstoffdioxid CO_2 zu Kohlenstoffmonoxid CO neben Wasserdampf reduzieren. Damit kann innerhalb der Elektrolyse Synthesegas für Power-to-Gas und Power-to-Liquid aus Wasser

H₂O und Kohlenstoffdioxid CO₂ erzeugt werden. Eine weitere Besonderheit der Dampfelektrolyse ist der geringere Bedarf an elektrischer Energie innerhalb der Elektrolyse. Durch die Verwendung von Wasserdampf statt flüssigem Wasser wird die Energie für den Phasenübergang nicht innerhalb der Elektrolysezelle benötigt, sondern kann beispielsweise über externe Wasserverdampfung aus Industrieprozessen bereitgestellt werden. Ebenso wird ein Teil der Energie, die für die Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff benötigt wird, durch Hochtemperaturwärme von ungefähr 850 °C bis 1000 °C zur Verfügung gestellt. So kann im Vergleich zur PEM- und alkalischen Elektrolyse die Zellspannung auf unter 1 V gesenkt und höhere strombezogene Wirkungsgrade erzielt werden. Die Zelle der Hochtemperatur-Elektrolyse besteht aus einem O₂-Ionen leitenden Festelektrolyten, der beide Halbzellen, an denen die Elektroden angebracht sind, voneinander trennt. Auf der Seite der Kathode wird überhitzter Wasserdampf, der mit zwei Elektronen zu Wasserstoff und O₂-Ionen O²⁻ reagiert, zugeführt. Die O₂-Ionen O²⁻ diffundieren durch den Elektrolyten und reagieren auf der Seite der Anode unter Elektronenabgabe zu Sauerstoff. [7]

Zusätzlich kann die Wasserelektrolyse als Elektrolyse bei atmosphärischem Druck, sowie als Druckelektrolyse, die bei einem Systemdruck von 30 bar und bei Testanlagen bei 120 bar arbeitet, unterteilt werden. [7]

2.4.2 Dampfreformierung mit Biogas

Aus dem Methangas, welches in der Fermentation von Biomasse wie Mais, Gras oder Gülle entsteht, kann über die Dampfreformierung Wasserstoff erzeugt werden. Dieses Gas wird zusammen mit Wasserdampf in einen gasbeheizten Röhrenofen gegeben, wobei Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff gebildet wird. Der Reaktor enthält einen Nickelkatalysator und um zu vermeiden, dass dieser Katalysator deaktiviert wird, findet eine Entschwefelung des Gases vor Eintritt in den Ofen statt. Die Reaktion ist endotherm und findet bei einer Temperatur von 800-900 °C und einem Druck von 20-40 bar statt. Im nächsten Schritt wird das zuvor erzeugte Kohlenstoffmonoxid mit Wasserdampf versetzt und mit einem Kobaltoxid- oder Eisen(III)-oxid-Katalysator bei 250-450 °C zu Kohlenstoffdioxid und weiterem Wasserstoff reduziert. Mit einer schwachen Base oder mit unter Druck stehendem kalten Wasser wird das Kohlenstoffdioxid aus dem Produktgas