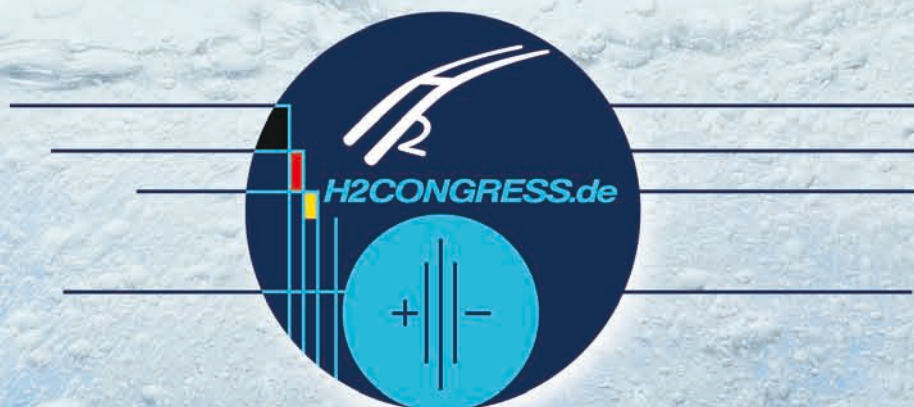




Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband

Detlef Stolten, Bernd Emonts, Thomas Grube (Hrsg.)

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Brennstoffzellen (IEF-3)

Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 - Tagungsband

Detlef Stolten, Bernd Emonts, Thomas Grube (Hrsg.)

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 12

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-89336-533-3

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber Forschungszentrum Jülich GmbH
und Vertrieb: Zentralbibliothek, Verlag
 D-52425 Jülich
 Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
 e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2008

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 12

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-533-3

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	5
Plenarvorträge, 20. Februar 2008	
Detlef Stolten, Thomas Grube <i>Die potentielle Rolle von Wasserstoff in der Energiewirtschaft</i>	7
Hanno Brandes, Jörn Neuhausen <i>Wege zum Wasserstoff als Energieträger</i>	27
Plenarvorträge aus der Industrie, 20. Februar 2008	
Andreas Ballhausen <i>Brennstoffzellen in der Hausenergieversorgung</i>	37
Andreas Ziolek <i>Brennstoffzellenanwendungen für spezielle Märkte</i>	45
Plenarvorträge aus der Forschung, 20. Februar 2008	
Florian Finsterwalder <i>Stand und Perspektiven automobiler Stacktechnik</i>	53
 Parallelveranstaltungen, 21. Februar 2008	
Session A1: Stationäre Brennstoffzellen in der Entwicklung	
Ludger Blum, Detlef Stolten, Robert Steinberger-Wilckens <i>Stand und Perspektiven der Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)</i>	61
Daniel Wichmann, Klaus Lucka, Heinrich Köhne, Andreas Klausmann, Martin Konrad, Stephan Köhne <i>Dampfreformierung von Methanol in einem kompakten Wärmeübertrager für eine HT-PEM-Brennstoffzelle mit einer Leistung von 30 W_{el}</i>	71
Session A2: Spezielle Brennstoffzellen-Märkte	
Jürgen Mergel, Martin Müller, Holger Janßen, Detlef Stolten <i>Direktmethanol-Brennstoffzellensysteme - eine Option für Flurförderfahrzeuge</i>	81

	Seite
Session A3: Alternative Wasserstoff-Erzeugung	
Daniel Rossol, Udo Peters <i>Demonstrationsprojekt EuWaK - Erdgas und Wasserstoff aus Kläranlagen</i>	95
Tim Van Gestel, Wilhelm A. Meulenbergh, Martin Bram, Ernst Riensche, Ludger Blum, Thomas Grube, Reinhard Menzer <i>Gasseparations-Membranen mit nanostrukturierten Funktionsschichten für die CO₂-Abtrennung bei Post-combustion Capture und die H₂/CO₂-Trennung bei Pre-combustion Kohlekraftwerken</i>	103
Session A4: Elektrolyse – Bausteine der Wasserstoffwirtschaft	
Holger Janßen, Bernd Emonts, Detlef Stolten <i>Moderne Elektrolyseverfahren - Status der Hochdruck-Elektrolyse am Forschungszentrum Jülich</i>	113
Jackson Rodriguez, Ulrich Kölle, Bernd Friedrich <i>Herstellung von elektrolytischem Wasserstoff durch elektrochemische Abwasserreinigung aus der Metallindustrie mittels Elektrokoagulation</i>	123
Session B1: Wasserstoff und Brennstoffzellen für einen breiten Mobilitätsansatz I	
Ralf Peters, Thomas Grube, Joachim Pasel, Remzi Can Samsun <i>Einsatzgebiete und technische Voraussetzungen für Brennstoffzellen in APU-Anwendungen</i>	133
Session B3: An-Bord Wasserstoff-Speicherung I	
Günter Krainz, Guido Bartlok, Marius Meinert, P. Novak <i>Anwendungsorientierte Entwicklung von Wasserstoff-Speichersystemen für den automotiven Einsatz</i>	149
Karelle Couturier, Farida Joppich, Antje Wörner <i>Auslegung von Fahrzeug-angepassten H₂-Sorptionspeichern</i>	159
Steffen Maus <i>Entwicklung einer standardisierten Befüllprozedur für Fahrzeuge mit Druckwasserstofftanks</i>	169
Session B4: An-Bord Wasserstoff-Speicherung II	
Jens Krieger, Jörg Multhoff <i>Auslegung von Composite-Hochdruckbehältern für H₂-Speicherung bei 700 bar (im H₂ 700 NRW Projekt)</i>	179
Volker Strubel, Guido Bartlok, Angelika Bertalanic, Günter Krainz, Georg Mair, Florent Montignac, Jiri Muller, Josef Zieger <i>StorHy – Wasserstoffspeichersysteme für automotive Anwendungen</i>	189

Session C1: Querschnittsthemen I	
Jörg Wind, Peter Froeschle, Sebastian Schatt; Giorgio Gabba, Marco Piffaretti <i>Vergleich von Energieverbrauch und Treibhausgasemissionen verschiedener Mobilitätsszenarien mit Optiresource®</i>	199
Alexander Stubinitzky <i>Ökoeffizienzanalyse technischer Pfade für die regenerative Bereitstellung von Wasserstoff als Kraftstoff</i>	209
Session C2: Querschnittsthemen II	
Wang Binggang, Ulrich Schüller, Jürgen Garche <i>H₂ & BZ Aktivitäten im Rahmen der German-Chinese Sustainable Fuel Partnership (GCSFP)</i>	219
Session C3: Auf dem Wege in eine veränderte Infrastruktur	
Andreas Pastowski, Thomas Grube <i>Strategien des kostenoptimierten Aufbaus einer Wasserstoff-Infrastruktur in Nordrhein-Westfalen</i>	229
Tom Elliger <i>Neue Transport-, Verteil- und Speicheroptionen für Energie auf Basis von Wasserstoff</i>	239
Session C4: Wasserstoff-Herstellungsverfahren	
Clemens A. Trudewind, Hermann-Josef Wagner <i>Planung einer „großtechnischen“ Anlage zur photobiologischen Wasserstofferzeugung aus Mikroalgen</i>	247
Martina Neises, Martin Roeb, Jan-Peter Säck, Peter Rietbrock, Mark Schmitz, Christian Sattler <i>Entwicklung eines zweistufigen thermochemischen Kreisprozesses zur solaren Wasserstoffherstellung</i>	259

Anmerkung: Zu weiteren Beiträgen des 4. Deutschen Wasserstoff Congress 2008 lagen uns keine Manuskripte vor. Die Präsentationsunterlagen sind zum Zeitpunkt der Tagung als Foliensammlung erschienen.

Programmausschuss

Prof. Dr. Bernd Höhle (Vorsitz), Kompetenz-Netzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW
Dr. Johannes Töpler (Vorsitz), DWV
Thomas Badenhop, Vaillant GmbH
Andreas Ballhausen, EWE AG
Dr. Philipp Dietrich, Paul Scherrer Institut
Dr. Manfred Fishedick, Wuppertalinsitut für Klima, Umwelt, Energie
Peter Froeschle, Daimler AG
Thomas Grube, Forschungszentrum Jülich GmbH
Holger Grubel, Vattenfall Europe AG
Prof. Dr. Angelika Heinzel, ZBT gGmbH/Universität Duisburg-Essen
Rittmar von Helmolt, Adam Opel GmbH
Günter Krainz, MAGNA STEYR Fahrzeugtechnik AG
Dr. Roland Krüger, Ford Forschungszentrum Aachen GmbH
Prof. Dr. Jochen Lehmann, Fachhochschule Stralsund
Klaus Markhoff, Air Liquide Deutschland GmbH
Jaco Reijerkerk, Linde AG
Dr. Ulrich Schmidtchen, DWV
Dr. Erhard Schubert, ATC
Prof. Dr. Werner Tillmetz, ZSW
Prof. Dr. Hermann-Josef Wagner, Ruhr-Universität Bochum
Dr. Juliane Wolf, BMW AG

Vorwort

Eine gesicherte Energieversorgung ist notwendige Voraussetzung für gesellschaftliches Wohlergehen und wirtschaftliche Prosperität. Heutige, fossilbasierte Energiesysteme sind als die Hauptverursacher des globalen Klimawandels und der lokalen Luftverschmutzung ausgemacht. Darüber hinaus unterliegen sie neben der zunehmenden Gefahr von Versorgungsstörungen und heftigen Preisschwankungen einem generellen Trend der Preissteigerungen. Ziel energiebezogener Maßnahmen von Politik, Wirtschaft sowie Wissenschaft ist es, durch zunehmende Nutzung alternativer Primärenergiequellen und Erhöhung der Energieeffizienz die für den Klimawandel verantwortlichen Emissionen zu reduzieren und gleichzeitig die Energieversorgung bei angemessenem Preis sicherzustellen. Dabei kommt der Förderung von Innovation und Markteinführung von Wasserstoff und Brennstoffzellen eine hohe Bedeutung zu. Demonstrationsprojekte auf hohem technischen Niveau sind sowohl in Deutschland als auch in der EU in Planung. Angesichts der Vielzahl ungelöster Fragestellungen sind der Bedarf an wissenschaftlichem Fortschritt und technischen Lösungen sowie wirtschaftlichem Engagement nach wie vor erheblich.

Bezogen auf die Bereiche Energie, Technik und Wirtschaft hat sich der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 eingehend mit dem Weg und der Rolle des Wasserstoffs in der Energiewirtschaft beschäftigt. Dabei spielte am ersten Kongresstag die Auseinandersetzung mit den Potentialen und Perspektiven des Energieträgers Wasserstoff im Hinblick auf die Herausforderungen einer zukünftigen Energiewirtschaft eine herausragende Rolle. Mit neuesten Erkenntnissen aus Wissenschaft und Technik nahmen Experten im weiteren Verlauf des Kongresses zu den entscheidenden Fragen Stellung, die mit der Herstellung, Verteilung und Speicherung von Wasserstoff und dem Einsatz von Brennstoffzellen in den verschiedenen Anwendungssektoren verknüpft sind.

Auf dem Fortbildungs- und Informationstag „Wasserstoff und Brennstoffzellen“ haben sich Schüler, Studenten und Lehrer aus jeweils erster Hand über die zukünftigen Technologien, Qualifizierungsmöglichkeiten, Berufsbilder und Bildungsangebote informiert. Vertreter der *International Partnership for the Hydrogen Economy* IPHE berichteten über den aktuellen Stand der internationalen Aktivitäten.

Seit dem Beginn der Veranstaltungsreihe im Jahr 2002 hat sich der Deutsche Wasserstoff Congress zu einer äußerst erfolgreichen Plattform der fundierten wissenschaftlichen und strategischen Diskussion der mit Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologien verbundenen technischen und energiewirtschaftlichen Fragestellungen entwickelt. Die durchweg positive Resonanz von Teilnehmern und Akteuren während und nach der diesjährigen Veranstaltung und die nochmals deutlich erhöhte Teilnehmerzahl haben dies erfreulicherweise bestätigt.

Die potentielle Rolle von Wasserstoff in der Energiewirtschaft

Detlef Stolten, Thomas Grube

Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3)
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich

Kurzfassung

Der Beitrag stellt die Anforderungen an die Energieversorgung durch den Klimawandel und die Möglichkeiten, die Wasserstoff und Brennstoffzellen bieten, mit starkem Fokus auf den Wasserstoff, in Zusammenhang. Die zukünftige Energieversorgung wird nicht nur hinsichtlich der Effizienz, sondern auch hinsichtlich des CO₂-Ausstoßes zu verändern sein. Die Klimanalysen der letzten Jahre zeigen, daß der Wandel nicht mehr verhindert werden kann, aber gelindert werden muß, mit dem Ziel die derzeitigen gewachsenen Siedlungs- und Wirtschaftsstrukturen weitestgehend zu erhalten. Der Stern Review zeigt auf, daß das wirtschaftlich notwendig ist, aber auch finanzierbar und insgesamt sogar kosteneffizient ist.

Wasserstoff kann dazu als Energieknoten mit einer speicherbaren und sehr sauberen Sekundärenergie beitragen. Wasserstoff kann aus vielen Primärenergieträgern gewonnen werden und für viele Anwendungen genutzt werden. Diese hohe Flexibilität macht Wasserstoff attraktiv; das beschreibt das Wort Energieknoten. Die wesentlichen Elemente zur Bewirtschaftung von Wasserstoff werden dargestellt.

Der Beitrag zeigt die Schwierigkeit für die Nutzung auf, die in der geringen Energiedichte der erneuerbaren Energien liegt und weist exemplarisch auf den besonderen Nutzen von Elektrolyse zur Vergleichmäßigung von Windenergie hin. Zur Nutzung fossiler Energie wird exemplarisch die Erzeugung von Wasserstoff aus Kohle mit Kohlendioxidabscheidung als innovative Methode dargestellt. Die beiden Methoden verdeutlichen die Breite des methodischen und primärenergetischen Portfolios zur Wasserstofferzeugung.

1 Ausgangslage

Grundpfeiler der Energieversorgung

Die weltweit akzeptierten Ziele der Energieversorgung sind eine klimaschonende Energiebereitstellung, die Versorgungssicherheit und die wirtschaftliche Stimulation durch die Energiewirtschaft. Dabei gilt es die Versorgung mit und den Zugang zu Primärenergien unter Berücksichtigung der regionalen, technologischen und kostenmäßigen Randbedingungen sicherzustellen. Besondere Bedeutung hat der Punkt gewonnen, die Energieträger auch im Verkehr breit aufzustellen, ähnlich wie dies bei der Stromerzeugung bereits der Fall ist. Die umwelt- und ressourcenbewußte Nutzung von Energie hat eine hohe Bedeutung erlangt. Zunächst in den siebziger und achtziger Jahren des letzten Jahrhunderts über die Limitierung lokaler Emissionen, neuerdings aber auch hinsichtlich der Limitierung von Klimagasen. Ziel muß die Primärenergiegewinnung mit möglichst geringen Umweltschäden bei für die Wirt-

schaft vertretbaren Kosten sein. Dabei gibt es durchaus schwierige Abwägungen zu treffen wie zum Beispiel beim Vergleich von Wasserstoff aus Windenergie mit der Herstellung aus Ölsanden und Ölschiefern oder auch der Vergleich der nuklearen Stromerzeugung, die nahezu kohlendioxidfrei ist, gegenüber der Stromerzeugung aus Kohle.

In jedem Fall wird die zukünftige Energieversorgung andere Strukturen erfordern und einen nennenswerten Wandel bedingen. Es ist wesentlich für Deutschland und Europa, diesen Wandel als Herausforderung und Chance aufzugreifen und eine führende Position in der Energietechnik einzunehmen. Dies betrifft nicht nur die Entwicklung neuer Energietechniken, sondern auch die spätere Produktion entwickelter Aggregate, ohne die langfristig eine Weiterentwicklung auf Weltspitzenniveau nicht möglich sein wird. Selbstredend ist auch die Nutzung neuer Energietechniken erforderlich.

Der Klimawandel

Häufig wird heute noch die Frage gestellt, ob der Klimawandel real ist und wenn er real ist, ob er dann auch anthropogen ist. Die folgenden Ausführungen und Graphiken zeigen, daß der Klimawandel anthropogen ist, ein seit 650.000 Jahren nicht dagewesenes Ausmaß hat und in den Beiträgen der Klimagase zur Erwärmung soweit verstanden wird, daß eine eindeutige Aussage hierzu möglich ist.

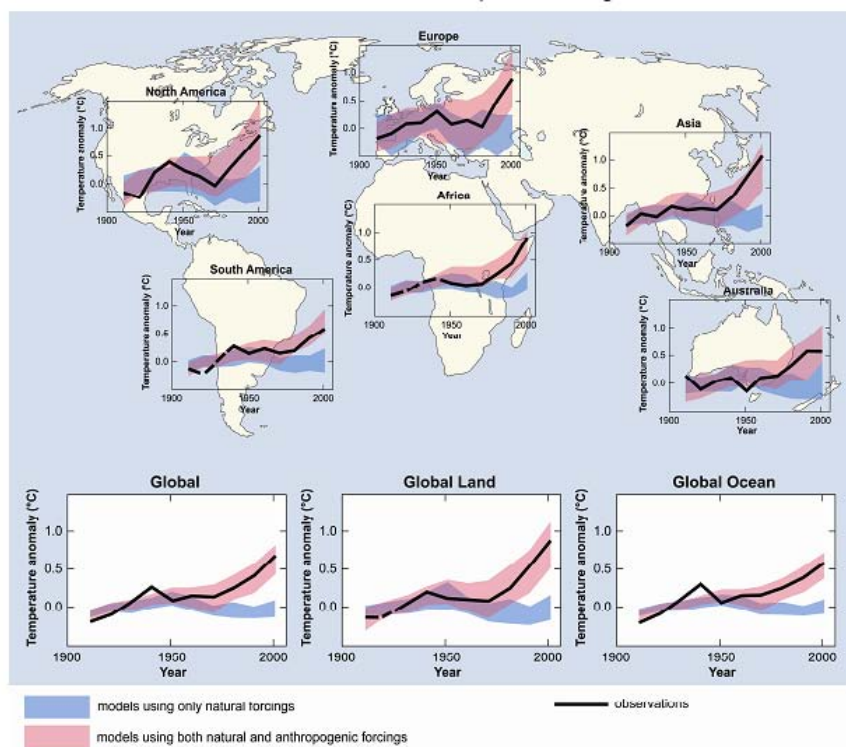


Abbildung 1: Globale und kontinentale Temperaturänderung; aus [1]

Abbildung 1 zeigt die modellierten Temperaturdaten mit (violett) und ohne (blau) anthropogenen Einwirkungen im Vergleich zu den Meßdaten (schwarze Linie). Für alle Kontinente, die Landmasse global, die Wassermassen global sowie die Erde insgesamt stimmen nur die Modellierungen mit anthropogenen Effekten gut mit den Meßwerten überein. Dazu ist anzumerken, daß nach Jahren kontroverser Diskussionen diese vom Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) erarbeiteten Ergebnisse unter Fachleuten nicht mehr umstritten sind.

Abbildung 2 zeigt die Konzentrationen für Kohlendioxid, Methan und Stickoxid sowie den jeweils daraus folgenden Strahlungsantrieb über die letzten 20.000 Jahre. Der extreme Anstieg in allerjüngster Zeit ist eindeutig zu erkennen. Die grauen Balken auf der linken Seite der Grafiken zeigen die natürliche Variation dieser Gase über die letzten 650.000 Jahre. Die Konzentration der drei wichtigsten Klimagase liegt derzeit nicht nur am höchsten seit 20.000 Jahren, sondern überschreitet sogar wesentlich die Konzentrationen der letzten 650.000 Jahre.

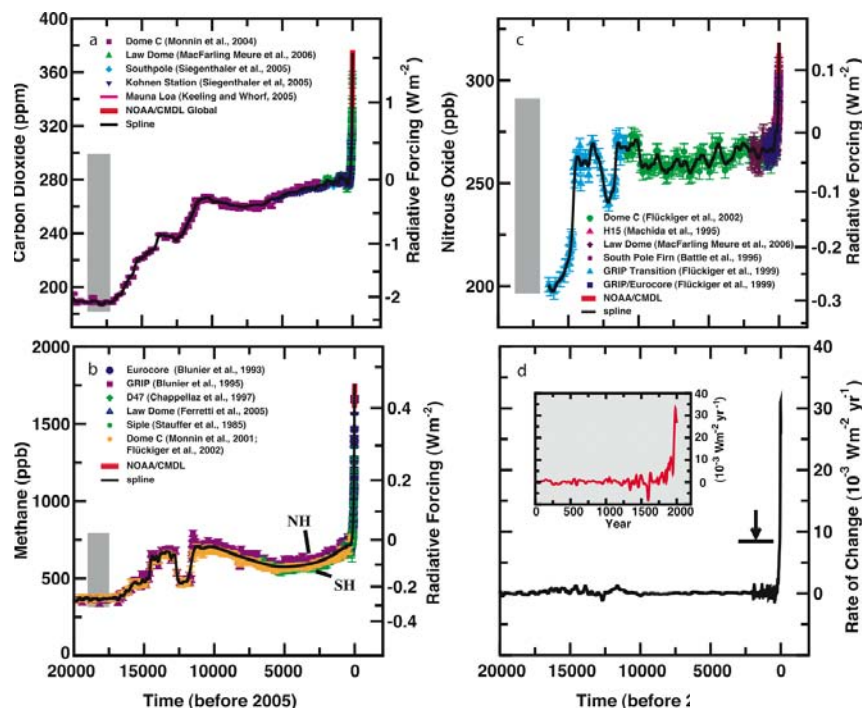


Abbildung 2: Konzentration und Strahlungsantrieb (*radiative forcing*) wichtiger Klimagase; aus [1]

Abbildung 3 zeigt die Aufschlüsselung der anthropogenen Beiträge zur Strahlungsabsorption und des natürlichen Beitrages. In der Erforschung der Mechanismen zur Erwärmung sind wesentliche Fortschritte erzielt wurden, die sich in dieser Grafik insbesondere dadurch dokumentieren, daß es möglich ist, Fehlerbalken für die einzelnen Beiträge anzugeben. Das Verständnis über in die langlebigen Klimagase ist heute sehr gut, während der Einfluß der

Aerosole noch wesentlich zu Unsicherheiten in der Beurteilung beiträgt. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß sich der kühlende Einfluß der Aerosole als Folge der Bemühungen, weniger anthropogene Aerosole zu emittieren, mit der Zeit ohnehin verringern wird.

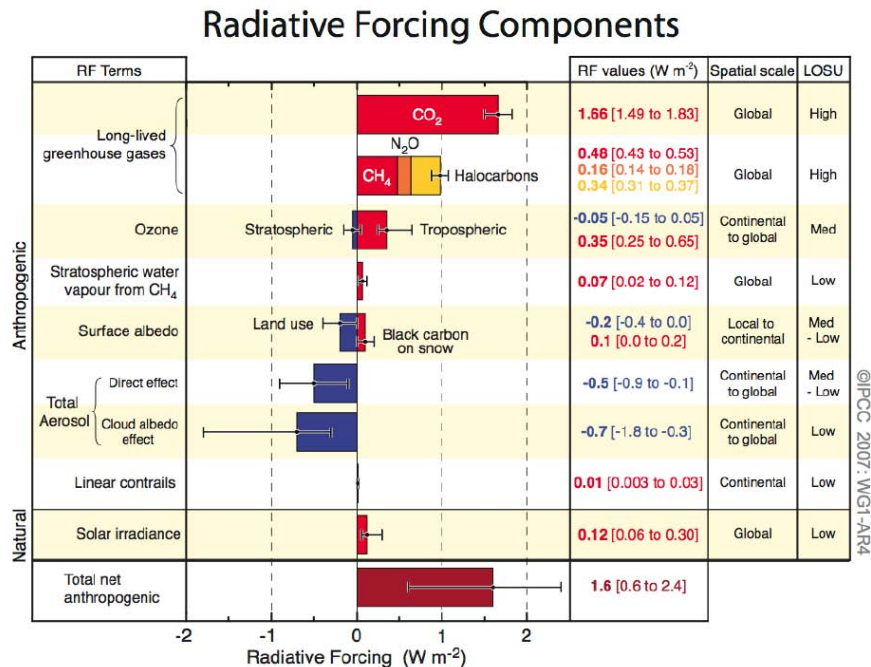


Abbildung 3: Strahlungsantrieb wichtiger Klimagase; aus [1]

Primärenergienutzung und statische Reichweiten

Die Endlichkeit der Ressourcen wurde in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts besonders durch den Club of Rome thematisiert. Richtig ist nach wie vor, daß die Ressourcen endlich sind und daß wir sorgsam damit umgehen müssen. Allerdings werden bei den fossilen Primärenergieträgern die Grenzen hinsichtlich ihrer Klimabelastung eher erreicht, als ihre Endlichkeit. Mit anderen Worten: wir werden diese Ressourcen unter Klimaaspekten nicht ausbeuten dürfen. Tabelle 1 stellt auf der Basis von 1999 den jährlichen Energiekonsum verschiedener Energieträger dar und gibt die statischen Reichweiten für die Reserven (gesicherte, ökonomisch abbaubare Vorkommen) und die Ressourcen (geschätzte Vorkommen, deren technische und ökonomische Abbaubarkeit nicht gesichert ist) an. Während die Kohlevorkommen Reichweiten aufweisen, die deutlich über die bisherigen Zeiträume der Kohlenutzung hinausgehen, ist die Reichweite beim Öl sehr begrenzt, insbesondere wenn nur die konventionellen (flüssigen) Ölvorkommen betrachtet werden. Hinzu kommt, daß das Öl mit 80% der derzeit bekannten Vorkommen im Nahen Osten und Nordafrika (MENA-Staaten) konzentriert ist und der Verkehrssektor zu weit über 90% vom Öl abhängt. Die Klimasituation und die geopolitischen Randbedingungen der Verteilung der

Primärenergieträger sind somit vielmehr die Treiber eines Wandels der Energiebereitstellung, als die Endlichkeit der Ressourcen.

Tabelle 1: Primärenergienutzung und statische Reichweiten

	Jährlicher Energiekonsum (1999)	Lineare Reichweite der Reserven (1999)	Schätzung der linearen Reichweite der Ressourcen
Öl	145 EJ 25 Mrd. Barrel	44 Jahre 1100 Mrd. Barrel	etwa 260 Jahre inkl. Ölsande & Ölschiefer
Erdgas	88 EJ	73 Jahre 170 Tm ³ 6452 EJ	etwa 190 Jahre inkl. Kohlegas
Kohle	92 EJ 4.4 Gt	220 Jahre 1000 Gt	etwa 1,000 Jahre etwa 4550 Gt
Methanhydrate	Derzeit keine Nutzung	Derzeit keine Nutzung	> 10,000 Gt Kohlenstoff
CO₂-arme/freie (Erneuerbare / Nuklear)	etwa 65 EJ	Erneuerbare unbegrenzt, einige hundert Jahre nuklear	
Gesamt	390 EJ		

Tabelle 2 schließt in die Betrachtungen auch die nicht-fossilen Primärenergiequellen ein und liefert eine stärkere Untergliederung, betrachtet aber nur die Ressourcen. Zu beachten ist hierbei der hohe Anteil an unkonventionellen fossilen Energieträgern. Das gilt insbesondere für Öl und Gashydrate. Bemerkenswert ist auch der Anstieg des Weltenergieverbrauches von 390 EJ 1999 (vgl. Tabelle 1) auf 490 EJ in 2005 [2].

Tabelle 2: Ressourcen, Ressourcennutzung und Anteil an der Bereitstellung 2005; aus [2]

Energy class	Specific energy source ^a	Estimated available energy resource ^b (EJ)	Rate of use in 2005 (EJ/yr) ^c	2005 share of total supply (%)	Comments on environmental impacts
Fossil energy	Coal (conventional)	>100,000	120	25	Average 92.0 gCO ₂ /MJ
	Coal (unconventional)	32,000	0		
	Peat ^d	large	0.2	<0.1	Average 52.4 gCO ₂ /MJ Unknown, likely higher
	Gas (conventional)	13,500	100	21	
	Gas (unconventional)	18,000	Small		
	Coalbed methane	>8,000?	1.5	0.3	
	Tight sands	8,000	3.3	0.7	
	Hydrates	>60,000	0		
	Oil (conventional)	10,000	160	33	Average 76.3 gCO ₂ /MJ Unknown, likely higher
	Oil (unconventional)	35,000	3	0.6	
Nuclear	Uranium ^e	7,400	26	5.3	Spent fuel disposition Waste disposal Tritium handling
	Uranium recycle ^f	220,000	Very small		
	Fusion	5 x 10 ⁹ estimated	0		
Renewable ^g	Hydro (>10 MW)	60 /yr	25	5.1	Land-use impacts
	Hydro (< 10 MW)	2 /yr	0.8	0.2	
	Wind	600 /yr	0.95	0.2	Likely land-use for crops Air pollution Waterway contamination Toxics in manufacturing Small
	Biomass (modern)	250 /yr	9	1.8	
	Biomass (traditional)		37	7.6	
	Geothermal	5,000 /yr	2	0.4	
	Solar PV	1,600 /yr	0.2	<0.1	
	Concentrating solar	50 /yr ^h	0.03	0.1	
	Ocean (all sources)	7/yr (exploitable)	<1	0	Land and coastal issues.

Die Ursache

Erst im Rahmen der Bevölkerungsexplosion vermag die Menschheit in globale Prozesse einzugreifen. Während es lokale Eingriffe in die Umwelt, auch mit dramatischen Folgen für die Bewohner, immer gegeben hat [3], ist der Gedanke, daß der Mensch nun aufgrund der schier unendlichen Anzahl, aber auch durch mächtige Techniken in den globalen Haushalt eingreifen kann, verhältnismäßig neu. Daher dürften auch die Akzeptanzprobleme für diese Gedanken rühren. Das folgende Bild zeigt die Bevölkerungsentwicklung über die letzten 4000 Jahre auf einer linearen Skala.

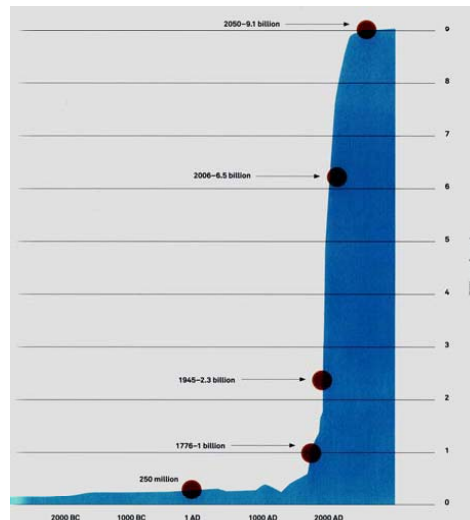


Abbildung 4: Bevölkerungsentwicklung der letzten 4000 Jahre und Prognose bis 2050; aus [4]

Diese Entwicklung hat nicht nur auf die Energieversorgung, sondern auch auf die Nahrungsmittelversorgung und die Wasserversorgung Einfluß und verknüpft diese drei Punkte über gegenseitige Abhängigkeiten zunehmend zu einem Themenfeld. Am augenfälligsten ist derzeit die Auswirkung der Biokraftstoffproduktion aus Getreide auf die Weltmarktpreise für Getreide und damit auf die Nahrungsmittelversorgung in Entwicklungsländern. Der OECD-Bericht [5] „Agricultural Outlook 2008-2017“ sieht für den Preisanstieg im wesentlichen zwei Gründe: die Nachfrage der Bio-Treibstoffindustrie und den wachsenden Nahrungsmittelbedarf von Entwicklungsländern wie China. Aber auch künstliche Wasserversorgung, die eine notwendige Voraussetzung für Landwirtschaft in vielen Regionen der Welt darstellt, erfordert Energie. Gleichzeitig erfordert die Biomasseproduktion Wasser, das auch nur begrenzt verfügbar ist, insbesondere dort, wo Wasser aus glazialen Aquiferen bezogen wird. Eine Klimaverschiebung, die zu stärkeren Niederschlägen in bereits regenreichen Gebieten und geringeren Niederschlägen in trockenen Gebieten bei gleichzeitigem Abschmelzen von Gletschern, die Flüsse speisen und zunehmenden Extremwetterlagen führt, verstärkt die Problematik, die aus der starken Bevölkerungszunahme resultiert.

Daher resümiert auch das IPCC, daß die derzeitige Weltbevölkerung nur und ausschließlich durch weitreichende Nutzung von Technologie ernährt werden kann. Das gilt sowohl für

OECD Länder, als auch für Entwicklungsländer. Weiteres Wachstum der Weltbevölkerung kann nur durch weitere technologische Fortschritte und deren Nutzung bewältigt werden.

Die Ökonomie des Klimawandels

Eine erste ökonomische Analyse des Risikopotentials des Klimawandels ist im Auftrag der britischen Regierung erfolgt. Der 2000 bis 2003 als Chefökonom der Weltbank tätige Nicholas Stern erarbeitete erstmals mit dem sogenannten Stern Review [6], der am 30.10.2006 veröffentlicht wurde, eine ökonomische Gesamtschau basierend auf den veröffentlichten Ergebnissen des IPCC 2001.

Das Votum wurde im wesentlichen ausgelöst durch die Sorge der britischen Regierung, daß London als das bedeutendste Wirtschaftszentrum Großbritanniens durch einen zu befürchtenden Meeresspiegelanstiegs im Rahmen des Klimawandels bedroht sein könnte. Der Report kommt zu dem Schluß, daß das wirtschaftliche Wachstum am Ende beschädigt wird, wenn der Klimawandel ignoriert wird. Danach ist es langfristig eine Wachstumsstrategie den Klimawandel zu bekämpfen wobei die Kosten geringer sein werden, je früher Maßnahmen ergriffen werden. Der Report führt aus, daß Risiken bedeutender Brüche in der wirtschaftlichen und sozialen Aktivität später in diesem Jahrhundert bestehen, die auf einem ähnlichen Niveau wie zu den beiden Weltkriegen sein können¹. Der Report zeigt auf, daß bei rechtzeitiger Aktion die Kosten für geeignete Emissionsreduktionen bei etwa einem Prozent des globalen Bruttoinlandsproduktes liegen², also durchaus erschwinglich sind. Zum Vergleich dazu liegen die Gesamtkosten der Energieversorgung in Deutschland bei etwa 5 - 5,5 % des Bruttoinlandsprodukts (eigene Abschätzung).

Die energiewirtschaftliche Umsetzung

Es gibt vielfältige Beiträge wie die notwendigen Kohlendioxidreduktionen umgesetzt werden können. Hier sei ein wesentlicher Beitrag herausgegriffen, der auf einen breiten technologischen Ansatz baut. Die Analyse von Socolow [7] aus dem Jahre 2004 führt aus, wie die Kohlendioxidkonzentration bis 2054 auf 500 ppm stabilisiert werden kann. Die konkreten Detailzahlen des Papiers dürften überholt sein, daß dahinterliegende Prinzip eines breiten Ansatzes von Maßnahmen stellt aber wohl die einzige Möglichkeit dar, des Problems Herr zu werden. Dies sei deshalb erwähnt, weil viele Energiediskussionen in starker Konkurrenz hinsichtlich der involvierten Techniken geführt werden. Die Ausführungen zeigen, daß es keinen Raum für Diskussionen gibt, ob wir Photovoltaik, Windenergie, Kohlendioxidabscheidung für fossile Kraftwerke oder energieeffizienten Transport und energieeffizientes Bauen/Wohnen und Maßnahmen wie Aufforstung oder Bodenbewirtschaftung benötigen. Socolow zeigt, daß alle diese Maßnahmen einerseits benötigt werden und andererseits diese Maßnahmen aber auch in ihrer Gesamtheit ausreichen würden, um das notwendige Ziel zu erreichen. Ein derartiger Ansatz ist wesentlich robuster als Ansätze, die auf einzelne Tech-

¹ Zitat Stern Review: Our actions over the coming few decades could create risks of major disruption to economic and social activity, later in this century and in the next, on a scale similar to those associated with the great wars and the economic depression of the first half of the 20th century.

² Bei 550 ppm CO_{2e} liegen die abgeschätzten Kosten zwischen -1 Prozent (Nettogewinn) bis zu + 3,5% [5]

nologien wie Kohlendioxidabscheidung oder Photovoltaik oder Kerntechnik alleine abheben. Die folgenden beiden Bilder verdeutlichen noch einmal den Ansatz graphisch.

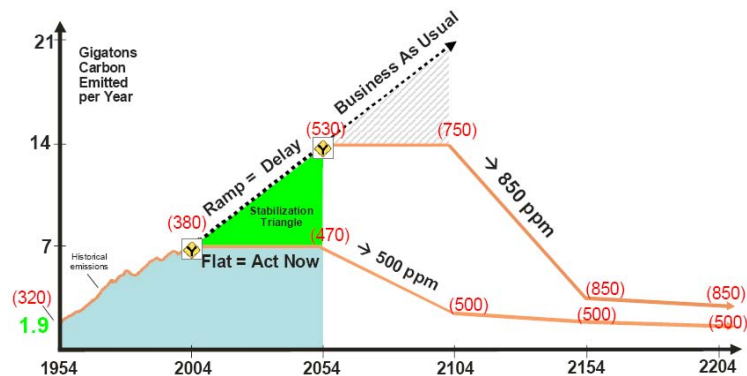


Abbildung 5: Stabilisierungsdreieck; nach [7], Graphik aus [8]

Mit dem Stabilisierungsdreieck ist die Menge Kohlendioxids gemeint, die in den nächsten 50 Jahren ausgestoßen würde, wenn keine Maßnahmen zur Reduktion ergriffen würden. Die Einsparung der entsprechenden Menge Kohlendioxids wird auf die in Abbildung 6 dargestellten Ansätze zur Einsparung verteilt.

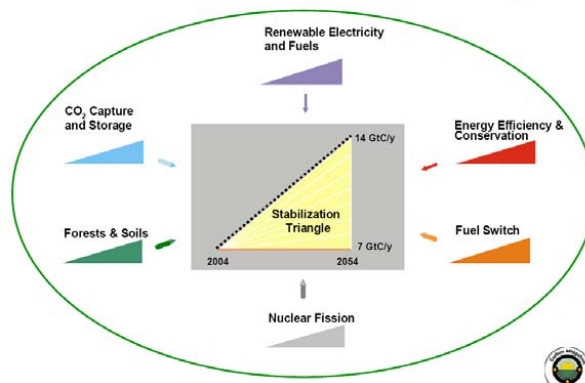


Abbildung 6: Stabilisierungsdreieck; nach [7], Graphik aus [8]

Neue Technologien sind, trotz des breiten Ansatzes der oben aufgezeigt wurde notwendig. Wasserstoff findet dabei breiten Raum, zum Beispiel als Speichermedium für erneuerbare Energien, als neuer Kraftstoff (Fuel Switch) und auch im Rahmen der Kohlendioxidabscheidung, wie weiter unten gezeigt wird. Brennstoffzellen sind wesentlich, wenn Wasserstoff als Kraftstoff eingesetzt werden soll, helfen bei der energieeffizienten Stromerzeugung und können - mit Elektrolyse gemeinsam - helfen die Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien zu verstetigen und damit breiter anwendbar zu machen.

Potentialabschätzungen für erneuerbare Energien zeigen weitgehend übereinstimmend das ungeheure Potential dieser Energiequellen. Die größte Hürde bei der Nutzung dieser Primärenergien ist die geringe Energiedichte, die zu einem großen Aufwand bei der Gewinnung führt. Dieses wiederum führt - besonders bei der Biomasse – zu geringen Wirkungsgraden bei der Gewinnung. Die Darstellung sollte aber nicht mißverstanden werden. Die Aussage ist nicht, daß erneuerbare Energien nicht genutzt werden sollten. Fossile Energien sind nur im Vergleich sehr einfach zu gewinnen, da die Natur sie über Jahrmlionen in Form von Kohle, Erdöl oder Erdgas konzentriert hat. Bei erneuerbaren Energien muß der Mensch die Konzentration selbst vornehmen, was zu erhöhtem Aufwand führt. Der Einsatz von erneuerbaren Energien ist nicht nur sinnvoll, sondern in der Zukunft auch notwendig und unverzichtbar. Genauso klar, wie diese Aussage ist aber auch, daß die Energieversorgung unter den Randbedingungen des kurzfristig wirksamen Klimawandels und der eher längerfristigen Ressourcenverknappung nie wieder so einfach werden wird, wie sie zu Zeiten guter Verfügbarkeit fossiler Energieträger war, beziehungsweise ist.

Zum Vergleich ist in Tabelle 3 die Leistungsdichte $P_{WØ}$ bezogen auf die jeweilige Wirkfläche A_w im Jahresmittel dargestellt, mit der Zeit T_a eines Jahres in Sekunden.

$$(1) P_{WØ} = \frac{\int_0^{T_a} P(t) dt}{T_a \cdot A_w} \quad \text{mit } T_a \approx 31,5 \cdot 10^6 \text{ s}$$

Wirkflächen:	
Windenergie:	Vom Rotor überstrichene Fläche
Photovoltaik:	PV-Panelfläche
Geothermie:	Mit Bohrungen versehene Fläche
Biomasse:	Ackerfläche

Laufwasserkraft und Windenergie liefern heute etwa gleiche Anteile Energie ins Stromnetz mit stark steigenden Anteilen der Windenergie, während Wasserkraft an den Ausbaugrenzen im wesentlichen angelangt ist. Bei den gezeigten Primärenergien außer der Geothermie handelt es sich letztlich um Sonnenenergie die durch atmosphärische Prozesse entweder aufkonzentriert wurde (Wind, Wasser) oder im Falle biologischer Prozesse verdünnt wurde. Der Vergleich mit der über Jahrmlionen aufkonzentrierten Sonnenenergie von fossilen Energieträgern zeigt, daß die Energieversorgung mit erneuerbaren Energieträgern nie wieder so einfach wird, wie wir es – erst –seit etwa 150 Jahren durch die extensive Nutzung von fossilen Energieträgern gewohnt sind. Die grundsätzlichen Anstrengungen bei erneuerbaren Energien fokussieren darauf, die Energie aufzukonzentrieren und als Strom mit hoher Energiedichte zu Nutzen. Die Darstellung der Energie pro Wirkflächeneinheit soll einen Eindruck davon vermitteln, wie unterschiedlich der Aufwand des Aufkonzentrierens sein wird. Dafür wird die Energiedichte als Meßlatte genommen. Zwar sind die verschiedenen Techniken nur schwer vergleichbar, trotzdem gibt es einen offensichtlichen Zusammenhang zwischen der Nutzung der jeweiligen erneuerbaren Energie und ihrer Energiedichte. Das dürfte daran liegen, daß die Variation der Energiedichte über mehrere Zehnerpotenzen geht, so daß sie gegenüber dem Unterschied im spezifischen Aufwand für die unterschiedlichen Techniken dominant ist. Offensichtlich ist jedenfalls der Zusammenhang zwischen der vergleichsweise hohen Energiedichte von Wasserkraft und Windkraft und deren bereits heute hohe Bedeutung im Stromnetz.

Tabelle 3: Die Leistungsdichte als ein Merkmal für die Herausforderung Erneuerbare Energien nutzbar zu machen

Laufwasserkraft (Bsp. Weserwehr; 9,9 MW mit 220 m³/s Schluckvermögen) Wasserleistung @ 4,5 m Fallhöhe 110 kW/m² Turbinenfläche Wasserleistung @ 4,5 m Fallhöhe 5,5 kW/m² Dammfläche Erzielte Leistung Jahresmittel 43% (wg. Tidenhub; generell: ≈70%) Reale Leistungsdichte im Jahresmittel 2,4 kW/m² Dammfläche	Vergleich Ölfeld 30% Öl in porösem Fels; Mächtigkeit 100 m; Nutzdauer 10 a; Verfügbarkeit100% Leistungsdichte ≈ 4 kW/m²
Windkraft Windleistung @ 80 km/h 6,6 kW/m² Rotorfläche Betz-Faktor (max. Wirkungsgrad) 59% Verfügbarkeit 20-25% Leistungsdichtepotential Jahresmittel 0.7-1 kW/m² Max. reale Leistungsdichte 500-550 W/m² @ peak power Reale Leistungsdichte im Jahresmittel 120-140 W/m²	Große Ölfelder liegen höher : z.B. Abqaiq, Saudi Arabien: Leistungsdichte 200 - 300 kW/m²
Geothermie Wärmeflußleistung der Erde 0,06 W/m² Leistungsdichte @ The Geysers 35 W/m² @ geotherm. Anomalie (6% des kalifornischen Stroms)	IPCC: Leistungsdichte 100 kW/m² (4th AR, WG III Report, Ch. 4, Energy Supply, p. 260)
Sonnenenergie Extraterrestrische Strahlungskonstante 1.37 kW/m² Terrestrische Solarkonstante 1.0 kW/m² @ Äquator Durchschnittl. Verfügbarkeit 25% - 10% Äquatorial – Zentral-EU Wirkungsgrad Solarzelle PV 15% Reale Leistungsdichte im Jahresmittel 15 W/m²	
Biokraftstoffe der 1. Generation Beispiel: Rapsölmethylester (Biodiesel) Biodieselausbeute 1.6 t/ ha Energiedichte von RME 37 MJ/l Verfügbarkeit Eine Ernte pro Jahr Leistungsdichte im Jahresmittel 0.1 W/m²	
Biokraftstoffe der 2. Generation (Beispiel: Öl aus Algen) Öl Gewinnung 60 t/ha (Shell Hydrogen, FT 12.12.07) Leistungsdichte 40 MJ/kg Verfügbarkeit Ganzjährig Leistungsdichte im Jahresmittel 7.7 W/m²	

Das quantitative Potential von Sonnenenergie in direkter Nutzung ist dagegen natürlich sehr viel höher als das der von ihr abgeleiteten Primärenergien Wind und Wasser und muß entsprechend zukünftig genutzt werden, auch wenn es aufwendiger ist. Die Energieversorgung wird auch deshalb einerseits dezentraler werden und andererseits größere stochastisch (Wind, Sonne), tageszeitlich (Sonne, teilweise Wind) und jahreszeitlich (Biomasse, teilweise Sonne und Wind) schwankende Anteile enthalten.

Dabei kann und sollte Wasserstoff als Speichermedium mit guter Eignung für dezentrale Anlagen und Langzeitspeicherung eine Rolle spielen. Der Weiterentwicklung von Elektroly-

seanlagen und insbesondere deren Adaption an die dynamischen Anforderungen wird dabei eine entsprechend große Rolle zukommen.

Potentiale für Wasserstoff zur Verminderung des CO₂-Ausstoßes beizutragen

Über 56% der klimarelevanten Emissionen ausgedrückt in CO₂-Äquivalentgehalt stammen aus der Verbrennung fossiler Energieträger. Nach Sektoren sind dabei in quantitativer Reihenfolge der Energiesektor mit 26%, die Industrie mit 19%, der Transport mit 13% und zuletzt der Heizbedarf für Wohn- und Bürogebäude mit 8% zu nennen [1]. Die beiden folgenden Graphiken in Abbildung 7 geben noch einmal den kompletten Überblick einschließlich der Einflüsse aus nicht energierelevanten Bereichen.

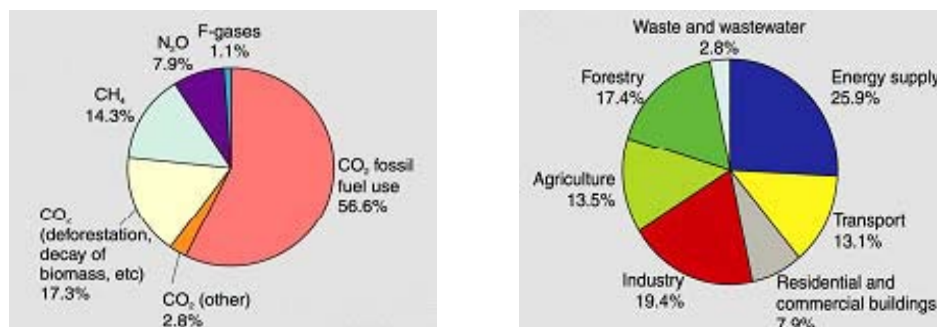


Abbildung 7: Anteile der Klimagase und der emittierenden Sektoren am CO₂-Äquivalentgehalt der weltweiten Emissionen 2004; aus [1]

Die wahrscheinlich größte Rolle auf der Verbraucherseite wird Wasserstoff im Verkehr zukommen. Es ist der einzige Energieträger, der am Fahrzeug keine CO₂-Emissionen aufweist. Damit käme die Nutzung fossiler Energien mit CO₂-Abscheidung für den Verkehr mit Wasserstoff als Sekundärenergieträger ebenfalls in Frage. Der Alternative Strom direkt zu nutzen, stehen die geringe Energiedichte von Batterien von etwa 1 MJ/l im Vergleich zu Wasserstoff mit 4 MJ/l³ und die langen Ladezeiten von Batterien entgegen. Hybride haben zwar das Potential effizienter zu sein, aber die Verbesserungen hinsichtlich des CO₂-Ausstoßes sind eher graduell, dafür kann die Technik früher eingesetzt werden. Wasserstoff ist darüber hinaus auch günstig bei den limitierten Emissionen. Brennstoffzellenantriebe mit Wasserstoff sind in jedem Fall NO_x-, SO₂- und rußfrei, Eigenschaften, die selbst mit Biokraftstoffen in Verbrennungsmotoren nicht erreicht werden. Neben der Nutzung von Wasserstoff im Pkw zum Antrieb bieten Brennstoffzellen noch eine Chance im Schwerlastverkehr. In Schienenfahrzeugen, Flugzeugen und auf Schiffen können sie als Bordstromversorgung eingesetzt zu werden. Sie haben die Rolle eines effizienten Energiewandlers, der vorzugsweise auf Basis des bereits an Bord befindlichen Energieträgers, also Diesel und Kerosin, betrieben werden wird. Außerdem werden weltweit innovative Transportkonzepte entwickelt. Diese basieren

³ Die Speicherdichte von Wasserstoff bei 700 bar Druck liegt bei 4 MJ/l, wenn der Pkw-Tank mit eingerechnet wird. Derselbe Wert ergibt sich für flüssigen Wasserstoff für Pkw-Tanks.

entweder auf Wasserstoff, wie das Cargobike oder verwenden Methanol als Treibstoff. In jedem Fall weisen solche Fahrzeuge geringere Energieverbräuche auf, als Personenwagen.



Abbildung 8: Das Cargobike, ein Lastenfahrzeug mit Brennstoffzellenunterstützung und Wasserstoff als Kraftstoff als Beispiel für innovative Transportkonzepte

Im stationären Bereich wird auch mittel- bis langfristig Erdgas als Energieträger verwendet werden. Erdgas ist anerkannt sauber und die CO_2 -Emissionen sind geringer ($\approx 55 \text{ g/MJ}$ theoretisch) als bei Öl ($\approx 72 \text{ g/MJ}$ theoretisch) oder gar Kohle mit $\approx 110 \text{ g/MJ}$; jeweils bei idealer Verbrennung ohne Verluste betrachtet. Außerdem steht ein gut ausgebautes Erdgasnetz heute weitreichend zur Verfügung. Der Industriebereich ist sehr spezifisch in der Energieversorgung. Daher gibt es dort keine so klaren Entwicklungslinien wie beim Verkehr und im Hausenergiebereich.

Die Rolle von Wasserstoff in der Energiewirtschaft

Wasserstoff kann einen Energieknoten mit hoher Flexibilität darstellen, wie Strom es heute bereits tut, nur mit dem Vorteil, daß Wasserstoff zusätzlich ein chemischer Energiespeicher ist. Gemeint ist damit, daß Wasserstoff aus den meisten Primärenergien hergestellt werden kann und in vielen Endanwendungen über Brennstoffzellen, Verbrennungsmotoren und Turbinen genutzt werden kann. Damit bietet Wasserstoff die Chance zukünftig flexibel auf Veränderungen im Primärenergieportfolio und in der Nutzung zu reagieren, ohne, daß eine einmal geschaffene Infrastruktur in Frage gestellt werden müßte. Es besteht weitgehend Konsens darüber, daß flüssiger Wasserstoff in der Übergangsphase und in besonderen Fällen eine Rolle spielt, daß gasförmiger Wasserstoff über Pipelines verteilt die Basis einer zukünftigen Versorgung von Fahrzeugen darstellen würde. Das hängt mit dem deutlich höheren Energiebedarf bei der Verflüssigung von Wasserstoff gegenüber der Verdichtung zusammen. Der Energiebedarf zur Verflüssigung beträgt real etwa $1/3$ des Heizwertes des Wasserstoffs mit $10\text{--}11 \text{ kWh/kg}$ bei einem thermodynamischen Energiebedarf von $3,92 \text{ kWh/kg}$ und einem Heizwert von 33 kWh/kg [9]. Der Energiebedarf bei der Verdichtung auf 700 bar beträgt dagegen real nur etwa $4,5 \text{ kWh/kg}$ (dreistufig verdichtet, polytrop, $\eta=0,8$).

Als wesentliche Größe hilft die Energiedichte Speicherkonzepte zu beurteilen. Öl als Energieträger ist dabei mit etwa 40 MJ/kg führend. Dabei sind Erdöl, dessen Fraktionen Benzin und Diesel, sowie Öle aus nachwachsenden Rohstoffen mit

Energiedichten von 37 bis 40 MJ/l sehr ähnlich. Obgleich Wasserstoff ein guter chemischer Energiespeicher ist, liegt seine Speicherdichte deutlich darunter mit 8,46 MJ/l für Flüssigwasserstoff⁴ und 5 MJ/l für Druckwasserstoff bei 700 bar. Diese Werte verringern sich natürlicherweise, wenn der Tank mit einbezogen wird. Dann liegen Flüssig- und Druckwasserstoff beide bei etwa 4 MJ/l für eine Tankgröße eines Pkw mit 50 – 70 Litern. Die Verhältnisse verschieben sich zugunsten des Flüssigwasserstoffs bei großen Speichervolumina und zugunsten des Druckwasserstoffes bei kleinen Volumina, da die Isolierung bei der Tieftemperaturspeicherung des Wasserstoffes im flüssigen Zustand etwa gleich dick bleibt.

Im Vergleich zu Batterien hat Wasserstoff sowohl volumetrisch, als aber auch insbesondere gravimetrisch einen veritablen Vorteil. Die sehr optimistische Speicherdichte von 350 Wh/l für Li-Ionen Akkumulatoren rechnet sich in diesem Vergleich zu 1,26 MJ/l um. Bei der geringen Dichte von Wasserstoff mit 0,070 g/cm³, also weniger als 10% der Dichte flüssiger Energieträger wie Benzin und Diesel, ist Wasserstoff diesen und Batterien im besonderen gegenüber in jedem Fall im Vorteil. Die Masse eines Wasserstofftanks wird durch den Tank und nicht den gespeicherten Wasserstoff bestimmt. Bei einer angesetzten Reichweite von 500 km rechnet sich die ebenfalls optimistische und für große Batterien noch nicht erreichte spezifische Energie von 140 Wh/kg im Vergleich zu einem Tank mit 30 l Diesel – bei 6 l_{Diesel}/100km – zu einer energieäquivalenten Batteriemasse von etwa 2100 kg um. Wird der bessere Wirkungsgrad des Elektroantriebs mit etwa 85% gegenüber dem Verbrennungsmotorantrieb mit 21% berücksichtigt, bleibt eine mindestens notwendige Batteriemasse von etwa 510 kg⁵. Der aufgrund der höheren Fahrzeuggesamtmass erhöhte Energiebedarf am Rad erfordert eine größere Batteriekapazität mit entsprechendem Mehrgewicht. Auf Basis einer hierfür durchgeführten Fahrzeugsimulation⁶ lässt sich die notwendige Batteriemasse mit ca. 670 kg angeben. Bei einer Erhöhung der geforderten Reichweite auf 700 km erhöht sich diese auf ca. 1100 kg. Um eine Batteriemasse von 200 kg bei 500 km Reichweite nicht zu überschreiten, müsste die spezifische Energie der Batterie bei mindestens 360 Wh/kg liegen, was deutlich mehr als eine Verdopplung heutiger Werte bedeuten würde. Hierfür geeignete Ansätze sind derzeit nicht in Aussicht. Bei verringerten Anforderungen an die Reichweite verbessert sich das Bild für Batteriefahrzeuge. Daraus folgt, daß beim derzeitigen Stand nur Stadtfahrzeuge realisiert werden können. Wasserstoff als Energiespeicher bietet daher wesentliche Vorteile.

Batterien hoher Leistungsdichte zur Hybridisierung sind für Brennstoffzellensysteme wesentlich zur Bremsenergieerückgewinnung und um Spitzenlasten im System zu bedienen. Die Hybridisierung von Brennstoffzellen hilft, das System kleiner auslegen zu können und somit Kosten zu senken und auch die Alterung der Brennstoffzellen über geringere dynamische Anforderungen zu senken.

⁴ Die Dichte ist druckabhängig und sinkt bei 5 bar auf 7,2 MJ/l von 8,46 MJ/l bei 1 bar @19,6 K

⁵ Verluste beim Batterieladen und Entladen werden dabei ebensowenig berücksichtigt, wie die mögliche Bremsenergieerückgewinnung.

⁶ Fahrzeugparameter dafür: Fahrzeugbasismasse: 1500 kg; Querspanntfläche: 2 m²; Luftwiderstandsbeiwert: 0,3

Diese Vergleiche zeigen, daß Wasserstoff gute Speichereigenschaften hat, wenngleich zur Kenntnis genommen werden muß, daß die exzellenten Werte der derzeitigen flüssigen Energieträger nicht erreicht werden können.

Abschließend sei noch einmal betont, daß Wasserstoff ein Sekundärenergieträger ist, der hinsichtlich seiner Umwelteinflüsse nur so gut sein kann, wie der Primärenergieträger, aus dem er hergestellt wurde. Der große Vorteil liegt in der hohen, dem Strom vergleichbaren Flexibilität bei null CO₂-Emission am Ort des Verbrauchs und auch bei harten Emissionsstandards minimalen limitierten Emissionen in Kombination mit der Brennstoffzelle.

Wasserstoffherzeugung und Verbrauch

Die folgenden beiden Graphiken listen die wesentlichen Elemente zur Bewirtschaftung von Wasserstoff auf. Dabei wird nach speicherbarem Wasserstoff, der meistens nicht am Ort des Verbrauchs erzeugt wird (long-lived hydrogen) und nach dem kurzlebigen Wasserstoff durch Reformierung unterschieden (short-lived hydrogen). Die Unterscheidung ergibt sich durch die unterschiedlichen Techniken und die im Falle der Reformierung wesentlich eingeschränkte Primärenergieträgerwahl.



Abbildung 9: Wesentliche Elemente der Bewirtschaftung von Wasserstoff

In der Übergangszeit kann flüssiger Wasserstoff eine relativ hohe Bedeutung bekommen. Das existente deutsche Pipelinenetz kann ausgebaut werden. Im Rhein-Ruhr-Gebiet liegen derzeit bereits 240 km Pipeline, die von Air Liquide betrieben werden [10]. Nennenswert für den Übergang zu Wasserstoff als Energieträger ist auch die Nutzung von Chemiewasserstoff, der als Nebenprodukt auftritt. [11] gibt das Potential von kurzfristig verfügbarem Wasserstoffaufkommen aus Industriequellen mit 0,68...2,6 Mrd. Nm³ pro Jahr an. Hierzu wurden die Überschusskapazitäten der industriellen H₂-Hersteller zu den Restwasserstoffaufkommen, vor allem aus der chemischen Industrie addiert. Der Energieinhalt rechnet sich zu 7,3...28,1 PJ oder anschaulicher zu 0,3...1,1% des Energiebedarfs des Verkehrs in Deutschland Stand 2005 (2,6 EJ) um. Es gibt also bereits eine nennenswerte Quelle für Wasserstoff, die für den Verkehr, zur Stromerzeugung –

beispielsweise zur Kompensation von Schwankungen erneuerbarer Energien – oder auch zur Deckung des Strombedarfs in der Industrie verwendet werden kann [12].



Abbildung 10: Wasserstoff aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern (short-lived hydrogen)

Die in der Entwicklung befindlichen Brennstoffzellen benötigen im wesentlichen Wasserstoff. Kohlenstoffhaltige Energieträger kommen einerseits bei der dezentralen Stromerzeugung mit Brennstoffzellen über Erdgas oder Biogas in Spiel. Auf der anderen Seite stellen Bordstromversorgungen im Transport, also beispielsweise in LkW, Flugzeugen und Schiffen ein großes Potential dar. Dort müssen sich die Energieträger für die Brennstoffzelle in die bestehenden Strukturen einfügen. Damit sind im wesentlichen Mitteldestillate relevant, deren Reformierung in den letzten Jahren weit fortgeschritten ist [13].

Arbeits- temperatur 1000°C	Brennstoffzelle		Vor- Nachteile	
	Akronym	Elektrolyt		
750°C	Keram. IC		Guter Wirkungsgrad	Sprödigkeit der Keramiken
	SOFC	Y_2O_3 -dotiertes ZrO_2	Einfaches System	Korrosion mit metall. IC
	Metallischer IC		Interne Reformierung	
650°C	MCFC	$Li_{0.5}(Na,K)_{0.5}CO_3$	Große Zellfläche	Korrosion
			Einfache Systeme	Phaseübergang <=> s
			Interne Reformierung	Niedrige Leistungsdichte
220°C	PAFC, HT-PEM	e.g. H_3PO_4 , PBI	Einfache Kühlung; Kein Wassermanagement	PAFC: fortgeschritten PBI: früher Status
160°C	PEFC	Sulfoniertes Polymer	Fortgeschr. Status	Wassermanagement
120°C			Gut mit Wasserstoff	Nicht für Reformierung
60°C	DMFC	Sulfoniertes Polymer	Robust Flüssiger Energieträger	Methanolpermeation Begrenzter Wirkungsgrad

Abbildung 11: Übersicht über die wesentlichen in der Entwicklung befindlichen Brennstoffzellen, deren Elektrolyten und Arbeitstemperatur und die sich daraus ergebenden Vor- und Nachteile

Bis auf die DMFC, die naturgemäß mit Methanol arbeitet, und die MCFC, die CO_2 zum Erhalt ihres Elektrolyten braucht, können alle anderen genannten Brennstoffzellen ideal mit Wasserstoff betrieben werden. Bei Betrieb mit Reformat wird die CO-Toleranz der Brennstoffzellen mit höherer Betriebstemperatur günstiger. Einen Überblick über die Brennstoffzellentechnik gibt [14].

Ausgewählte Wege zur Wasserstofferzeugung

Energie muß bezahlbar bleiben. Daher sind bei der Einführung neuer Verfahren besonders auch die wirtschaftlichen Randbedingungen der Markteinführung zu beachten, die durchaus andere sind, als die eines reifen Marktes, der von Massenproduktion und relativ niedrigen spezifischen Preisen profitieren kann. Bei der Markteinführung sind daher Verfahren besonders wichtig, die Synergien mit sich bringen.

Ein Beispiel dafür ist die Elektrolyse von Windstrom. Die Stromerzeugung aus Wind ist extrem hohen stochastischen Schwankungen unterworfen, wie Abbildung 12 verdeutlicht.

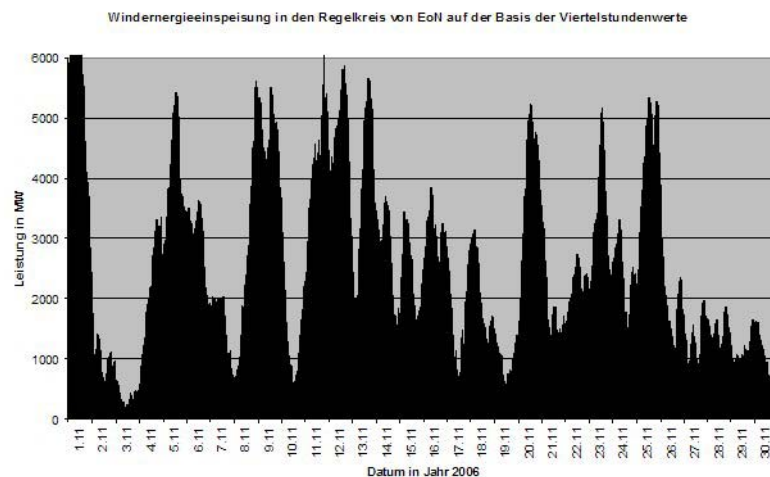


Abbildung 12: Windenergieeinspeisung in den E.ON Regelkreis auf der Basis der Viertelstundenwerte im November 2006; eigene Graphik, Daten aus [15]

Der geschickte Einsatz von Elektrolyse kann hier helfen den Windstrom zu vergleichmäßigen und damit über den Wert des Wasserstoffes hinaus weiteren Nutzen, wie reduzierte Netzbelastung und reduzierte Kapazitäten für Spitzenlastkraftwerke erbringen. Der Wasserstoff kann entweder rückverstromt werden oder für andere Zwecke wie im Verkehr eingesetzt werden. Dem wird häufig der Wirkungsgrad in der Kette entgegengehalten, bei dem zuerst die Elektrolyse mit 80% Wirkungsgrad und dann die Brennstoffzelle mit 50% Wirkungsgrad gerechnet werden können. Dann wäre es sinnvoller wird behauptet, den Strom direkt zu nutzen. Bei vielen Wasserstoff – und Brennstoffzellenanwendungen muß aber das System betrachtet werden, in dem der Vorgang stattfindet. Wenn damit Spitzenlastkraftwerke, die oft weit unterdurchschnittliche Wirkungsgrade vorweisen, ersetzt werden können, kann diese

Technik sehr wohl effizient sein. Das gleiche gilt, wenn im Verkehr für den Fahrzyklus höhere Wirkungsgrade als 50% erreicht werden.

Ein völlig anderes Verfahren wäre die Wasserstoffherstellung aus Kohle mit Kohlendioxidabscheidung. Nach einer Luftzerlegung wird der Sauerstoff genutzt um Kohle partiell zu Kohlenmonoxid zu oxidieren, dieses wird dann einer Shiftreaktion unterzogen, sodaß Kohlendioxid und Wasserstoff entstehen. Dann wird das CO₂ abgetrennt und gelagert. Der Wasserstoff wird in einer Turbine im Kraftwerke verbrannt oder langfristig auch in Brennstoffzellen. Nach der CO₂-Separation kann der Wasserstoff auch abgezogen werden und für andere Zwecke, wie beispielsweise den Verkehr, genutzt werden.

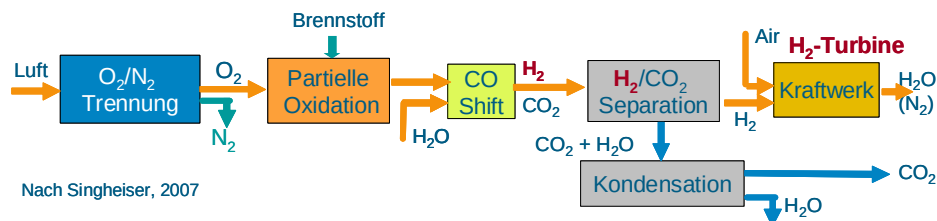
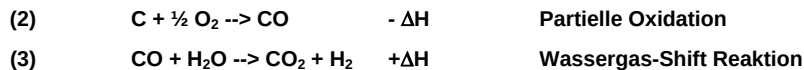


Abbildung 13: Verfahrensgang der sogenannten Pre-combustion Technik zur Wasserstoffherzeugung mit nachfolgender CO₂-Abscheidung

Die beiden wesentlichen beteiligten Reaktionen lauten:



Diese Technik hat das Potential große zentrale Wasserstoffproduktionen zu ermöglichen, wenn sie zusammen mit der Kohlendioxidabscheidung funktioniert. Dazu sind wesentliche Forschungsarbeiten, insbesondere auf der Membranabscheidung notwendig.

Technisch möglich wäre es auch, aus Kernstrom über Elektrolyse große Mengen Wasserstoffs herzustellen, die sehr CO₂-arm sind. Eine Kostenanalyse findet sich dazu in [16]. Die gesellschaftliche Akzeptanz ist in Deutschland derzeit nicht gegeben. Das wird weltweit aber durchaus anders gesehen. Derzeit befinden sich 64 Reaktoren in der Planung, davon 13 in China [17].

Präsenz von Wasserstoff in nationalen und internationalen Papieren und Strategien

In Deutschland werden Brennstoffzellen seit langem kontinuierlich gefördert. Neuerdings ist eine Hinwendung zum Energieträger Wasserstoff gekommen, der in der Verkehrswirtschaftlichen Energiestrategie (VES [18]) definiert wurde. Der Nationale Entwicklungsplan [19] stellt die deutsche Strategie dar, die von mehreren Ministerien gemeinsam getragen, vom BMVBS geführt und von den Ländern unterstützt wird. Mit 500 Mio. € Fördermitteln über 10 Jahren für die Markteinführung und weiteren 200 Mio. für Forschung ist diese Initiative sehr gut ausgestattet. Die Bewirtschaftung hat die Nationale Organisation Wasserstoff (NOW, [20]) übernommen.

Auf Europäischer Ebene gibt es drei wesentliche Papiere zur Wasserstoffstrategie, die *Strategic Research Agenda*, die die Forschungsthemen und -strategie beschreibt, die *Deployment Strategy*, die die industrielle Umsetzung beschreibt und der *Implementation Plan – Status 2006* [21]. Die EU fördert diesen Bereich über die *Joint Technology Initiative* (JTI) mit 470 Mio. EUR über die kommenden 6 Jahre.

In internationalen Papieren ist Wasserstoff derzeit nicht gut vertreten. So findet Wasserstoff überhaupt keine Berücksichtigung im 4. Fortschrittsbericht des IPCC, vgl. [1].

Energy Supply {WGIII 4.3, 4.4}	Improved supply and distribution efficiency; fuel switching from coal to gas; nuclear power; renewable heat and power (hydropower, solar, wind, geothermal and bioenergy); combined heat and power; early applications of Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS) (e.g. storage of removed CO ₂ from natural gas); <i>CCS for gas, biomass and coal-fired electricity generating facilities; advanced nuclear power; advanced renewable energy, including tidal and wave energy, concentrating solar, and solar photovoltaics</i>	Buildings {WGIII 6.5}	Efficient lighting and daylighting; more efficient electrical appliances and heating and cooling devices; improved cook stoves, improved insulation; passive and active solar design for heating and cooling; alternative refrigeration fluids, recovery and recycling of fluorinated gases; <i>Integrated design of commercial buildings including technologies, such as intelligent meters that provide feedback and control; solar photovoltaics integrated in buildings</i>
Transport {WGIII 5.4}	More fuel efficient vehicles; hybrid vehicles; cleaner diesel vehicles; biofuels; modal shifts from road transport to rail and public transport systems; non-motorised transport (cycling, walking); land-use and transport planning; <i>Second generation biofuels; higher efficiency aircraft; advanced electric and hybrid vehicles with more powerful and reliable batteries</i>	Industry {WGIII 7.5}	More efficient end-use electrical equipment; heat and power recovery; material recycling and substitution; control of non-CO ₂ gas emissions; and a wide array of process-specific technologies; <i>Advanced energy efficiency; CCS for cement, ammonia, and iron manufacture; inert electrodes for aluminium manufacture</i>

Abbildung 14: Maßnahmen, die der 4th Assessment Report des IPCC zu den Themen Adaptation (Anpassung) und Mitigation (Linderung) des Klimawandels empfiehlt.

Aus der derzeit recht starken deutschen Position zukünftig Einfluß zu nehmen sollte ein Ziel sein, zu dem auch die 18. World Hydrogen Energy Conference in Essen 2010 beitragen wird.

Zusammenfassung

Mehr die klimatischen Änderungen, als zu Ende gehende Ressourcen erfordern eine Veränderung der Energieversorgung. Wasserstoff kann dabei die Rolle eines Energieknotens neben Strom einnehmen, mit dem Unterschied der besseren Speicherbarkeit. Auch wenn die Energiedichte erneuerbarer Energien die Nutzung mühsam macht, sind sie unverzichtbar. Wasserstofftechnologien können dabei zur Nutzung beitragen, wie am Beispiel von Windenergie aufgezeigt wurde.

Wasserstofftechnologie ist breit anwendbar, insbesondere in Zusammenhang mit Brennstoffzellen. Dabei sind Systeme mit Reformierung für die stationäre Anwendung ebenso in Entwicklung, wie für Bordstromversorgungen. Über die besonders energierelevanten großen Systeme hinaus bergen portable, kleine Systeme mit Wasserstoff ein hohes wirtschaftliches Potential.

2 Literaturangaben

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change, 4th Assessment Report, Climate Change 2007: Synthesis Report, Chapter 2: Causes of change, www.ipcc.ch
- [2] Intergovernmental Panel on Climate Change, 4th Assessment Report, WG III Report "Mitigation of Climate Change", Chapter 2, Energy Supply, p. 264, Table 4.2; <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg3/ar4-wg3-chapter4.pdf>
- [3] Diamond, J., Collapse: How Societies Choose to Fail or Succeed, Viking Adult; 1 edition 2004, ISBN: 978-0670033379
- [4] Gore, A., An Inconvenient Truth, The Planetary Emergency of Global Warming And What We Can Do About It, Bloomsbury Publishing 2006, ISBN 9780747590422
- [5] Food prices forecast to stay high for 10 years; Financial Times, 12.05.08, Vorabinformation zu: Agricultural Outlook 2008-2017, OECD and FAO report, to be published 29.05.08
- [6] Stern N. H., Stern Review: The Economics of Climate Change; www.hm-treasury.gov.uk/independent_reviews/stern_review_economics_climate_change/stern_review_report.cfm
- [7] Pacala, S., Socolow, R., Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies, Science **305** 968-972 (2004) <http://www.carbonsequestration.us/Papers-presentations/htm/Pacala-Socolow-ScienceMag-Aug2004.pdf>
- [8] Socolow, R., Stabilization Wedges: Mitigation Tools for the Next Half Century, Avoiding Dangerous Climate Change, A Scientific Symposium on Stabilisation of Greenhouse Gases, Met Office, Exeter, United Kingdom, February 3, 2005 <http://www.stabilisation2005.com/day3/Socolow.pdf>
- [9] Peschka, W., Flüssiger Wasserstoff als Energieträger. Technologie und Anwendungen. S. 21, Verlag Springer, Wien (Januar 1998)
- [10] <http://www.airliquide.de/loesungen/produkte/equipment/erzeugung/ee-hyco.html>
- [11] Roads2HyCom, DELIVERABLE 2.1 AND 2.1a, "European Hydrogen Infrastructure Atlas" and "Industrial Excess Hydrogen Analysis", PART II: Industrial surplus hydrogen and markets and production, www.roads2hy.com
- [12] Schervan, A., Modulare Brennstoffzellensysteme für ökologisch effiziente Chloralkalialanlagen. Tagungsbeitrag, Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008, Essen, 20. – 21. Februar 2008
- [13] Pasel, J., Meißner, J., Porš, Z., Samsun, R.C., Tschauder, A., Peters, R., J. Hydrogen Energy **32** (2007) 4847
- [14] Rebhahn, E. (Hrsg), Energiehandbuch – Gewinnung, Wandlung und Nutzung von Energie, S. 446ff., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2002, ISBN 3-540-41259-X

- [15] http://www.eon-offshore-ntz.com/frameset_german/net/net_netzkennzahlen/net_net_windeinspeisung_php.phtml
- [16] Brandes, H., Neuhausen, J., Wege zum Wasserstoff als Energieträger. Tagungsbeitrag, Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008, Essen, 20. – 21. Februar 2008
- [17] Infographik, <http://www.handelsblatt.de>, 01. März 2008
- [18] http://www.bmvbs.de/-_1423.2458/Verkehrswirtschaftliche-Energi.htm
- [19] Nationaler Entwicklungsplan als pdf
<http://www.now-gmbh.de/uploads/media/Entwicklungsplan.pdf>
- [20] www.NOW-gmbh.de
- [21] https://www.hfpeurope.org/uploads/677/686/HFP-SRA004_V9-2004_SRA-report-final_22JUL2005.pdf

Wege zum Wasserstoff als Energieträger

Hanno Brandes, Jörn Neuhausen

Management Engineers GmbH + Co. KG, Düsseldorf

1 Kurzfassung

Der großflächige Einsatz von Wasserstoff als Energieträger insbesondere für mobile Anwendungen ist eine realistische Option, die wegen des Klimawandels, des steigenden Energieverbrauchs und der Endlichkeit fossiler Brennstoffe wie auch zur Reduzierung geostrategischer Abhängigkeiten genutzt werden sollte. Es gibt mehrere Wege, Wasserstoff CO₂-frei zu erzeugen. Seine Anwendung in Kombination mit einem Brennstoffzellenantrieb könnte selbst bei Einsatz regenerativer Primärenergien wirtschaftlich sein. Auch die Infrastruktur zur Distribution ist wirtschaftlich darstellbar und wird bei entsprechender Nachfrage rasch aufgebaut sein. In einem optimistischen Szenario können 2020 mehr als 1 Mio. Neufahrzeuge mit Brennstoffzellenantrieb zugelassen werden. Beim Einsatz von Wasserstoff als Energieträger und bei der CO₂-Vermeidung sind Forschung und Industrie in Deutschland in einer Pole-Position, die sie in den nächsten 30 Jahren nutzen sollten.

2 Einleitung

Das Thema „Wasserstoff als Energieträger“ polarisiert: Die einen proklamieren eine greifbare Revolution, die anderen warnen vor einer ewigen Illusion.

Vor fast 225 Jahren wurde Wasserstoff zum ersten Mal vom Menschen als Bewegungsenergie eingesetzt. Der Physiker Jacques Charles füllte am 1. Dezember 1783 einen Ballon mit Wasserstoff und erreichte eine Höhe von immerhin 3.000 Metern. Auf ein paar Faktoren musste der experimentierfreudige Wissenschaftler damals allerdings keine Rücksicht nehmen:

- Wirtschaftlichkeit,
- Wirkungsgrad,
- Energiedichte und
- wettbewerbende Technologien.

Aber genau diese Faktoren bilden die Krux, warum das neue Energiezeitalter des Wasserstoffs noch auf sich warten lässt.

Über Wasserstoff wird zurzeit vor allem im Zusammenhang mit der Brennstoffzelle diskutiert – warum? Zum einen steht der Rohstoff Wasserstoff – wenn auch leider nur bei genügendem Energieeinsatz – unbegrenzt zur Verfügung. Zum anderen gehen Brennstoffzellen im Vergleich zu Verbrennungsmotoren etwa doppelt so effizient zu Werke.

3 Gründe für Wasserstoff als Energieträger

Wir sehen vier Gründe, das Thema Wasserstoff als Energieträger mit höchstem Einsatz von Geld und Geist zu forcieren:

Es gibt vier gute Gründe, die Energiewende zu forcieren

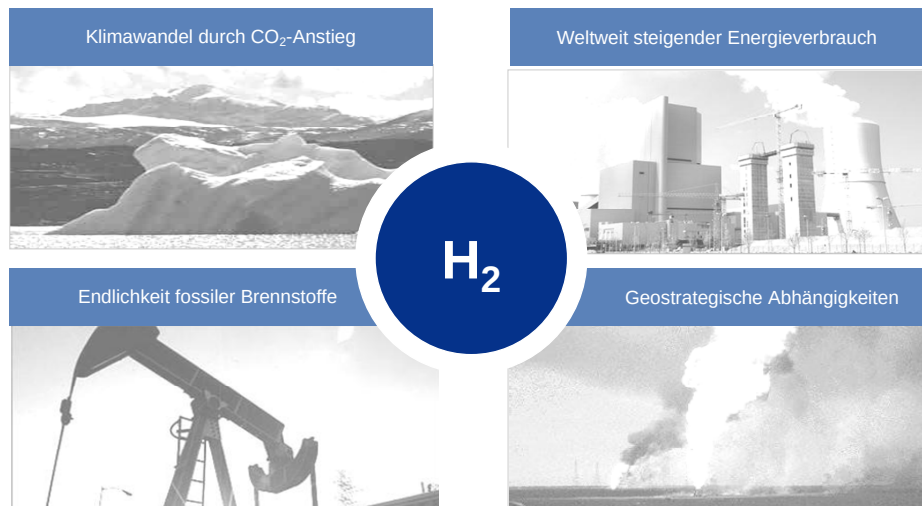


Abbildung 1: Warum Wasserstoff als Energieträger?

- Klimawandel durch CO_2 -Anstieg
- Weltweit steigender Energieverbrauch
- Endlichkeit fossiler Brennstoffe
- Geostrategische Abhängigkeiten

Es war schon ein symbolischer Moment, als der Rohölpreis im letzten Jahr die Hundert-Dollar-Marke erreichte. Die Zeiten billiger Energie sind definitiv vorbei. Unser fossiles Erbe wird in Kürze verpulvert sein, während der immense Energiehunger der aufstrebenden Volkswirtschaften weiter wächst.

Fakt ist: Alle möglichen Methoden zur Effizienzsteigerung bestehender fossiler Energiewandlungstechnologien können die prognostizierten Entwicklungen bestenfalls dämpfen und strecken. Das gilt für

- den weltweiten CO_2 -Ausstoß,
- den globalen Energieverbrauch und
- den Vorrat noch förderbarer fossiler Rohstoffe.

Dramatische Preissteigerungen, ja geradezu panikartige Aufkäufe der fossilen Restbestände werden bereits jetzt vorhergesagt.

Die Wirtschaftlichkeitsrechnung für den Wasserstoff wird hierzu im Verhältnis immer attraktiver. „Zeit ist Geld“, sagte Benjamin Franklin, einer der Gründungsväter der USA. Die Zeit arbeitet klar zugunsten des Wasserstoffs als Energieträger.

Und zur geostrategischen Abhängigkeit nur so viel: Vier Fünftel der in Deutschland benötigten Energie müssen wir importieren. Die Importquote von Erdgas beträgt 83, die von Erdöl sogar 96 Prozent. Hinzu kommt der Umstand, dass viele große Vorkommen von Öl und Gas in äußerst instabilen Regionen dieser Welt lagern. Unsere Versorgungssicherheit liegt also über weite Strecken in fremden Händen, deren Handeln von Tag zu Tag weniger berechenbar ist.

Wir müssen ganz nüchtern feststellen: Die Macht der Verhältnisse bestimmt die Machtverhältnisse. Ergo: Der Druck auf uns alle wächst enorm, den Paradigmenwechsel in der Energiewirtschaft herbeizuforschen und unternehmerisch umzusetzen.

Im Folgenden wird das komplexe Szenario der H₂-Erzeugung, -Anwendung und -Infrastruktur zumindest skizziert, um abschließend ein Fazit für den Wirtschaftsstandort Deutschland aufzuzeigen.

4 Wasserstofferzeugung

Wasserstoff kann bereits heute aus ganz unterschiedlichen Energiequellen und Wandlungsverfahren erzeugt werden. Will man jedoch Wasserstoff als Energieträger der Zukunft nutzen, so soll die Wasserstofferzeugung CO₂-frei bzw. -neutral erfolgen. Die CO₂-neutrale Erzeugung ist im Fall von Biomasse gegeben, jedoch Verfügbarkeit und Kosten sprechen dafür, nicht alleine auf diesen Weg zu setzen.

Die nukleare und die regenerative H₂-Erzeugung sind CO₂-frei

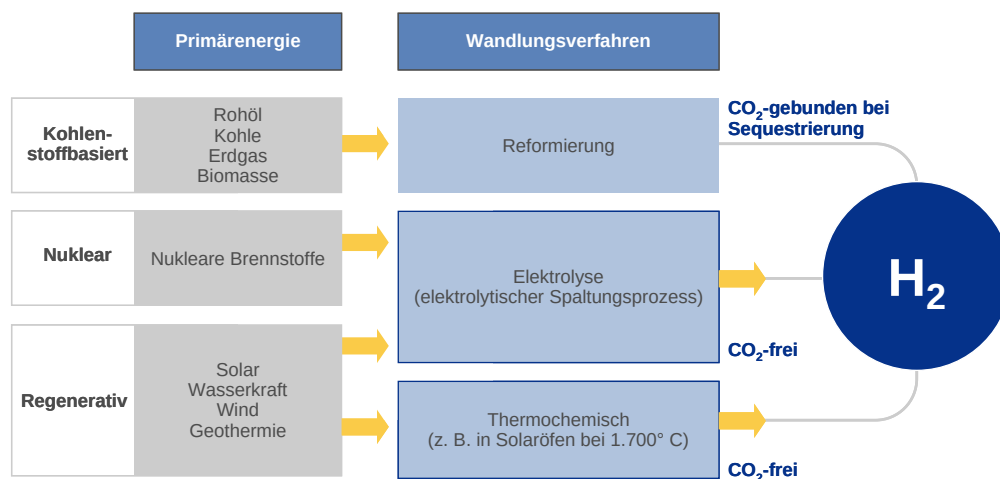


Abbildung 2: Erzeugung von Wasserstoff

Nutzt man Kohle als noch langfristig verfügbaren Rohstoff oder andere kohlenstoffbasierte Primärenergie, so stellt sich die Herausforderung der CO₂-Sequestrierung. Während die Abscheidung technisch keine größeren Herausforderungen darstellt, ist die langfristige Lagerbarkeit größerer Mengen an CO₂ in der Praxis noch nicht nachgewiesen.

Ebenso wie die CO₂-Lagerung stellt auch die langfristige Lagerung nuklearer Restbestände eine Herausforderung dar. Via Elektrolyse könnte Nuklearenergie als mittelfristige Übergangstechnologie Wasserstoff zur Verfügung stellen – in Deutschland viel weniger als anderswo. Verbleibt die Möglichkeit, den Wasserstoff über regenerative Energien zu erzeugen. Während Wasserkraft, Wind und Geothermie den Wasserstoff über Elektrolyse erzeugen, besteht bei Solarenergie auch die Möglichkeit, den Wasserstoff mittels Thermochemie herzustellen.

5 Wasserstoffanwendung

An dieser Stelle sollten wir den Energieträger Wasserstoff im Hinblick auf seine Anwendung betrachten. Da der Energieverbrauch des mobilen Sektors einen bedeutenden Teil unseres Gesamtenergiebedarfs darstellt, wird hier auf diese Anwendung fokussiert.

Was sind die Kriterien, nach denen ein erfolgreicher Antriebsstrang eines Automobils beurteilt wird? Er soll eine hohe Fahrdynamik bieten, eine hohe Reichweite, bei möglichst geringem Gewicht, Volumen, Verbrauch und ebensolchen Emissionen und Kosten.

Die heutigen konventionellen Verbrennungsmotoren sind optimal an die Rahmenbedingungen der Vergangenheit angepasst. Bei den Kriterien geringe Kosten und hohe Reichweiten scheinen sie kaum Konkurrenz zuzulassen.

Doch die Rahmenbedingungen ändern sich. Der Treibstoff wird teurer, die Anforderungen an die Verträglichkeit der Emissionen erhöhen sich. Dies bewirkt einen generellen Trend bei den Antriebssträngen: Zugunsten des Verbrauchs werden die Antriebsstränge immer aufwändiger und kostspieliger. Vom Benziner zum Diesel, vom Diesel zum Hybrid. Die Fortsetzung dieses Trends ist der Brennstoffzellen- oder Batterieantriebsstrang. Batteriefahrzeuge weisen jedoch zurzeit noch nicht die Perspektive auf, bei Reichweiten über 500 km die Gewichts- oder Kostenziele auch nur annähernd zu erreichen. Insofern ist die Brennstoffzelle der Hoffnungsträger für den Antriebsstrang der Zukunft. Sie hat ihre Vorzüge insbesondere bei Fahrdynamik, Verbrauch und Emissionsfreiheit.

Brennstoffzellenfahrzeuge sind hinsichtlich Fahrdynamik, Verbrauch und CO₂-Emission konventionellen Antrieben überlegen

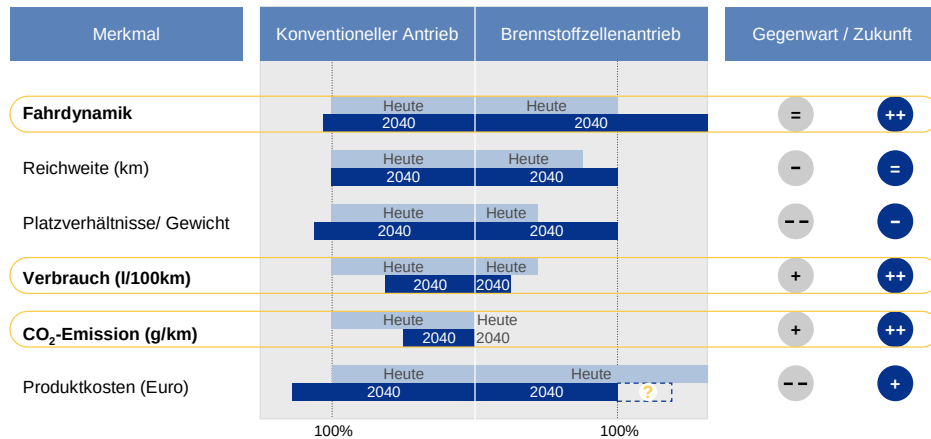


Abbildung 3: Mobile Wasserstoffanwendung im Vergleich zum konventionellen Antrieb

Doch wie teuer wird für uns in Zukunft der Kilometer? Rechnet man auf der Basis der heutigen Rohstoffpreise, der prognostizierten Wirkungsgradketten und eines Großstückzahlsszenarios, so ergibt sich folgendes Bild: Ein Fahrzeug mit einem voll optimierten Verbrennungsmotor benötigt für 100 km Treibstoff einen Gegenwert von circa 2,10 € ohne Steuern.

Die Automobilitätskosten von Brennstoffzellenfahrzeugen können unter denen von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor liegen

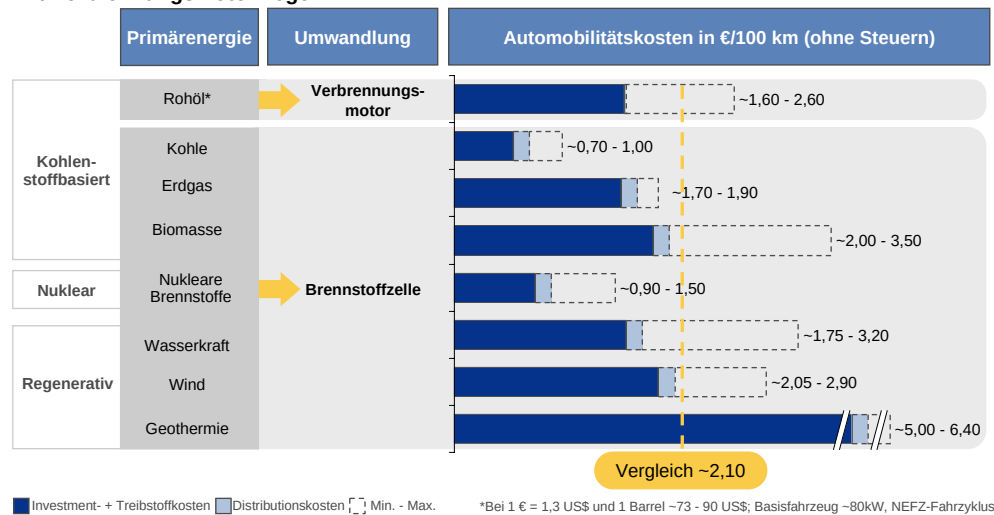


Abbildung 4: Automobilitätskosten in €/100 km

Bei einem Brennstoffzellenantriebsstrang sind die Kosten durch die verwendete Primärenergie bestimmt. Besonders gut schneiden Kohle und Atomenergie ab. Bei diesen beiden Primärenergien müsste man für den Treibstoff nur die Hälfte zahlen. Selbst Wasserstoff aus Wasser und Wind könnte im günstigsten Fall wettbewerbsfähig sein.

Es ist also nicht verwunderlich, dass die Forschungen hierzu auf Hochtouren laufen – nicht nur in Deutschland: überall. Mercedes, Ford, Toyota, GM und Honda treiben die Entwicklung forciert voran.

6 Wasserstoffinfrastruktur

Doch wie kommt der Wasserstoff zum Fahrzeug? Es stellt sich die Frage der Infrastruktur und Distribution.

Die Annahme, solange kein Wasserstofftankstellennetz existiere, würden auch keine Brennstoffzellenautos gekauft, widerspricht den ökonomischen und psychologischen Mechanismen von Angebot und Nachfrage. In dem Moment, in dem klar ist, dass wasserstoffbetriebene Autos zu wettbewerbsfähigen Preisen als Serienprodukte vom Band rollen, wird auch die Infrastruktur aufgebaut werden:

- Während die heute existierenden 18 Demo-Wasserstofftankstellen mit speziellen Tankwagen beliefert werden, wird die Distribution von H₂ in langfristiger Zukunft hauptsächlich über Pipelines erfolgen.
- Der Wasserstofftransport ist teurer, jedoch in Großstückzahlsszenarien der mobilen Anwendung durchaus zu vertretbaren Kosten darstellbar.
- Die Investitionsbudgets für künftige Wasserstofftankstellen sind vergleichbar mit denen für eine konventionelle Erdgastankstelle.
- Die nicht selten zu hörenden Befürchtungen, Wasserstofftankstellen stellten ein erhöhtes Unfallpotenzial dar, gründen auf Mystik und Unkenntnis.

Die Energiewirtschaft und die korrespondierenden Industriebereiche haben dieses künftige Geschäftsfeld bereits heute fest im Blick ihrer Unternehmensstrategien. Die Machbarkeit der Brennstoffzellenfahrzeuge wird kritisch beobachtet und Szenarien für eine Wasserstoffinfrastruktur sind erarbeitet.

Die heutigen BPs, Shells und Chevrans haben hierbei eine mögliche Konkurrenz aus dem Bereich der stationären Energieversorger zu beachten.

Die Wasserstoffdistribution in Pipelines ist mit 0,15 €/kg H₂ am günstigsten

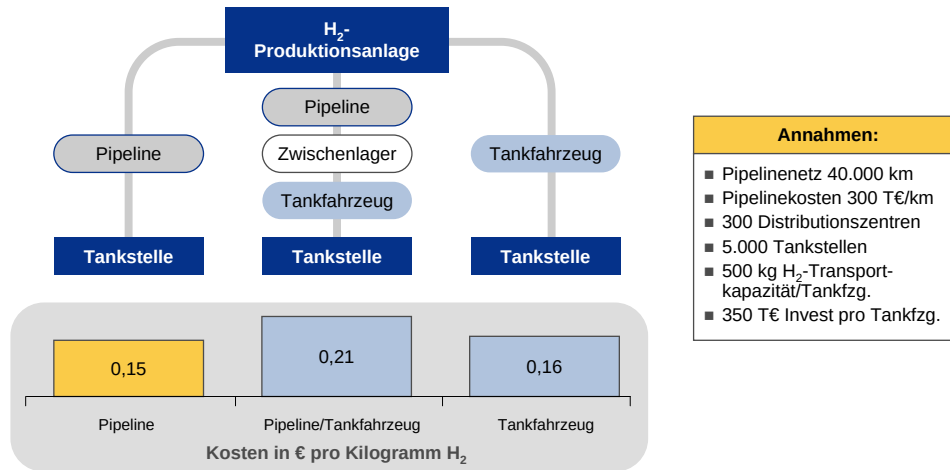


Abbildung 5: Kosten der Wasserstoffdistribution in €/kg H₂

Für den Weg ins mobile Wasserstoffzeitalter gibt es keinen Königsweg, sondern einige parallel verlaufende Serpentina. Und es ist keinesfalls ausgemacht, dass alle zum Ziel führen. Wir dürfen nicht auf die Revolution warten; wir müssen die Evolution suchen.

Bis aus jedem Auspuffrohr tatsächlich nur noch Wasser tropft, werden alternative synthetische Kraftstoffe die Klassiker wie Benzin und Diesel erst einmal Liter um Liter ersetzen. Übergangstechnologien wie BlueTec, Diesotto und Hybrid werden die Energiewende nach und nach auf die Straße bringen.

Wagen wir einmal einen großen Sprung und projizieren ein optimistisches Szenario: Dann könnten im Jahr 2020 tatsächlich mehr als 1 Mio. Neufahrzeuge mit Brennstoffzellenantrieb zugelassen werden, weil

- die Brennstoffzelle deutlich effizienter in die Speichen greift,
- die Kosten des Brennstoffzellenantriebsstrangs wettbewerbsfähig sind und
- die Reichweiten der Fahrzeuge über 500 km liegen.

7 Aufgaben für Forschung und Industrie am Standort Deutschland

Kommen wir zur abschließenden Frage: Was bedeutet dies für den Industriestandort Deutschland?

Wir sehen mindestens zwei makroökonomische Gründe, die vehement dafür sprechen, die Entwicklung hin zum Wasserstoff als Energieträger politisch wie unternehmerisch zu forcieren:

- Wir müssen uns aus der wachsenden energiewirtschaftlichen Abhängigkeit und energiepolitischen Erpressbarkeit befreien. Deshalb sind wir im Interesse unserer

Wohlstandssicherung gezwungen, die wissenschaftlichen und industriellen Kapazitäten mutig aufzurüsten.

- Wir sollten die Komplexität der Wasserstofftechnologie und alle noch ungelösten Details nicht als störende Hindernisse betrachten, sondern als Chance: nämlich als Know-how-Schwellen, mit denen sich unsere Unternehmen vom weltweiten Verfolgerfeld abheben können.

Unsere Wirtschaft ist schon heute in der Pole-Position: Weltweit gilt Deutschland als „Klimastar“. Auch haben wir die entsprechende Kompetenz, um den Weg zu beschreiten. Unsere wettbewerbsfähige Forschung und Industrie in den Bereichen der Chemie, der Energietechnik, des Maschinen- und Anlagenbaus und nicht zuletzt die Automobilindustrie befähigen uns, den Weg vielleicht sogar schneller als unsere Wettbewerber zu beschreiten. Man kann diesen Weg unterteilen in die Etappen

- Forschung und Entwicklung bis 2010,
- Demonstration bis 2015,
- Markteinführung bis 2020 und
- Marktpenetration bis 2040.

Auf der ersten Etappe stehen Kostenreduzierung über die gesamte Wertschöpfungskette, aber auch der funktionale Nachweis im Vordergrund.

Bei der Demonstration gilt es, möglichst einen kostengünstigen und CO₂-armen/-neutralen Weg zur H₂-Herstellung zu etablieren, was den Nachweis der CO₂-Lagerung umfassen könnte. Im Rahmen der Wasserstoffdistribution ist die Verfügbarkeit des Treibstoffs an den Hauptverkehrswegen und den Ballungszentren sicherzustellen, so dass die Kleinflotten auch entsprechend betrieben werden können. Um die anfänglichen Unterauslastungen der Tankstellen und die hohen Stückkosten der Fahrzeuge, bedingt durch geringe Stückzahlen, zu mindern, schlagen wir den Entfall der Treibstoff- und Kraftfahrzeugsteuer vor.

Auf der Etappe der Markteinführung stehen die Optimierung und der Ausbau von H₂-Erzeugung und -Infrastruktur bei gleichzeitiger Kostendegression der Fahrzeuge im Vordergrund.

Energiepolitisch und für die CO₂-Bilanz bedeutend wird es erst auf der letzten Etappe der Marktpenetration. Wir produzieren zurzeit weltweit circa 60 Millionen Fahrzeuge pro Jahr, bei einem Fahrzeugbestand von circa 800 Millionen, Tendenz steigend. Selbst statisch gerechnet, werden mehr als 10 Jahre nötig sein, um den Fahrzeugbestand zu ersetzen.

Die Etappen der nächsten 30 Jahre lassen sich einteilen in Entwicklung und Forschung, Demonstration, Markteinführung und -penetration

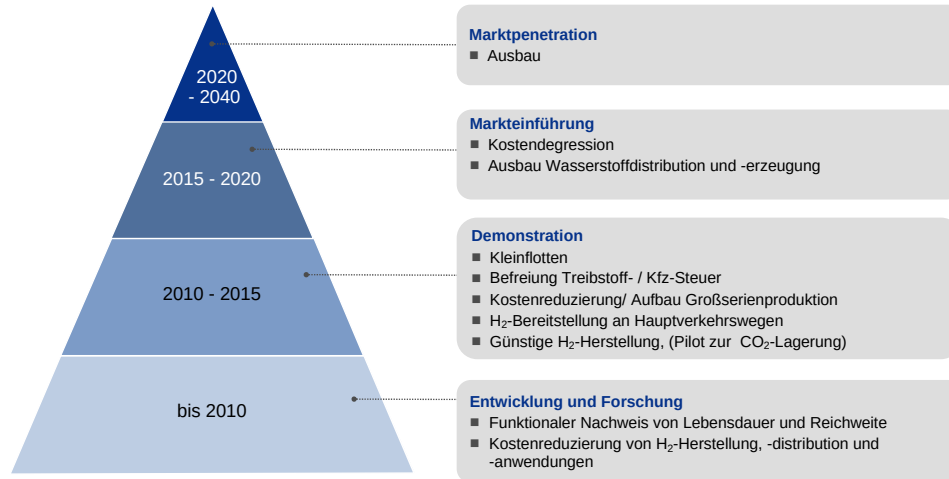


Abbildung 6: Etappen auf dem Weg zum Wasserstoff als Energieträger

Jules Verne schrieb in einem seiner Romane: „Wasser ist die Kohle der Zukunft.“ Er schrieb das 1874 – also zu einer Zeit, die wir heute als sogenannte „Gründerzeit“ bezeichnen. Nun wissen wir, dass die Vorstellungen des Visionärs Jules Verne nicht immer in vollem Umfang Wirklichkeit wurden. Aber so völlig daneben lag er mit seinen Ahnungen und Perspektiven nie.

8 Fazit

Die gegenwärtige Lage lässt sich aus unserer Sicht wie folgt zusammenfassen:

- Die Wege zum Wasserstoff als Energieträger sind vielfältig. Wir stehen jedoch nicht am Anfang des Weges, sondern wir haben schon wichtige Schritte getan, die uns im globalen Wettbewerb vielleicht sogar einen Vorsprung einräumen.
- Unser Wissen und unsere Blaupausen für die Förderung, Erzeugung und Nutzung von Energie sind Vorteile im weltweiten Wettbewerb um Wohlstand.
- Und was wir der Welt an Technik und Erfahrung zur CO₂-Vermeidung anbieten können, kann sehr wohl einen signifikanten Beitrag zur globalen CO₂-Reduzierung leisten.

Brennstoffzellen in der Hausenergieversorgung

Andreas Ballhausen

EWE Aktiengesellschaft, Oldenburg



Kurzfassung

Brennstoffzellenheizgeräte für Ein- und Zweifamilienhäuser werden derzeit in vielen Ländern der Welt entwickelt. Die wesentliche Hürde ist der Transfer der guten Laboreigenschaften dieser Technologie in marktfähige Produkte. Unterstützt durch die jeweiligen Regierungen leisten innovative Zulieferer, traditionelle Heiztechnikhersteller und spezialisierte Brennstoffzellenunternehmen Pionierarbeit. Wesentliche Probleme wie zum Beispiel die geringe Lebensdauer der Brennstoffzellenstapel und die hohen Systemkosten sind noch zu lösen. Eine breite Markteinführung dieser zukunftsweisenden Technologie wird nicht vor 2015 erwartet.

Abstract

Fuel cell heating devices for single- und two-family homes are currently developed in many countries worldwide. The main challenge is transferring the technologies good laboratory qualities into market ready products. Supported by the local governments innovative suppliers, traditional heating technology manufacturers and specialized fuel cell companies are doing pioneer work. The main problems for example the fuel cell stack lifetime and the high system costs still need to be solved. A broad market entry of this trend-setting technology is not expected before 2015.

1 Einleitung

Die Energieversorgung der Zukunft ist eine große Herausforderung. Denn der weltweite Energiebedarf steigt, die Ressourcen sind begrenzt und der Ausstoß von Treibhausgasen bei der Verwendung von Energie beschleunigt den Klimawandel. Daher bedarf es einer ebenso vorausschauenden wie nachhaltigen Strategie. EWE baut ihre Vision für die Energieversorgung von morgen aus drei Bereichen auf: **Energie-Einsparung**, **Energie-Effizienz** und **Erneuerbare Energien**. Auf die kürzeste Form gebracht, heißt das Konzept: **E³**. Teil dieser Strategie ist die konsequente Entwicklung der Kraft-Wärme-Kopplung (KWK), also der Erzeugung und Nutzung von Strom und Wärme in einem Prozess. Denn dies ist weitaus effizienter als die separate Erzeugung. Besonders gut lässt sich die KWK dabei mit Brennstoffzellen umsetzen.

2 Aktueller Stand der Entwicklungs- und Feldtestaktivitäten

Die weltweiten Entwicklungsaktivitäten fokussieren momentan auf wesentliche Fragen rund um das Thema Langzeitstabilität der Brennstoffzellenstapel und anderer wichtiger Baugruppen. Für die erfolgreiche Weiterentwicklung hin zu ausreichender Lebensdauer ist ein Verständnis der wesentlichen Degradationsmechanismen im System notwendig. Dabei sind nicht nur die Prozesse im Brennstoffzellenstapel wichtig, sondern zum Beispiel auch die Vorgänge in der Wasserstoffreformierung. Eine Vielzahl von Einflussfaktoren wurde identifiziert und entsprechende Maßnahmen entwickelt, um den negativen Einfluss auf den Brennstoffzellenstapel zu minimieren. In diesem Zusammenhang sind die genutzten Materialien für Gasverteilerstrukturen, Dichtungen und andere Komponenten ein weiteres wesentliches Betätigungsfeld der Forschung. Es gilt hier den technischen Spagat zwischen physikalischen Eigenschaften und Tauglichkeit zur Serienproduktion zu meistern. Gerade die Planung, Realisierung und die Sicherstellung der benötigten Fertigungsqualität sind weitere Aufgabengebiete, denen sich die beteiligten Firmen momentan bzw. in naher Zukunft widmen müssen.

Um die Laborergebnisse mit Erfahrungen und Daten aus der realistischen Anwendung zu ergänzen, werden und wurden weltweit umfangreiche Feldtests mit Brennstoffzellenheizgeräten durchgeführt. Unterstützt durch die japanische Regierung werden dort zum Beispiel bereits einige hundert stationäre Anlagen einiger Hersteller mit verschiedenen Brennstoffzellentypen getestet. Das amerikanische SECA-Programm soll ebenfalls die Grundlage für einen breiten Feldtest vorbereiten. Ergänzt werden diese Aktivitäten durch Projekte einiger amerikanischer Hersteller. In Europa sollen die Aktivitäten im Bereich Brennstoffzellen und Wasserstoff auf EU-Ebene durch die neu gegründete Joint Technology Initiative (JTI) koordiniert werden. Ziel der JTI und auch des deutschen Nationalen Innovationsprogramms Wasserstoff und Brennstoffzellen (NIP) ist die Markteinführung durch gezielten Einsatz von Fördermitteln vorzubereiten und wesentliche technologische Hürden zu überwinden. Um diese Zielsetzung zu konkretisieren und die notwendigen Maßnahmen umzusetzen, wurden im Rahmen des NIP für verschiedene Anwendungsbereiche der Brennstoffzellen Einzelstrategien formuliert [1]. In Abbildung 1 ist eine Übersicht des Entwicklungsplans für den Bereich Hausenergie dargestellt.

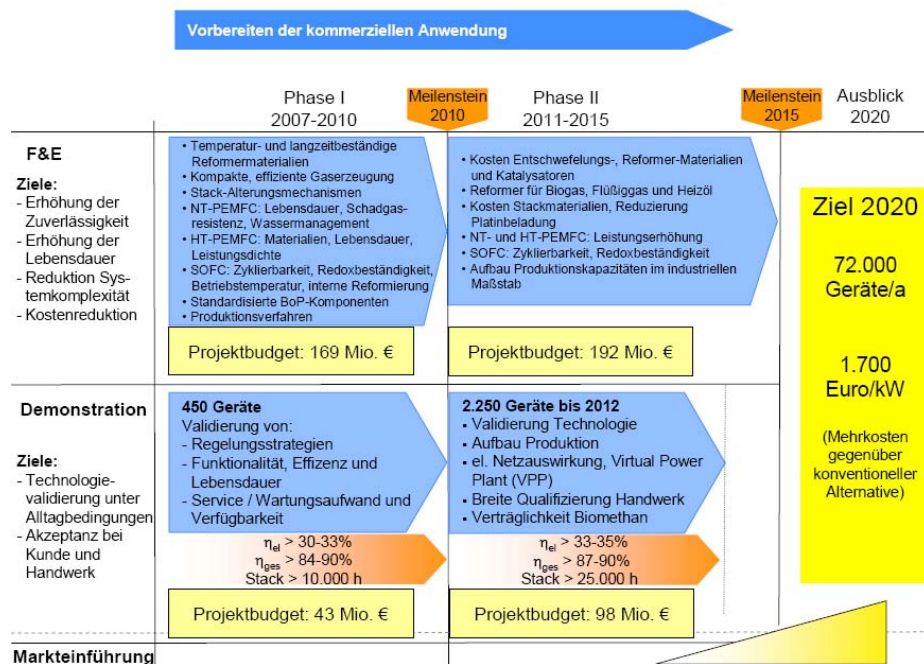


Bild 1: **Entwicklungsplan für stationäre Anwendungen in der Hausenergieversorgung**
[1]

In verschiedenen Phasen sollen darin bis 2012 einige tausend Brennstoffzellen-Heizgeräte in umfangreichen Feldtests (Leuchttürmen) installiert und betrieben werden. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, sind wesentliche Ziele der ersten Phase die Validierung der Regelstrategien des Anlagenbetriebs im System mit einem Wärmespeicher. Weiterhin wird die Funktionalität, Effizienz und Lebensdauer der Brennstoffzellen-Heizgeräten untersucht und optimiert und der Wartungs- und Instandhaltungsaufwand bzw. die Verfügbarkeit der Anlagen überprüft. In der zweiten Phase bis 2015 sollen dann weitere wichtige Schritte hin zu einer Markteinführung unternommen werden.

Im Rahmen der ersten Phase bereiten Konsortien bereits Projektanträge vor. Es ist damit zu rechnen, dass die Anzahl der Feldtestanlagen in Deutschland in den nächsten Jahren signifikant steigen wird. Die unten dargestellte Abbildung zeigt den Stand der installierten Anlagen im Jahr 2007.



Bild 2: Installierte Brennstoffzellenanlagen [2]

3 Feldtesterfahrungen der EWE Aktiengesellschaft

Die EWE AG kann derzeit in der Erprobung von stationären Brennstoffzellen-Heizgeräten (BZH) zur Hausenergieversorgung auf Aktivitäten mit den Feldtestpartnern Hexis AG (Schweiz) (bis 2006 Sulzer Hexis), Ceramic Fuel Cells Limited (Australien) und Baxi Innotech GmbH (Deutschland) verweisen.

Seit 1998 befasst sich EWE mit der Erprobung von BZH, seitdem wurden 48 Anlagen installiert und jeweils über mehrere Jahre betrieben. Neben den genannten Herstellern von BZH wurden bis 2005 ebenfalls Anlagen des Herstellers Vaillant GmbH im Rahmen eines EU-Feldtestprojektes erprobt. Einen Überblick über die bereits installierten Anlagen gibt die unten stehende Abbildung. Aktuell werden acht Anlagen im Feldtest betrieben.

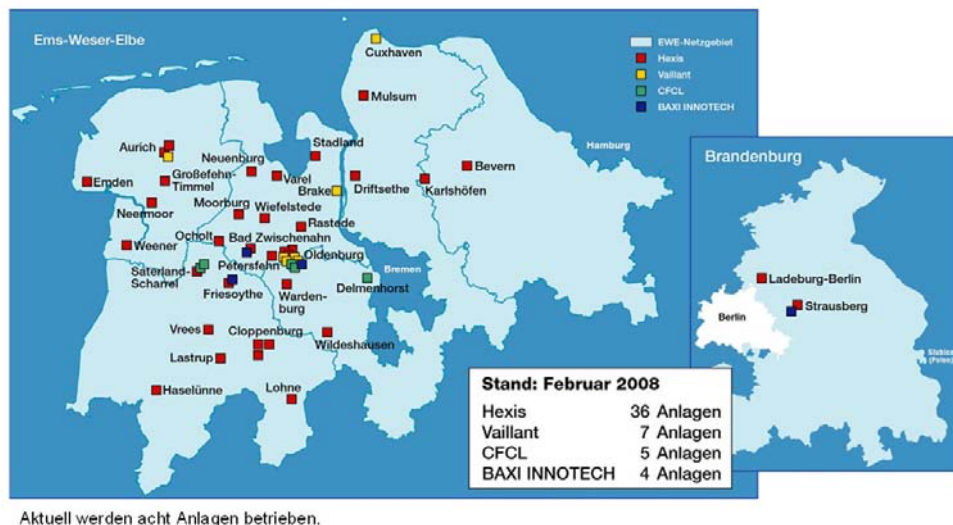


Bild 3: Bisher installierte Brennstoffzellen-Heizgeräte bei EWE (Stand Feb. 2008)

EWE testet Brennstoffzellenheizgeräte sowohl in eigenen Liegenschaften als auch bei Pilotkunden. Gerade der Einsatz in Wohnobjekten mit realen Nutzerverhalten ermöglicht einen wichtigen Erkenntnisgewinn sowohl für den Hersteller als auch für den Betreiber. In erster Linie gilt es das Zusammenspiel der Komponenten Brennstoffzellenheizgerät und thermischer Speicher zu optimieren. Damit kann erreicht werden, dass auch zu Zeiten mit geringer Wärmeabnahme ein Betrieb der Anlage möglich ist. Eine lange Laufzeit der Anlage im Feldtest ist wichtig für einen ausreichenden Erkenntnisgewinn und im späteren Einsatzfall wichtig für eine gute Wirtschaftlichkeit der Anlage. Unabhängig von dem Verhalten der Anlage im realen Anwendungsfall sind für EWE eine Reihe von weiteren Aspekten wichtig, um die Eignung der Technologie für zukünftige Energiedienstleistungen zu prüfen. Generell gilt, dass die Anlagengenerationen die heute im Feldtest getestet werden noch nicht marktreif sind. Wichtige Vorarbeiten können bereits durch die Feldtest geleistet werden und das wertvolle Feedback fließt in die Entwicklung neuer Anlagengenerationen mit ein. Für EWE ist es deshalb bereits heute zum Beispiel von Bedeutung einen Eindruck über die Einbaubedingungen der Anlagen zu erhalten. Hierbei sind der benötigte Platzbedarf, aber auch die allgemeinen Rahmenbedingungen (zum Beispiel hydraulisches- und elektrisches System) im Objekt von Interesse. Weiterhin sind auch die Aufwendungen für die Installation des Gesamtsystems interessant. Um in Zukunft eine Energiedienstleistung auf Basis von KWK-Anlagen im Ein- und Zweifamilienhausbereich anbieten zu können, sind neben den technischen Grundlagen auch die vertraglichen Grundlagen zu gestalten. Auch in diesem Bereich können Erfahrungen im Feldtest hilfreich sein. Die Bewertung der formalen Anforderungen hinsichtlich der Anmeldung beim Netzbetreiber und der möglichen KWK-Förderung sind ebenfalls zu berücksichtigen. Ein weiterer sehr wichtiger Aspekt ist das Feedback der Pilotkunden. Um erfolgreich eine innovative Dienstleistung anbieten zu können, ist es erforderlich dem Kunden einen Zusatznutzen anbieten zu können. Ob die Kunden die Tech-

nologie und deren Nutzen akzeptieren, kann stichprobenartig im Feldtest untersucht werden. Ebenso wichtig sind die Erfahrungen der Kunden im direkten Umgang mit ihrer stromerzeugenden Heizung. Trotz der komplexen Technologie müssen die Geräte ebenso Bedienungsfreundlich sein, wie herkömmliche Heiztechnologien. Aber nicht nur der Kunde ist ein wichtiger Faktor im Feldtest sondern auch die beteiligten Handwerkspartner. Speziell ausgebildete Handwerker betreuen die Anlagen im Feldtest. Das heißt, sie bauen die Anlagen vor Ort ein, führen Wartungen und Instandsetzungen durch und übernehmen den Störungsdienst. Ihre Arbeit koordinieren sie mit dem Hersteller und EWE. Besonders der Störungsdienst ist sehr eng an EWE gekoppelt, da EWE schon im Feldtest die Strukturen testen möchte, die für einen sicheren und schnellen Störungsdienst notwendig sind. Das Feedback der Handwerker aus dem Feldtest fließt in die Bewertung der Technologie ein. Besonders die Servicefreundlichkeit ist für marktfähige Geräte und für eine effiziente Betriebsführung wichtig.

Die Marktfähigkeit der Geräte hängt aber trotz der vorgenannten Aspekte hauptsächlich von den erreichten technischen Kennzahlen ab. Die folgende Abbildung zeigt eine Auflistung der zusammengefassten Feldtesterfahrungen der EWE.

Technische Kennzahlen	Feldtest	Marktreife
Wirkungsgrad elektrisch	~20-25%	> 30%
Wirkungsgrad thermisch	~30-50%	> 50%
Gesamtwirkungsgrad	~50-75%	> 80 %
Entschwefelung	Erforderlich	Nicht erforderlich
Zusatzbrenner	Erforderlich	Integriert
Wasseraufbereitung	Erforderlich	Nicht erforderlich
Lebensdauer Stack	< 10.000 h	> 40.000 h
Degradation	5-10 %/1000h	< 1 %/1000h

Bild 4: Zusammenfassung Feldtesterfahrungen der EWE (Stand Feb. 2008)

Im Vergleich zu den aktuellen Feldtestdaten werden auch die Zielwerte für eine Marktreife aufgeführt. Diese können jedoch nach Art der Brennstoffzelle (SOFC oder PEM) sowie der Leistungsklasse variieren. Es ist daraus klar abzuleiten, dass die erreichten Wirkungsgrade noch nicht das Potential der Brennstoffzellentechnologie abbilden und eine deutliche Steigerung der Werte noch erreicht werden muss. Über die Wirkungsgrade hinaus gilt es die Verfahrenstechnik so zu gestalten, dass einige der im Moment noch benötigten Komponenten langfristig eingespart bzw. kostengünstig in das System integriert werden können. Als eine der wesentlichen Hürden für den Erfolg der Technologie, ist die Hauptkomponente Brennstoffzellenstapel zu nennen. Für den Stapel gilt, dass er entweder die gesetzten Ziele hinsichtlich Lebensdauer und Degradation einhalten kann oder so kostengünstig wird, dass ein regelmäßiger Austausch wirtschaftlich sinnvoll ist.

4 Herausforderungen an die Brennstoffzellentechnologie

Brennstoffzellenheizgeräte stoßen auf etablierte Produkte in einem sehr dynamischen Markt. Steigende Energiepreise, höhere Ansprüche an die Wärmedämmung und neue Heizungstechnologien stellen hohe Anforderungen an zukünftige Technologien. Langfristig müssen Brennstoffzellenheizgeräte einen wirtschaftlichen Vorteil bieten um in diesem Markt erfolgreich zu sein. Im Wesentlichen müssen folgende Ziele erreicht werden:

- Reduzierung der Kosten
- Vereinfachung des Systems
- Erhöhung der Lebensdauer.

Es müssen also noch einige grundlegende Herausforderungen bis hin zu einer Marktreife der Brennstoffzellentechnologie gemeistert werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Wie die geschilderten Aktivitäten zeigen, arbeiten Hersteller und Energieversorger bereits eng zusammen, um Brennstoffzellen zur Serienreife zu bringen. Dieses vielfältige Engagement braucht jedoch die Unterstützung der Politik. Es reicht nicht aus, über nachhaltiges energiewirtschaftliches Handeln, die Endlichkeit der Primärenergieträger und die Reduktion der Treibhausgasemissionen zu diskutieren.

Auf EU-Ebene müssen die Investitionen für Entwicklung und Forschung seitens der öffentlichen Hand in Kombination mit privat finanzierten Aktivitäten erheblich verstärkt werden, um mit den USA und Japan mithalten zu können. Die Gründung der „Joint Technology Initiative“ bietet hierbei den notwendigen Rahmen, damit Industrie, Politik und Finanzinvestoren Forschungs- und Entwicklungsprojekte gemeinsam vorantreiben können.

Auch wenn Deutschland nicht in den Förderwettbewerb mit Japan oder den USA treten kann, darf es den Anschluss nicht verpassen. Denn Brennstoffzellen werden mittelfristig in Massen auf den Markt kommen. Die Frage ist nur, ob sie in Deutschland oder im Ausland hergestellt und weiterentwickelt werden. Nur wenn Forschung, Entwicklung und Markteinführung von Brennstoffzellen eine Schlüsselrolle in der Umwelt-, Energie-, Technologie- und Wirtschaftspolitik spielen, hat diese Technologie in Deutschland eine wirkliche Chance [3].

Über die EWE AG Oldenburg

Die EWE AG mit Hauptsitz in Oldenburg zählt zu den umsatzstärksten Unternehmen in Niedersachsen und platziert sich unter den größten Energieversorgern Deutschlands. EWE bietet seinen Kunden ein umfangreiches Multi-Service-Paket aus klassischen und innovativen Dienstleistungen. Dieses Angebot rund um Strom-, Erdgas- und Wasserversorgung, Energie- und Umwelttechnik, Gastransport und -handel sowie Telekommunikation und Informationstechnologie ist charakterisiert durch hohe technische Qualität, Versorgungssicherheit und einen wirtschaftlich effizienten Betrieb.

Der EWE-Konzern ist – über das angestammte Vertriebsgebiet im Nordwesten Niedersachsens hinaus – auch im Norden Mecklenburg-Vorpommerns, in Teilen Brandenburgs und auf Rügen erfolgreich tätig. Im Netzgebiet zwischen Ems und Elbe erreicht EWE mehr als

eine Million Stromkunden. Im gesamten Gebiet werden mehr als 770.000 Kunden mit Erdgas versorgt. Konzerntöchter sind zudem im europäischen Ausland aktiv – zum Beispiel in Polen, in der Schweiz und der Türkei. Der EWE Konzern beschäftigte Ende 2006 rund 5.800 Mitarbeiter und setzte 9 Mrd. Euro um.

Mehr erfahren Sie unter: www.ewe.de

6 Literaturangaben

- [1] Nationaler Entwicklungsplan Version 2.1 zum „Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie; 21.03.2007; Strategierat Wasserstoff und Brennstoffzellen
- [2] Initiative Brennstoffzelle (www.ibz-info.de)
- [3] Kummer B. und Schwanhold E. (Hrsg.): Nachhaltige Energiepolitik. Herausforderungen der Zukunft. Versorgungssicherheit Umweltverträglichkeit Wirtschaftlichkeit, Bad Honnef, Honnefer Verlagsgesellschaft, 2006

Brennstoffzellenanwendungen für spezielle Märkte

Andreas Ziolek

Kompetenz-Netzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW, Düsseldorf

Zusammenfassung

Brennstoffzellensysteme für spezielle Märkte spielen eine Schlüsselrolle für die Etablierung der Brennstoffzellentechnik sowohl für die Hersteller der Technik selbst als auch für die beteiligten Unternehmen zur Bereitstellung der erforderlichen Infrastrukturpartner und die notwendigen Schlüsselpartner in der Zulieferindustrie. Sie ebnen neuen Technologien als Einstiegsanwendungen in der Regel den Weg in die Massenanwendungen und leisten vielfach wichtige Pionierarbeit zum Beispiel im Bereich der Zulassungsfragen oder der Energieträgerversorgung. Aus diesem Grunde wird der Entwicklung von entsprechenden Applikationen seit einiger Zeit eine hohe Beachtung im Rahmen von Entwicklungsplänen und Förderprogrammen beigemessen.

Entsprechende Brennstoffzellenanwendungen für spezielle Märkte befinden sich in verschiedenen Anwendungsbereichen bereits in der Felderprobung und liefern wichtige Erkenntnisse zum Stand der Brennstoffzellentechnik und notwendigen Entwicklungsschritten. Der Vortrag zeigt nach einer ausführlichen Definition der „Speziellen Märkte“ sowie ihrer Aufgaben und Funktionen anhand dreier konkreter Entwicklungslinien, nämlich der so genannten Unterbrechungsfreien Stromversorgung (USV), der Lagertechnik sowie der Entwicklungen von kleinen Hybridantrieben den aktuellen Entwicklungsstand, Entwicklungsziele und Handlungsbedarfe auf.

1 Kompetenz-Netzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW

Ziel des im Jahre 2000 gegründeten Kompetenz-Netzwerks Brennstoffzelle und Wasserstoff Nordrhein-Westfalen (KNBW NRW) ist der nachhaltige Aufbau einer Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologie in NRW. Rund 340 Mitgliedsunternehmen und -instituten nutzen bereits die dazu vom Netzwerk angebotenen Dienstleistungen. Es werden Leistungsbausteine angeboten, die sich in die Bereiche Projektinitiierung, Information und Kommunikation, Internationalisierung, Ansiedlung und Öffentlichkeitsarbeit unterteilen lassen. Rund 2/3 der Mitglieder stammen aus dem Bereich der kleinen und mittleren Unternehmen. Bedingt durch die über Jahrzehnte von der Energiewirtschaft geprägte Industrie in NRW liegt der aktuelle Schwerpunkt des industriellen Know-hows im Bereich der Peripherie- und Systemkomponenten. Als Ergebnis der gemeinsamen Anstrengung der Landesregierung und des KNBW NRW wurden bereits 81 Brennstoffzellenprojekte im Gesamtvolumen von etwa 130 Mio. Euro und einer Förderung in Höhe von 80 Mio. Euro bewilligt.

Ein aktueller Arbeitsschwerpunkt des KNBW NRW ist die Beteiligung der NRW-Partner am „Nationalen Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie“ (NIP) der Bundesregierung. Auf EU-Ebene arbeitet das KNBW in enger Abstimmung mit der NRW-Landesregierung in der Joint Technology Initiative (JTI) mit, um vor allem eine enge Verzahnung der NRW-Förderaktivitäten, den NIP-Planungen und dem Implementation Plan

der JTI zu gewährleisten. Durch die nationale Koordination des EU-Projektes HYCHAIN MINITRANS ist KNBW NRW ebenfalls an konkreten EU-Projekten beteiligt.

In NRW liegen äußerst günstige Randbedingungen für die technische Entwicklung und den Einsatz der Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnik vor. Zu nennen sind vor allem das Vorhandensein der Wasserstoffpipeline im Rhein-Ruhr-Gebiet (Gesamtlänge rund 230 km) und beachtlichen Potenzialen von industriellem Restwasserstoff aus vorhandenen Industrieprozessen.

Die Weltwasserstoffkonferenz (WHEC) 2010 in Essen in Verbindung mit der Wahl Essens zur europäischen Kulturhauptstadt ebenfalls 2010 bietet darüber hinaus eine besondere Gelegenheit, der Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologie durch diesen international bedeutenden und öffentlichkeitswirksamen Rahmen den entscheidenden Anstoß zu geben.

2 Bedeutung der speziellen Märkte für die BZ/H₂-Industrie

Spezielle Märkte für BZ-Technologien wie die Bordstromversorgung von Fahrzeugen, Antriebe für Leichtfahrzeuge oder die netzunabhängige Stromversorgung zeichnen sich durch eine im Vergleich zu anderen Anwendungen weiter fortgeschrittene Anwendungsreife aus. Spezielle Märkte sind dabei keineswegs exotische Nischen. Diese Einstiegsmärkte sind durchaus wirtschaftlich bedeutsam. Die prognostizierten Stückzahlen erfordern den Übergang zur Serienfertigung und sind ferner entscheidend für den Ausbau einer Zulieferindustrie. Spezielle Märkte haben zunächst eine stark industriepolitische, dann aber auch energiepolitische Bedeutung. Eine hohe Fertigungstiefe ist in den speziellen Märkten durch die Anbieter in Deutschland gewährleistet und sorgt für Brennstoffzellentechnik „Made in Germany“ statt „Made for Germany“. Die frühen Märkte erlauben Umsätze für die OEM und für die traditionell starke deutsche Zulieferindustrie und bieten somit gute Möglichkeiten zur Schaffung bzw. Sicherung von Arbeitsplätzen in Deutschland.

Spezielle Märkte für Brennstoffzellen sind unter anderem Hochpreissegmente, in denen Investitionskosten infolge anderer Vorteile der Anwendungen nicht das entscheidende Argument für die Anschaffung bzw. Nutzung einer technischen Alternative darstellen (z.B. teure Freizeitmobile oder -boote). Des Weiteren sind Anwendungen, in denen Brennstoffzellen neben der reinen Energieversorgung einen zusätzlichen Nutzen (z.B. Vibrationsfreiheit oder die Erzeugung von Brauchwasser) generieren können, interessante Anwendungsbereiche. Schließlich können Brennstoffzellen bspw. infolge ihrer externen Brennstoffzufuhr (z.B. im Bereich der autarken Stromversorgung) originär neue Produkte ermöglichen, die mit konventionellen Techniken nicht denkbar wären.

Spezielle Märkte bieten eine sehr viel versprechende Einstiegsmöglichkeit für kleine und mittlere Unternehmen und Neugründungen, sich in einem fest definierten Marktsegment bei in aller Regel überschaubarem Wettbewerb mit ihrem Know-how einem neuen Technikfeld zu nähern. Gleiches gilt für Pilot- und Schlüsselkunden. Aktuelle Themen sind die Absicherung sensibler Infrastrukturen (USV-Technik, Notstromversorgung), emissionsfreie Logistik, emissionsfreie Antriebstechnik für Kleinfahrzeuge sowie die Energieversorgung von Kleinstanwendungen (4C-Anwendungen). Die zentrale Bedeutung der speziellen Märkte liegt dabei in der Vorbereitung eines neuen Marktes, den Aufbau einer leistungsfähigen

Zulieferindustrie sowie der Gestaltung der Marktbedingungen ggf. auch für die spätere Anwendung der Technik im Massenmarkt.

Die im Rahmen des Nationalen Innovationsprogramms Wasserstoff und Brennstoffzelle (NIP) geplanten Aktivitäten steht vor allem die Demonstration der Praxistauglichkeit und der Übergang zur Serienfertigung im Mittelpunkt (siehe Kapitel 6: Spezielle Märkte für Brennstoffzellen, Seite 22 ff des Nationalen Entwicklungsplans (NEP, Version 2.1 vom 30.04.2007). Dabei gilt es insbesondere, im Rahmen der Praxiserprobung der Technik unter Alltagsbedingungen bereits frühzeitig Schlüsselkunden bzw. Pilotanwender als „Markttöfner“ in die Demonstration einzubinden. Zudem gilt es, den Schritt in die Kommerzialisierung der Technik (Mehrkosten) durch geeignete Marktanreize oder Finanzierungsmodelle zu überbrücken.

Die Vorreiterrolle der speziellen Märkte verbessert die Akzeptanz der Brennstoffzellentechnik in der Öffentlichkeit für alle Anwendungen. Diese machen Brennstoffzellen bekannt und schaffen Vertrauen durch positive Erfahrungen mit Brennstoffzellenanwendungen in der breiten Öffentlichkeit. Brennstoffzellenanwendungen für die speziellen Märkte haben aber auch eine erhebliche Bedeutung für die Entwicklung von Normen, Patenten oder behördlichen Zulassungen.

Die Marktvorbereitung in Deutschland mit umfangreichen Demonstrationsprogrammen im Rahmen des NIP ist nicht nur sinnvoll, sondern essentiell notwendig. Sie reicht aber nicht bei allen Anwendungen aus. Damit sich die BZ in speziellen Märkten ausbreiten und unter Beweis stellen können, sind über die Förderung durch das NIP hinaus und daran anschließend Maßnahmen zur Markteinführung notwendig. Flankierende Instrumente sind zur Schaffung einer Vergleichbarkeit mit Wettbewerbstechnologien erforderlich und kosteneffizient umsetzbar. Sie können zunächst gezielt auf die spezielle Märkte ausgerichtet sein und sofern erforderlich später auf andere Sparten ausgedehnt werden.

3 Beispiele: Entwicklungsstand und Perspektiven

Die folgenden Beispiele unterschiedlicher Brennstoffzellenanwendungen geben nachfolgend einen Eindruck zum aktuellen Entwicklungsstand der Technik bzw. der daraus folgenden Entwicklungsziele. Am Beispiel von drei Entwicklungslinien in den speziellen Märkten werden die der aktuelle Stand und eben die Entwicklungsziele in den Bereichen Technik, Kosten und Infrastruktur beschrieben.

3.1 USV-Anwendungen

Die Absicherung kritischer Infrastrukturen gegen Netzausfälle über einen Zeitraum von einigen Stunden und mehr ist eine interessante Anwendung für Brennstoffzellen von einigen hundert W bis zu einigen hundert kW. Zahlreiche Hersteller befassen sich mit der Entwicklung und Erprobung dieser Technologie.

	Aktueller Stand	Entwicklungsziele
Technik	▪ Verschiedene Prototypen unterschiedlicher Hersteller weltweit in Feldtests ▪ Tests zeigen Entwicklungsbedarf bei zahlreichen Komponenten (Lüfter, Sensoren, Leistungselektronik, usw.) ▪ Optimierung von Stand-by- und Startprozeduren nach langem Stillstand notwendig ▪ Vorbereitung der (Klein)Serie	▪ Optimierte und effiziente Leistungselektronik, bessere und effizientere Peripherie- und Systemkomponenten. ▪ Weitere Systemintegration (z.B. Tank) ▪ Verbesserung der Alltagstauglichkeit ▪ Integration moderner Batterietechnik
Kosten	▪ Investitionen ca. 3,5 - 4 k€/kW pro System ▪ davon ca. 30% für BZ-System, ca. 40% für USV-System und ca. 30% für ET-Bevorratung ▪ Betriebskosten sind kaum relevant (teilweise gibt es jedoch beachtliche Stand-by-Kosten). ▪ Wartungsintervalle 1-2 jährlich	▪ Zielkosten ca. 1.000 €/kW pro Systemen (> 3 h Reserve, > 5 kW) ▪ Generierung von Stückzahlen zur Motivation der Zulieferindustrie (Preissenkung, Qualitätsstandard) ▪ Synergien in verschiedenen Anwendungsbereichen sollen genutzt werden.
Infrastruktur	▪ Die HT-BZ wird i.d.R. mit Erdgas versorgt. ▪ Die NT-BZ wird mit Wasserstoff oder Methanol versorgt. ▪ Lagerung des Energieträgers geschieht in aller Regel in Außenaufstellung (Sicherheit, Platzbedarf, Zugänglichkeit).	▪ Flexible Lagerung der Energieträger notwendig ▪ Genehmigung von Lagermöglichkeiten in Gebäuden zur Erschließung weiterer Anwendungen

3.2 Lagertechnik

	Aktueller Stand	Entwicklungsziele
Technik	▪ Weltweit Prototypen im Testbetrieb. ▪ Testbetrieb zeigt Entwicklungsbedarf bei Interaktionen verschiedener Systembestandteile (Fahrzeug, BZ, Batterie), bei der Leistungselektronik, Verfügbarkeit von Komponenten und Fahrzeugbetankung	▪ Bessere Integration durch neue Fahrzeugkonzepte ▪ Schnittstellenoptimierung bzw. Schnittstellenvereinheitlichung ▪ Einsatz moderner Batterietechnik.
Kosten	▪ Investitionen ca. 5 k€/kW (> 10 kW) bis 9 k€/kW (< 5 kW) pro System. ▪ Davon werden ca. 50 - 60% für BZ-System, ca. 25% für Batterietechnik und ca. 15 - 25% für Tanksystem 300 bar ausgegeben. ▪ Treibstoffkosten inakzeptabel hoch.	▪ Mittelfristiges Ziel ist Break-Even bereits im 2.Schicht-Einsatz ▪ weitere Kostensenkung durch Systemvereinfachung ▪ Eine Kleinserienfertigung (Stückzahlen) vor allem im Komponentenbereich.
Infrastruktur	▪ Die Fahrzeuge werden mit Hilfslösungen (Überströmen aus Industriebündeln) betankt. ▪ Der Industriestandard liegt bei 200 bar, notwendiger Speicherdruck bei 350 bar ▪ Die hohen Betriebskosten der aktuellen Wasserstoffversorgung verhindern breite Markteinführung der Technik.	▪ Signifikante Kostensenkung durch angepasste Kleinsttankstellen für Industriekunden

3.3 Kleinantriebe

	Aktueller Stand	Entwicklungsziele
Technik	▪ Zahlreiche Konzepte in der Erprobung. ▪ Arbeiten zur CE-Zulassung und Homologation von Sonderfahrzeugen ▪ Tests zeigen Entwicklungsbedarf bei der Wasserstoffnutzung, der Speichertechnik, der Elektronik, der Bedienung bzw. dem Handling, der Alltagstauglichkeit der Prototypen und zahlreicher Komponenten.	▪ Bessere Verfügbarkeit und Haltbarkeit ▪ Vereinfachung der Systemkonfigurationen ▪ adäquate Sicherheitslösungen
Kosten	▪ Fahrzeugnutzung vielfach zu teuer (Gesamtkosten für 5 Jahre Nutzungsdauer bis zu Faktor 3 gegenüber Elektrofahrzeugen) ▪ Kraftstoffkosten verursachen teilweise bis zu 65% der Gesamtkosten ▪ Wartungskosten und Ersatzteile kosten bis zu 30% der Gesamtkosten. ▪ Auch sind die Kosten für Integration der H2-Technik inakzeptabel hoch und teilweise höher als Kosten für die BZ.	▪ Kostensenkung durch Fahrzeugalternativen und Serienfertigung ▪ Die Vereinfachung der Systeme und Nutzung von Synergien
Infrastruktur	▪ Durch den Einsatz bestehender „Industrielösungen“ und die Entwicklung neuer Speichertechniken werden Kleinantriebe derzeit genutzt. ▪ Die Zusammenarbeit mit der technischen Gaseindustrie ist gefestigt. Die Kosten verbieten auch hier den Marktzugang. Bestehende Lösungen sind nur bedingt tauglich.	▪ Optimierung der Logistik ▪ Angemessene und praktikable Sicherheitslösungen.

Obige Ausführungen zeigen, dass nahezu unabhängig von der skizzierten Entwicklungslinie nach wie vor Entwicklungsbedarf in allen betrachteten Teilbereichen (Technik, Kosten, Infrastruktur) besteht. Während die technische Weiterentwicklung vor allem auf die Vereinfachung und Verbesserung des erreichten technischen Standes infolge der praktischen Erfahrungen fokussiert, spielen zur Kostensenkung der Systeme vor allem die Motivation der Zulieferindustrie zur Bereitstellung geeigneter Komponenten zur akzeptablen Preisen und ausreichender Qualität eine entscheidende Rolle (an dieser Stelle sei nochmals betont, dass Ausfälle von BZ-Systemen zu sehr großen Teilen auf unzureichende periphere Bauteile zurückzuführen sind). Die Zulieferindustrie soll durch wirtschaftlich interessante Perspektiven (Stückzahlen) zum Engagement bewegt werden, in dem einerseits eine möglichst weitgehende Vereinheitlichung von Komponenten angestrebt sowie erhebliche größere Stückzahlen von Brennstoffzellensystemen erprobt und vermarktet werden. Beides führt zu deutlich größeren Absatzperspektiven für die entsprechenden Komponentenentwickler. Auf dem Gebiet der Infrastruktur steht die Suche nach Lösungen im Mittelpunkt, die es erlauben vergleichsweise kleine Mengen Wasserstoff möglichst flächendeckend sicher zu verteilen.

Stand und Perspektiven automobiler Stacktechnik

Florian Finsterwalder

Daimler AG, Stuttgart

Kurzfassung

Der frühe Zeitpunkt der Entdeckung der Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle in der ersten Hälfte des 19. Jahrhundert durch Schönbein und Grove ist ein Hinweis auf die Einfachheit des Prinzips. Die anhaltenden Anstrengungen, dieses Prinzip in kommerzielle Produkte, insbesondere Fahrzeugantriebe, umzusetzen, lassen die technologischen Probleme erahnen.

Als Fahrtrieb muss die Brennstoffzelle, und hier sei vor allem das Strom erzeugende Aggregat (der Stack) gemeint, im Wesentlichen drei Schlüsselanforderungen genügen: Erstens müssen die Leistungskosten (€/kW) minimiert werden, sei es durch eine Steigerung der Leistungsdichte oder durch eine Senkung der Materialkosten. Zweitens muss die Robustheit des Stacks maximiert werden, das heißt der zuverlässige Betrieb mit hoher Leistung bei ganz unterschiedlichen Betriebsbedingungen. Das umfasst die Gefrierstartfähigkeit bei Temperaturen von -25° ebenso wie eine hohe Dauerleistung oberhalb von 90°C, vorzugsweise 100°C. Auch eine hohe Toleranz des Stacks gegenüber wechselnder Befeuchtung ist von eminenter Bedeutung. Drittens muss die Lebensdauer des Aggregats automobilen Ansprüchen genügen, die sich durch dynamische Lastprofile mit längeren Stillstandsphasen auszeichnen.

1 Kosten und Leistungsdichte

Die zahlreichen verfügbaren Kostenstudien zur Brennstoffzelle haben gemeinsam, dass der Stack im Langfristszenario die teuerste Komponente des Antriebsstrangs bildet. Innerhalb des Stacks schlägt die Membranelektrodeeneinheit (MEA) am teuersten zu Buche. Die hohen Kosten der MEA lassen sich auf das darin enthaltene Katalysatormaterial, hauptsächlich Platin, zurückführen.

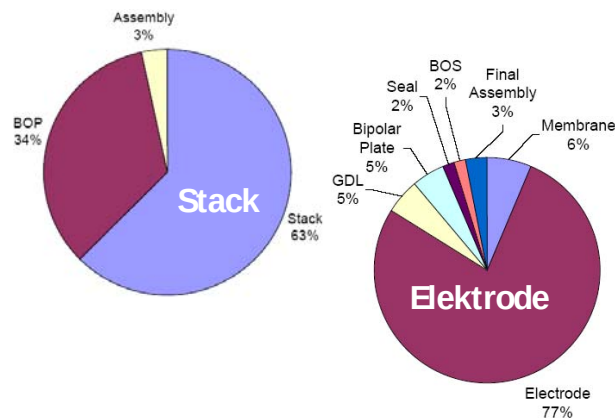


Abbildung 1: Kostenaufschlüsselung von System (links) und Stack (rechts) [1]

Platin dürfte sich selbst bei einer deutlichen Ausweitung der Förderung nicht nachhaltig verbilligen. Zwar ist langfristig nicht mit einer Verknappung der Vorräte in den Lagerstätten zu rechnen, aber die steigende Nachfrage nach diesem Metall, in erster Linie als Rohmaterial für Katalysatoren für die Abgasnachbehandlung in Otto- und Dieselmotoren, lassen kein dauerhaftes Sinken der Preise unter das hohe Niveau der letzten drei Jahren erwarten.

Für die Membran (meist ein perfluoriertes sulfonsaures Polymer, Dicke < 30 µm) gestaltet sich die Situation günstiger: Deren Preis orientiert sich momentan an den Verkaufspreisen verwandter Membranen für die Chlor-Alkali-Elektrolyse. Demgegenüber sind die Selbstkosten der Membran deutlich geringer. In Zukunft könnte ein neuer potentiell umsatzstarker Massenmarkt wie die Brennstoffzelle trotz geringerer Deckungsbeiträge für die Hersteller durchaus interessant werden. Insofern sind langfristig für die Membran erhebliche Skaleneffekte zu erwarten.

Ein nahe liegender Ansatz zur Erhöhung der Leistungsdichte bietet die Verwendung dünner Membranen mit geringerem Ohmschen Widerstand. Außerdem gestaltet sich bei MEAs mit dünnen Membranen der Wasserhaushalt wegen der verbesserten H₂O-Diffusionseigenschaften ausgeglichener. Die Vorteile eines ausgeglichenen Wasserhaushalts der MEA zeigen sich vor allem unter trockenen Betriebsbedingungen. Bisher wurde der Leistungsvorteil dünner Membranen stets unter Einbußen der Lebensdauer erkaufte. Mittlerweile sind jedoch stabilere Produkte auf dem Markt. Sie sind weitgehend resistent gegenüber im Brennstoffzellenbetrieb entstehendem Wasserstoffperoxid bzw. Hydroxylradikalen, so dass sich hohe Leistung und hohe Membranlebensdauer nicht länger einander ausschließen.

Auch die Gastdiffusionslagen sind ein wirksamer Stellhebel für die Erhöhung der Leistung beziehungsweise die Senkung der Kosten. Die bislang üblichen leistungsfähigen Graphitpapiere werden in einem zeit- und energieaufwändigen Batch-Prozess durch Graphitisieren von harzgebundenen PAN-Fasermatten durchgeführt. Das fertige Produkt ist sehr spröde und kann nicht als Rollware hergestellt werden – letzteres ist eine wichtige Eigenschaft für die Massenproduktion. Werden die Fasern jedoch erst nach dem Karbonisieren verwebt oder

verfilzt, lassen sich flexible und rollbare Gewebe bzw. Wirtvliese herstellen. Diese Materialien sind mittelfristig aus Fertigungs- und Kostengründen eindeutig zu bevorzugen.

Die höhere mechanische Flexibilität führt aber dazu, dass der Anpressdruck der Bipolarplatte weniger gleichmäßig auf die Membran ausgeübt wird. Innerhalb der Kanäle gibt es nur einen losen Verbund zwischen Gasdiffusionslage und Katalysatorschicht bzw. Membran. Daraus resultieren lokal stark erhöhte Kontaktwiderstände. Die nachteiligen Eigenschaften flexibler Gasdiffusionslagen müssen bereits bei der Auslegung der Kanalstruktur berücksichtigt werden.

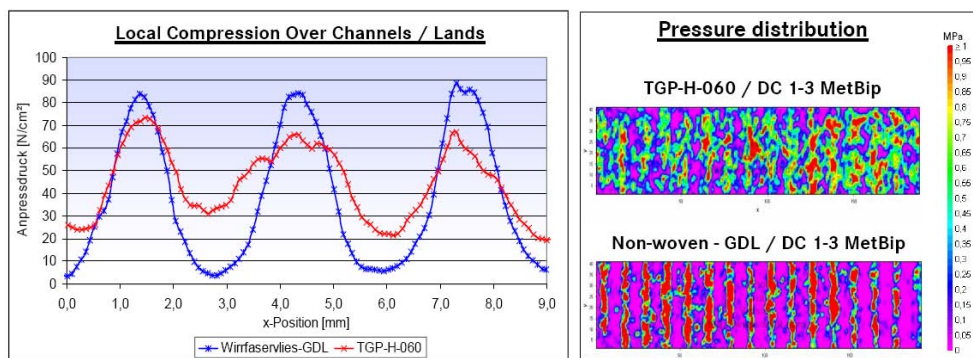


Abbildung 2: Verteilung des Anpressdrucks bei einem Wirtfaservlies und einem Graphitpapier

Von fundamentaler Bedeutung für die Erhöhung der Leistungsdichte und die Senkung der Kosten sind die Elektrokatalysatoren, insbesondere auf der Kathode. Deren intrinsische Aktivität lässt sich durch Legieren mit Metallen wie Chrom oder Kobalt steigern; deren extrinsische Aktivität in gewissen Grenzen durch Erhöhung der Oberfläche, sprich feinere Dispersion des Platins. Jedoch zeichnet sich ab, dass beim Katalysator Leistung und Lebensdauer konkurrierende Ziele bilden: Legierungskatalysatoren neigen bei nassen Betriebsbedingungen zur Korrosion, und fein dispergierte Platin-Partikel neigen zum Sintern. Außerdem sind die dazu erforderlichen hochoberflächigen Kohlenstoffträger oxidationsempfindlicher.

Für das Material der Bipolarplatten werden im Wesentlichen zwei Technologiestränge verfolgt: Metall und Kohlenstoff-Komposits. Für Metall als Werkstoff spricht die geringe Dicke der bipolaren Platte (circa 1 mm mit integrierten Kühlkanälen), die mechanische Stabilität, die Gasdichtigkeit, die Temperaturbeständigkeit und die Rezyklierbarkeit. Als kritisch sind die Kosten, die Korrosionsbeständigkeit und die Möglichkeit zur preiswerten Feinstrukturierung zu bewerten.

Kohlenstoff-basierte Platten zeichnen sich durch die Möglichkeit fast freier Formbarkeit und durch gute Korrosionsbeständigkeit aus. Nachteilig sind die ungenügende Rezyklierbarkeit, der höhere Bauraum und die eingeschränkte Temperaturstabilität (max. 90°C).

2 Robustheit

Ein Schlüssel zur Verbesserung der Robustheit des Brennstoffzellenstacks liegt in der Elektrodenstruktur. Diese ist so zu gestalten, dass die Gasdiffusionselektroden im Betrieb für einen optimalen Massentransport stets frei von Flüssigwasser bleiben, wohingegen die Membran zur Aufrechterhaltung der optimalen Leitfähigkeit stets in Kontakt mit Flüssigwasser stehen sollte. Das kann durch das Zusammenspiel zwischen hydrophilen und hydrophoben Strukturen erreicht werden. Sind diese nano-porös, so lässt sich durch den extremen Kapillardruck der Dampfdruck und damit der Siede- beziehungsweise Schmelzpunkt darin enthaltener Wassertropfen beeinflussen.

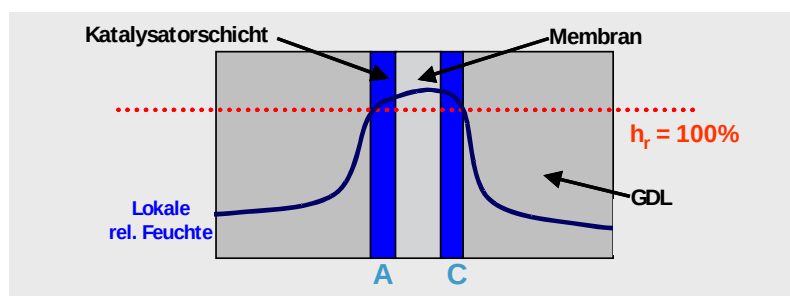


Abbildung 3: Angestrebtes Befeuchtungsprofil einer MEA im Querschnitt

Eine besondere Anforderung an den automobilen Brennstoffzellenstack ist die hohe Lastspreizung (etwa 1:100). Es bereitet große Schwierigkeiten, den Stack über diesen breiten Lastbereich zuverlässig zu betreiben. Der stabile und zuverlässige Betrieb des Stacks ist nämlich stark an die gleichmäßige Verteilung der Brenngasse gekoppelt, welche wiederum vom lokalen Druckabfall abhängt. Ein hoher und gleichmäßiger Druckabfall bedingt zwar eine exzellente Gleichverteilung und damit Stabilität, gleichzeitig aber hohe parasitäre Verluste und damit Effizienzeinbußen. Letztlich definiert das Verhältnis aus maximal erlaubten und minimal erforderlichen Druckabfall die Lastspreizung. Die Bereiche außerhalb dieses Fensters müssen anderweitig abgedeckt werden, z.B. durch Hybridisierungsstrategien mit einer Batterie.

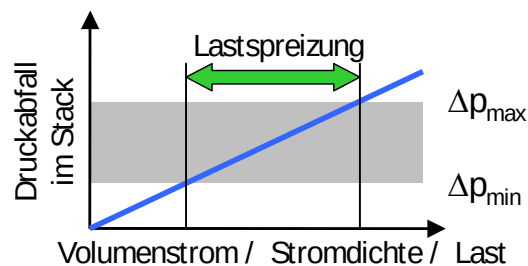


Abbildung 4: Lastspreizung und Druckabfall im Stack

3 Lebensdauer

Über die Betriebszeit altert oder degradiert der Stack, indem Effizienz bzw. Spannung im gleichen Betriebspunkt schleichend abnehmen. Unterhalb eines gewissen Schwellwertes kann der Stack dann nicht mehr betrieben werden, und seiner Lebensdauer ist erreicht. Bestimmt wird die Lebensdauer durch ein Zusammenspiel aus Alterungsmechanismen. Diese lassen sich in mechanische, thermische und (elektro)chemische Degradationsvorgänge gliedern. Mechanische Vorgänge betreffen z.B. den Randbereich der MEA, wo die Membran Schubspannungen durch wiederholtes Quellen und Schrumpfen ausgesetzt ist. Höhere Betriebstemperaturen beschleunigen die Alterung. Als Daumenregel kann man eine Verdopplung der Geschwindigkeit (Halbierung der Lebensdauer) bei einer Temperaturerhöhung um 10°C ansetzen.

Der Katalysator degradiert vor allem durch elektrochemische Mechanismen, sei es durch Korrosion bei hohen elektrochemischen Potenzialen (Oxidation des Kohlenstoffträgers oder Auflösung des Platins) oder durch Deaktivierung infolge Agglomeration der Platinkristalle und damit Oberflächenverringern. Dabei spielen auch Geschwindigkeit und Frequenz der Spannungsänderungen (Dynamik) eine Rolle.

Die Membran wird im Betrieb durch Wasserstoffperoxid und verwandte Radikale als Nebenprodukt der Elektrodenreaktionen angegriffen. Ebenso wie die Katalysatorkorrosion tritt die Membranschädigung vor allem im Leerlauf oder Niedriglastbereich auf, weil dort die Spannung am höchsten ist, und die Bildung von Wasserstoffperoxid wegen der teilweisen Durchmischung der Brenngase in Membrannähe bei geringer Reaktionsrate begünstigt wird.

Schließlich können Kontaminationen, die beispielsweise durch die Außenluft eingetragen werden (z.B. SO_2), den Stack reversibel oder irreversibel schädigen.

In einem dynamischen Fahrzyklus treten die genannten Alterungsmechanismen miteinander in Wechsel. Es gibt gewisse Betriebszustände des Fahrzeugs, die für die Alterung besonders kritisch sein können. Dazu gehört beispielsweise das Beschleunigen, wenn die Gefahr besteht, dass die Versorgung des Stacks mit Wasserstoff nicht mit der plötzlich angeforderten Leistung Schritt hält, es also zu einer Unterversorgung kommt. Auch plötzliches – sprichwörtliches - „Gas weg nehmen“ ist mitunter heikel, wenn nämlich die Luftversorgung schnell unterbunden wird, der Wasserstoff auf der Anodenseite jedoch nach wie vor mit hohem Druck ansteht. Der entstehende Differenzdruck stellt für die Membran eine Belastung dar.

Nach längeren Stillstandsphasen füllt sich der Stack mit Luft aus der Umgebung, die beim Wiederaufstart aus der Anode verdrängt werden muss. Währenddessen kann es durch die gleichzeitige Anwesenheit von Wasserstoff und Sauerstoff kurzzeitig zu „Potenzialüberschwingern“ oberhalb des Gleichgewichts Potenzial von circa 1 V kommen. Trotz der relativ kurzen Dauer wirken derartige Exzess-Potenziale extrem korrosiv.

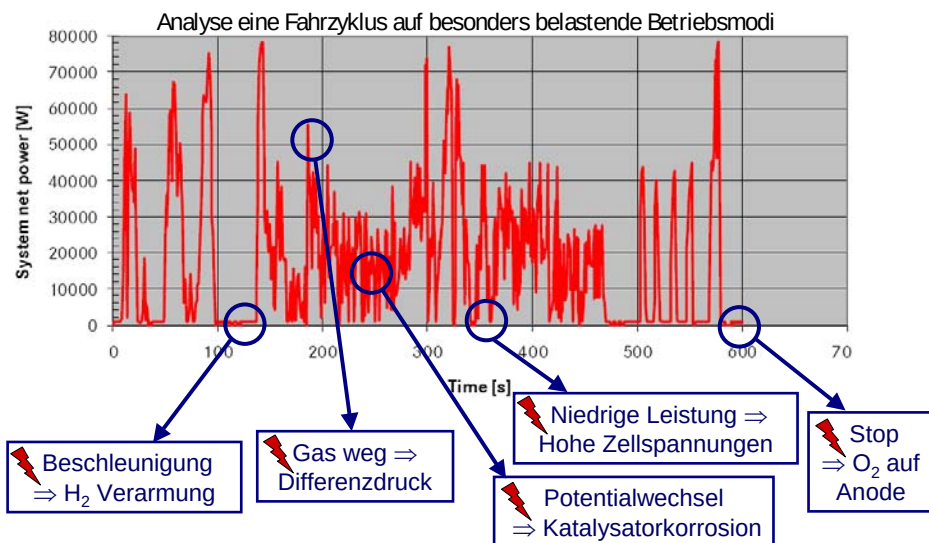


Abbildung 5: Analyse eines Fahrzyklus auf kritische Betriebszustände

4 Ausblick

Die folgende Abbildung zeigt die wichtigsten Ziele und Grobmaßnahmen (grau hinterlegt). Mittelfristig ist das Ziel, die Leistung aus Kostengründen auf etwa 3,3 kW pro Gramm eingesetztes Platin zu erhöhen. Demgegenüber tritt die Erhöhung der Leistungsdichte aus Bauraumgründen in den Hintergrund.

	2010	2012
Leistungsdichte	2,6 kW g _{Pt}	3,3 kW g _{Pt}
	• Neue Katalysatorlegierungen und -strukturen • Ionomere mit angepasster Gaspermeabilität • Gasdiffusionslagen mit mechanischen Eigenschaften	
Lebensdauer (Zyklusbetrieb)	4000h	5000h
	• Korrosionsstabile Träger und -katalysatoren • Kontaminationsresistente Katalysatorsysteme • Korrosionsstabile Beschichtungen für die Metallplatte	
Robustheit	-25 .. +90° C 50%Befeuchtung	-30° C .. >+95° C 0%Befeuchtung
	• Verbesserte Elektrodenstrukturen • Verbesserte Ionomere / Membranen	

Abbildung 6: Ziele und Grobmaßnahmen für einen automobilen Brennstoffzellenstack

Die Lebensdauer im dynamischen Fahrbetrieb soll auf mindestens 5000 Stunden angehoben werden. Die schwer abprüfbare kalenderarische Lebensdauer sollte etwa 12 Jahre betragen. Bezüglich der Robustheit des Stacks liegen die Herausforderungen in der Erweiterung des Betriebsfensters hin zu höheren Temperaturen (mittelfristig 95°C, langfristig 120°C) und dem Verzicht auf externe Befeuchtung. Während das mittelfristige Ziel in greifbare Nähe liegt, sind für die angepeilte Spreizung des Temperaturfensters auf 120°C noch keine vielversprechenden Membran-Materialansätze erkennbar.

Insgesamt macht die Technologie gute und beständige Fortschritte. Besonderes Augenmerk muss jetzt den Kosten gelten, in erster Linie der Absenkung oder Substitution des katalytisch aktiven Platins bei mindestens gleicher Leistungsdichte des Stacks.

5 Literaturangaben

- [1] E.J. Carlson, P. Kopf, J. Sinha, S. Sriramulu, Y. Yang: Cost Analysis of PEM Fuel Cell Systems for Transportation, TIAX LLC, Cambridge, Massachusetts, September 30, 2005

Stand und Perspektiven der Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Ludger Blum, Detlef Stolten, Robert Steinberger-Wilckens

Institut für Energieforschung
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich

Kurzfassung

Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit keramischem Elektrolyten, die SOFC, hat in den letzten 10 Jahren große Fortschritte in Bezug auf Leistungsdichte und Langzeitstabilität gemacht. Es wurden erste Systeme von einigen Kilowatt bis über 100 Kilowatt realisiert. Bei keiner anderen Brennstoffzelle gibt es eine solche Vielzahl deutlich unterschiedlicher Konzepte. Diese unterscheiden sich nicht nur in ihrem Design sondern auch in ihrem Entwicklungsstand, ihren Betriebsdaten und den möglichen Anwendungen. Diese reichen von Kleinsystemen als Power-Packs im militärischen Bereich über den Einsatz als APU in verschiedensten Fahrzeugen und über Klein-BHKW in der Hausenergieversorgung bis hin zu dezentralen Stromversorgungsanlagen im Megawatt-Bereich. Neben der größeren Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen und der Möglichkeit der Verstromung von Kohlenmonoxid hat die SOFC vor allem in Verbindung mit methanhaltigen Brenngasen ein großes Wirkungsgradpotential, das in Hybridanlagen deutlich über 60 % liegen kann. In diesem Beitrag wird der aktuelle Entwicklungsstand der verschiedenen SOFC-Typen dargestellt und ein Überblick über die verschiedenen Einsatzmöglichkeiten der SOFC gegeben.

1 Einleitung

Innerhalb der letzten 10 Jahre hat die SOFC Entwicklung große Fortschritte erzielt, was an der Verzehnfachung der Leistungsdichte deutlich wird. Zum Ende des letzten Jahrhunderts wurde ein nachlassendes Interesse an der SOFC beobachtet, auch daran zu erkennen, dass mehrere der führenden Firmen ihre Entwicklung einstellten, unter ihnen Dornier in Deutschland und Fuji Electric in Japan. In den letzten Jahren zeigt sich jedoch wieder ein stark steigendes Interesse an der SOFC. Dieser Bericht gibt einen Überblick über die Hauptentwicklungslinien und mögliche Anwendungen und fasst den Entwicklungsstand zusammen, der Ende 2007 bei Stack- und System erreicht war. Die Analyse konzentriert sich auf die veröffentlichten Resultate der Industrie und der größeren Forschungszentren.

2 Designkonzepte

Es befinden sich im Wesentlichen zwei unterschiedliche Konzepte in der Entwicklung - das röhrenförmige (tubulare) und das planare Design. In Bezug auf die Langzeitstabilität und die Demonstration der Anlagentechnik ist das tubulare Konzept weiter entwickelt, während das planare Design höhere Leistungsdichten verspricht.

2.1 Tubulare Konzepte

Die tubularen Konzepte haben die Vorteile, dass sie keine Dichtung bei hoher Temperatur zwischen Brenngas und Luft benötigen, mechanisch robust und (zumindest bei Siemens nachgewiesen) sehr langzeitstabil sind. Nachteilig wirken sich die designbedingte geringe Leistungsdichte, die teure Fertigung und die hohe Temperatur von 900 bis 1000 °C aus.

Beim tubularen Konzept von Siemens ist die Kathode als poröses Trägerrohr mit einer Wandstärke von 2,2 mm und einer Länge von 1,8 m ausgebildet, wovon 1,5 m elektrisch nutzbar sind. Die Röhren werden mittels Nickelfils zu Bündeln zusammengefügt [1]. Der Strompfad entlang des Umfangs der Röhre verursacht einen hohen Innenwiderstand, wodurch die Leistungsdichte beschränkt wird. Auf Grund der hohen Kathodenpolarisation ist eine Betriebstemperatur von 950 bis 1000°C notwendig, um die geforderte Leistungsdichte von ca. 200 mW/cm² zu erzielen. Um dieses Problem zu überwinden arbeitet Siemens an einem geänderten Konzept mit flachgedrückten Röhren mit internen Stegen für einen verringerten Innenwiderstand ("High Power Density" (HPD) tubes). Ein ähnliches Design, aber anodengestützt, wird von der Japanischen Firma Kyocera und der koreanischen Forschungseinrichtung KIER entwickelt. Siemens arbeitet noch an einer weiteren Designvariante, dem so genannten Delta9-Design, das eine weitere Leistungsdichtesteigerung möglich macht.

Weitere Entwickler unterschiedlicher tubularer Designvarianten sind die japanischen Firmen Mitsubishi Heavy Industries, TOTO und Kyocera sowie die Firma Acumentrics aus den USA.

2.2 Planare Konzepte

Die planaren Konzepte weisen generell den Vorteil hoher Leistungsdichte auf und haben gleichzeitig das Potential zur Verwendung von kostengünstigen massenfertigungstauglichen Herstellverfahren. Allerdings benötigen sie im Gegensatz zu den tubularen Designs eine zuverlässige Abdichtung zwischen Luft und Brenngas bei hoher Temperatur.

Bei den planaren Konzepten müssen das elektrolytgestützte und das elektrodengestützte Konzept unterschieden werden. Ersteres verwendet den Elektrolyten als das mechanisch stabilisierende Teil der Zelle. Der Elektrolyt weist eine Dicke von ungefähr 100 bis 200 µm auf bei Zellflächen im Bereich von 10 x 10 cm². Wegen des verhältnismäßig hohen ohmschen Widerstandes des dicken Elektrolyten sind typische Betriebstemperaturen dieses Konzeptes 850 bis 1000 °C. Für den Betrieb bei sehr hohen Temperaturen werden keramische Interkonnektoren aus Lanthanchromat bevorzugt. Metallische Interkonnektoren erlauben (und verlangen auch) die Verringerung der Betriebstemperatur und ermöglichen die Herstellung größerer Interkonnektorplatten. Die gute Wärmeleitfähigkeit verringert die Temperaturgradienten im Stack und erlaubt größere Temperaturunterschiede zwischen Gaseingang und Ausgang, was die Luftmenge verringert, die für die Kühlung notwendig ist.

Designs mit runden Interkonnektoren, ähnliche dem HEXIS Design, werden von den Japanischen Firmen Kyocera, Mitsubishi Materials (MMC), Nippon Telegraph and Telephone Corp. (NTT) und Toho Gas verwendet. Entwickler in den USA sind Cummings und Bloom

Energy, in Australien CFCL und in Deutschland Staxera mit dem Zellhersteller H.C. Starck sowie das Fraunhofer IKTS zusammen mit dem Zellhersteller Kerafol.

Da der Elektrolytwiderstand das bedeutendste Hindernis bei der weiteren Absenkung der Betriebstemperatur darstellt, ist die Herstellung dünnerer Elektrolyte eine wesentliche Herausforderung. Dieses kann realisiert werden, indem man die Funktion der mechanischen Abstützung vom Elektrolyten auf eine der Elektroden verschiebt. Bei diesem Konzept wird meistens die Anode bevorzugt, weil sie die deutlich bessere elektronische Leitfähigkeit aufweist. Folglich kommt es zu keiner Zunahme des ohmschen Widerstandes durch die Vergrößerung der Elektrodendicke. Auch hat das Nickel Cermet eine gute mechanische Stabilität, was die Herstellung von größeren Zellen ermöglicht.

Als einer der ersten hat 1993 das Forschungszentrum Jülich die Entwicklung dieses Konzeptes aufgenommen, das mittlerweile von vielen Entwicklern weltweit als die nächste Generation der SOFC betrachtet wird. Dieses Konzept erlaubt es, die Betriebstemperatur auf 650 bis 800°C zu verringern, wobei die Leistungsdichte derjenigen von elektrolytgestützten Zellen bei 900°C entspricht oder diese sogar übertrifft. Gleichzeitig erlaubt dieses Design die Verwendung von kostengünstigeren ferritischen Chromlegierungen für die Interkonnektoren, da deren thermischer Ausdehnungskoeffizient dem des Anodensubstrates entspricht.

Entsprechende Konzepte werden zum Beispiel von Versa Power Systems, Delphi/PNNL, SaintGobain, CeramTec, Tokyo Gas, CFCL und Haldor Topsø Fuel Cells/Risø National-Laboratory verfolgt. Andere Entwickler, wie das DLR in Stuttgart, entwickeln Konzepte mit reinen Metallsubstraten anstelle vom Anoden-Cermet, um die mechanische und die Redox-Stabilität zu verbessern.

Ein vollständig anderes Design, das ebenfalls keine Dichtung bei hoher Temperatur erfordert, wurde von Rolls Royce entwickelt. Elektroden- und Elektrolytstreifen werden auf ein poröses keramisches Substrat, das mechanisch stützende Element, aufgebracht. Die Einzelzellen werden über schmale keramische Interkonnektorstreifen elektrisch in Reihe geschaltet. Dieses Konzept weist allerdings geringere Leistungsdichten als das planare auf und erfordert eine Betriebstemperatur von 900 bis 950 °C [2]. Kyocera arbeitet gemeinsam mit Tokyo Gas an einem ähnlichen Konzept [3].

Einige Entwickler, vor allem in den USA und in Japan beschäftigen sich mit der Entwicklung der sogenannten Micro-tubes, einer tubularen SOFC mit Rohrdurchmessern von 0,5 bis 2 mm. Dieses Design zeichnet sich durch besondere mechanische Robustheit und damit verbunden sehr kurzen Aufheizzeiten aus. Die Hauptanwendung liegt zurzeit bei Leistungen zwischen 50 und 200 W vor allem im militärischen Bereich.

3 Anwendungen

Entgegen der allgemeinen Erwartungen für ein Hochtemperatursystem wird die SOFC für eine Vielzahl von Anwendungen in Betracht gezogen. Die ist nicht zuletzt der Vielzahl an Designs geschuldet.

Bei portablen beziehungsweise mobilen Anwendungen beginnt der interessante Leistungsbereich deutlich unter einem kW. Für verschiedene militärische Anwendungen (portabel, „Torpedoantrieb“, u.a.) werden vor allem in den USA Systeme von 50 bis 500 W basierend

auf Micro-tubes entwickelt, die hier trotz Systemwirkungsgraden unter 20 % interessant sind. Selbst kleine unbemannte Luftfahrzeuge sollen in einem Leistungsbereich von 1 bis 3 kW mit SOFC angetrieben werden.

Die Anwendung mit dem größten Potential hinsichtlich Stückzahlen sind die Bordstromversorgungen (APU - Auxiliary Power Unit) für die unterschiedlichsten Fahrzeuge. Diese reichen von Pkw über Lkw bis zu Schiffen und Flugzeugen. Entsprechend variieren die Anforderungen und die Leistungen reichen von einigen Kilowatt bis in den Megawattbereich.

Im stationären Bereich, der „klassischen“ SOFC-Anwendung, liegt der Schwerpunkt im Bereich der Hausenergieversorgung (1 bis 5 kW). Hier ist die Mehrzahl der Firmen aktiv. Aber auch im Bereich der dezentrale Energieversorgung (BHKWs von 50 bis 500 kW Leistung) werden erste Anlagen realisiert. Die reine Stromversorgung (> 1000 kW) wird von einigen wenigen Firmen wie Siemens und Rolls Royce ins Auge gefasst.

4 Anlagentechnik bei stationären Anwendungen

Grundsätzlich sind die Anlagenschaltungen bei der SOFC deutlich einfacher als bei Niedertemperaturbrennstoffzellen, da die Gasaufbereitung weniger aufwändig ist. Da keine Vergiftung durch CO zu befürchten ist, sind weder Shift Stufe (Umwandlung von CO in CO₂: bei PAFC erforderlich) noch Nachoxidation des restlichen CO (auf Konzentrationen kleiner 10 ppm: bei PEFC zusätzlich erforderlich) notwendig. Zudem wird durch die Möglichkeit der internen Reformierung kein oder nur ein kleiner Vorreformer benötigt. Dem stehen, besonders auf der Kathodenseite, relativ große Wärmetauscher gegenüber, um die Frischluft auf die erforderliche Eintrittstemperatur vorzuwärmen. Außerdem ist eine dicke thermische Isolierung zur Reduktion der Wärmeverluste bei der hohen Stacktemperatur erforderlich.

Die einfachste Anlagenschaltung liegt bei atmosphärischem Betrieb vor. Dies bedeutet, Luft und Brenngas müssen nur auf das zur Überwindung des Strömungswiderstandes der Anlage erforderliche Druckniveau verdichtet werden, das zwischen 100 und 300 mbar über Umgebungsdruck liegt. Eine solche einfache Schaltung ist in Abbildung 1 dargestellt. Nach einer Entschwefelungsstufe tritt das Erdgas über eine Strahlpumpe in den Vorreformer ein. Mittels dieser Strahlpumpe werden ca. 60 % des Anodenabgases rezykliert, d.h. in einem Kreislauf umgewälzt, wodurch die Brenngasnutzung im System erhöht wird und der Dampferzeuger eingespart werden kann, da der zur Reformierung erforderliche Wasserdampf ebenfalls über das Anodenabgas zurückgeführt wird. In dem vorgeschalteten Vorreformer werden 10 bis 30 % des Erdgases reformiert, das restliche Methan wird im Stack in Wasserstoff und CO aufgespalten, wodurch aufgrund dieses endothermen Prozesses die zur Kühlung erforderliche Luftmenge deutlich reduziert wird. Im Falle der tubularen SOFC kann mit dieser Schaltung ein elektrischer Systemwirkungsgrad von ca. 48 % erreicht werden. Bei einer planaren SOFC kann aufgrund der größeren Leistungsdichte der Stack bei einer höheren Zellspannung (750 mV anstelle von 650 mV) betrieben werden, wodurch der erreichbare Wirkungsgrad auf über 53 % ansteigt. Und dies, obwohl gleichzeitig der zulässige Druckverlust von 60 auf 270 mbar erhöht wurde, was kleinere Wärmetauscher erlaubt.

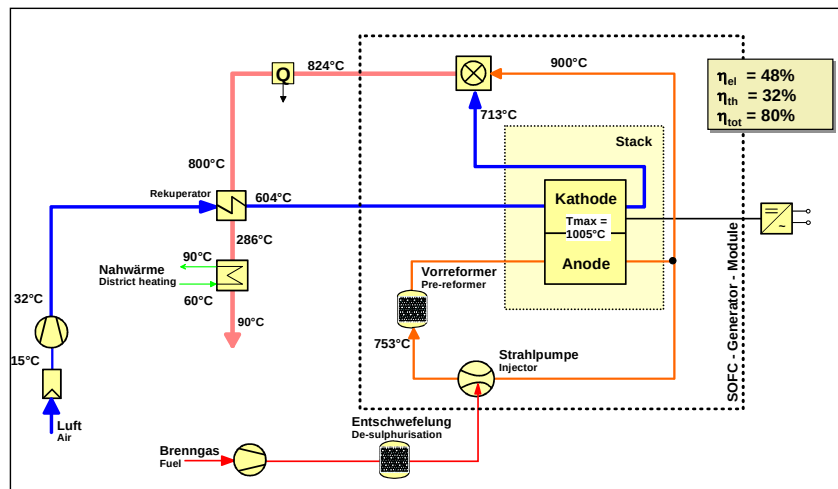


Abbildung 1: 250 kW BHKW mit tubularer SOFC
(Brenngasnutzung 85 %, Zellspannung 650 mV)

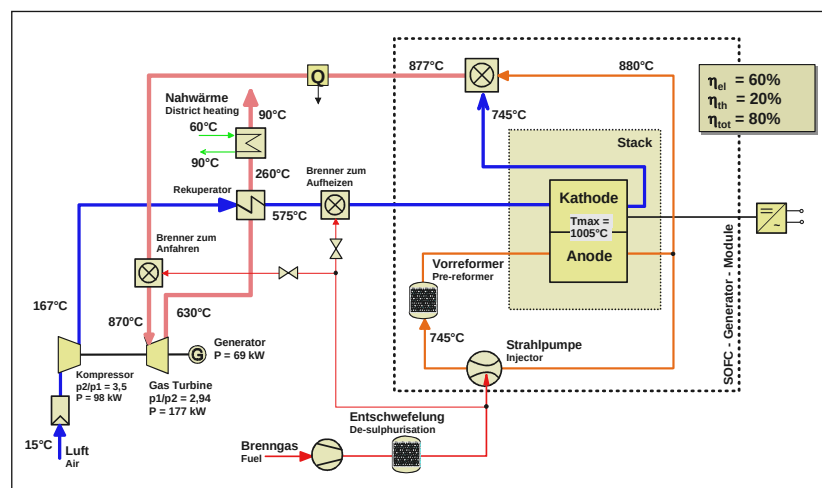


Abbildung 2: 300 kW Druckanlage mit Gasturbine mit tubularer SOFC
(Brenngasnutzung 85 %, Zellspannung 650 mV)

Da die Abgastemperatur der SOFC bei über 800 °C liegt, bietet es sich an, diese Energie in einer Turbine zu nutzen, um zusätzlich Strom zu erzeugen. Hierzu muss allerdings die Anlage unter Druck betrieben werden. Für erste Anlagen wurde eine Druckerhöhung um 2 bar gewählt. Bei dieser Anlagenkonzeption leitet man das Abgas zunächst auf den Turbinenteil einer Mikrogasturbinenanlage. Hier wird das Abgas von 3 bar auf ca. 1 bar entspannt, wobei es sich auf ca. 630 °C abkühlt. Diese Temperatur ist gerade noch hoch genug, um die

Frischluft in einem Wärmetauscher auf die erforderliche Stackeintrittstemperatur aufzuwärmen. Die in der Turbine frei werdende mechanische Energie treibt zum einen den Kompressor an, der die Frischluft auf die erforderlichen 3,5 bar verdichtet und zum anderen den Generator, der die zusätzliche elektrische Energie liefert (siehe Abbildung 2).

Durch diese Maßnahme kann der elektrische Wirkungsgrad bei einer 300 kW Anlage von 48 % auf 60 % gesteigert werden. Im Falle einer planaren Anlage mit 750 mV Zellspannung können sogar bis 65 % erzielt werden.

Die Auswirkung der verschiedenen Einflussfaktoren, wie Zellspannung, Brenngasnutzung und Eigenverbrauch für unterschiedliche Anlagenvarianten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Verglichen wird mit der am weitesten entwickelten Brennstoffzellenanlagentechnik, der PAFC. Zu erkennen ist, dass selbst für atmosphärische Anlagen ein Wirkungsgradpotential bis 60 % besteht, sofern das Potential der planaren SOFC voll ausgeschöpft werden kann.

Tabelle 1: Einflussfaktoren auf Systemwirkungsgrad

Anlagen-konzept	Zell-spannung	Brenngas-nutzung	Eigen-verbrauch	Inverter-verlust	Gesamt-wirkungs-grad	Problem
Vergleich PAFC	650 mV	70 %	5 %	5 %	39,5 %	zusätzliches Erdgas für Reformierbeheizung nötig
SOFC tubular externe Reformierung	650 mV	85 %	15 %	5 %	42,9 %	hoher Eigenverbrauch wegen Luftkühlung
SOFC tubular interne Reformierung	650 mV	85 %	8 %	5 %	46,4 %	geringe Leistungs-dichte
SOFC planar interne Reformierung	750 mV	85 %	8 %	5 %	53,6 %	
SOFC planar verbesserte Zelle, optimierte Kühlung	800 mV	85 %	5 %	5 %	59,0 %	

5 Entwicklungsstand

5.1 Stacks

Verglichen mit der Situation vor einigen Jahren gibt es viel mehr Entwickler mit eigener Stack-Technologie. Einige von ihnen haben das Design in den letzten Jahren geändert und die Entwicklung bei geringeren Leistungen wieder begonnen. Die Langzeitstabilität der Stacks mit mindestens zwei Ebenen, die damit alle relevanten Materialien enthalten, ist in Abbildung 3 gezeigt. Es wird deutlich, dass die tubulare Technik von Siemens (nachgewiesen in Systemen) zwar immer noch deutlich führend ist, dass die planare Technik

aber aufholt, und zwar sowohl was Stabilität als auch was nachgewiesene Betriebszeit (allerdings nur an Stacks) angeht.

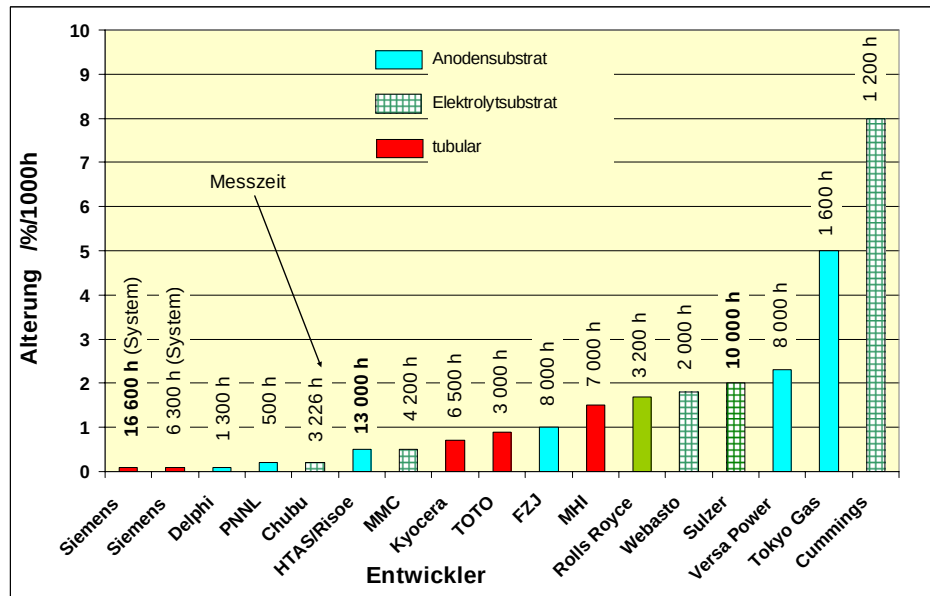


Abbildung 3: SOFC Stacks - Alterungsraten [4, 5, 6]

Die seit 1994 maximal erzielte Leistung bei einzelnen planaren Stacks ist in Abbildung 4 zusammengefasst. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Verlagerung hin zu Stacks mit anodengestützten Zellen stattgefunden hat und dass vor allem vom Forschungszentrum Jülich in den letzten Jahren große Leistungen mit einzelnen Stacks nachgewiesen wurden, die eine wichtige Basis für große Anlagenleistungen für stationäre Anwendungen sind.

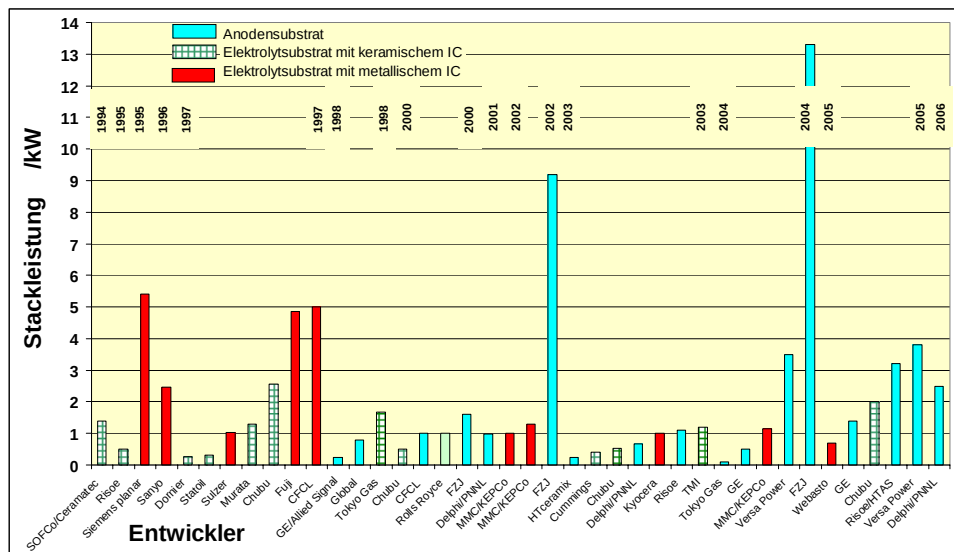


Abbildung 4: Planare SOFC - Erreichte Stackleistung als Funktion der Zeit (mit H₂/Luft)
[4, 5, 6]

5.2 Systeme

Während der letzten drei bis fünf Jahre hat eine relativ große Zahl von Firmen komplette SOFC Systeme aufgebaut. Die meisten sind erste Labor-Testsysteme; dennoch zeigt dies den eindrucksvollen Fortschritt, der während der letzten Jahre erzielt worden ist. Die größte Erfahrung ist bei HEXIS (kleine Hausenergiesysteme) und bei Siemens vorhanden (mittelgroße BHKW Anlagen). Aber auch hier haben die Feldtests gezeigt, dass noch eine Vielzahl an Verbesserung notwendig ist, um zuverlässige und konkurrenzfähige Systeme zu realisieren. Dies gilt umso mehr für die anderen Entwickler. Ein deutlicher Anstieg ist in den USA durch die SECA Aktivitäten zu verzeichnen. Allerdings verwenden sowohl Fuel Cell Energy (FCE) als auch Cummings die Stacks von Versa Power System (VPS), und Cummings und GE treten zur nächsten SECA-Phase nicht an. Auch die Aktivitäten in Japan haben durch das neue NEDO-Programm einen deutlichen Schub bekommen. Die sehr unterschiedlichen Leistungsdaten und Betriebszeiten lassen erkennen, dass noch viele Verbesserungen erforderlich sind, um einen Stand zu erreichen, der "Prototyp" oder "vorkommerziell" genannt werden kann.

In Abbildung 5 ist die Anzahl der Entwickler aufgetragen, die sich weltweit mit der Realisierung von Anlagen beschäftigen. Die meisten Entwickler gibt es in den USA und Japan. Der Schwerpunkt der Entwicklung liegt bei kleiner Leistung für Anwendungen im Hausenergiebereich. In Europa sind ebenfalls alle Leistungsbereiche vertreten. In Deutschland allerdings hat nur Webasto ein kleines APU-System gezeigt; die Arbeiten an einem Hausenergiesystem gemeinsam mit Vaillant haben erst begonnen.

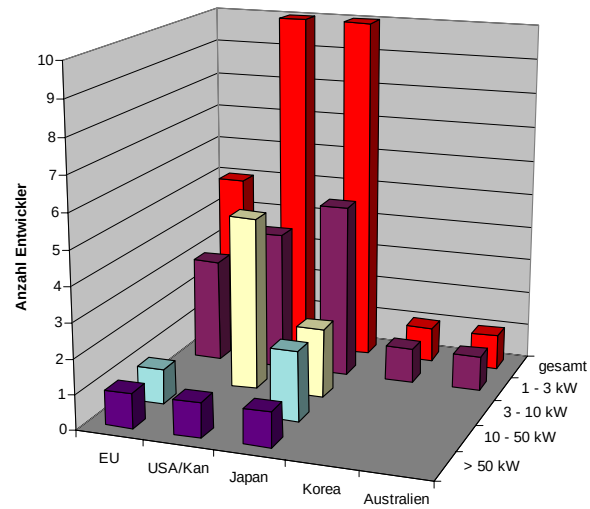


Abbildung 5: Entwickler weltweit, die bereits erste Anlagen realisiert haben [5, 6]

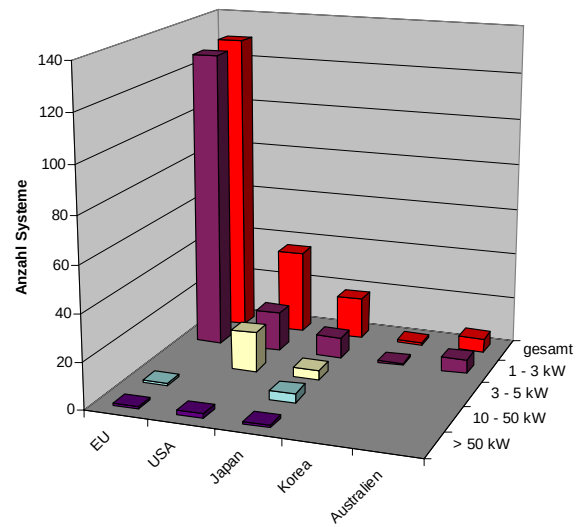


Abbildung 6: Anzahl Systeme weltweit [5, 6]

Auch bei der Anzahl der realisierten Systeme in den einzelnen Leistungsklassen liegt der Schwerpunkt eindeutig bei den Anlagen im Hausenergiebereich (dominiert durch die 100 Anlagen von Sulzer Hexis); größer 10 kW gibt es bislang nur 7 Anlagen weltweit (siehe Abbildung 6).

Alle Anlagen weisen aber noch einen sehr unterschiedlichen Entwicklungsstand auf. Die Leistungsdichten variieren von 0,1 bis 0,45 W/cm² und die Betriebszeiten liegen zwischen 200 und 35.000 Stunden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Beim Entwicklungsstand der Systemtechnik und der Langzeitstabilität spielt das tubulare Design von Siemens weiter eine führende Rolle. Dennoch sehen die meisten Entwickler einen klaren Vorteil beim Kostensenkungspotential der planaren Technologie. Dies liegt einerseits an den kostengünstigeren Herstellungstechniken und andererseits an der höheren Leistungsdichte. In diesem Zusammenhang gibt es eine deutliche Tendenz hin zu einem anodengestützten Design mit ferritischem Chromstahl als Interkonnektor - Werkstoff. Neben höherer Leistungsdichte bietet dieses Konzept auch die Möglichkeit die Betriebstemperatur unter 800 °C abzusenken. Im Vergleich zum tubularen Design liegt der Entwicklungsstand des planaren Designs zwar deutlich zurück, allerdings ist hier in den letzten Jahren ein beträchtlicher Fortschritt erzielt worden. Die SOFC wird für zahlreiche Anwendungen entwickelt, der Schwerpunkt liegt aber eindeutig im Bereich APU für Fahrzeuge und bei der Hausenergieversorgung.

7 Literaturangaben

- [1] Kabs, H.; "Advanced SOFC Technology and its Realization at Siemens Westinghouse", Bilateral Seminars 33, Materials and Processes for Advanced Technology, Egyptian-German Workshop, Cairo 7-9 April 2002, ISBN 3-89336-320-3, edited by D. Stöver, M. Bram, 91-101 (2002)
- [2] Gardner, F. J. et al., SOFC Technology Development at Rolls Royce, Journal of Power Sources 86, 122 – 129 (2000)
- [3] Kawamura, A., Yamashita, S., Sobue, T., Seyama, T., Proceedings of Fuel Cell Science and Technology, (2006)
- [4] Blum L., Meulenber W.A., Nabielek H., Steinberger-Wilckens R., Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark, Int. J. Appl. Ceram. Technology, 2 [6] 482–492, (2005)
- [5] Fuel Cell Seminar, Palm Springs, USA, Proceedings, (2007)
- [6] SECA 8th Annual Meeting, (2007)

Dampfreformierung von Methanol in einem kompakten Wärmeübertrager für eine HT-PEM-Brennstoffzelle mit einer Leistung von 30 W_{el}

Daniel Wichmann^a, Klaus Lucka^a, Heinrich Köhne^a, Andreas Klausmann^b,
Konrad Martin^b, Stephan Köhne^b

^aOel-Waerme Institut gGmbH, Herzogenrath

^bGesellschaft für Energieverfahrenstechnik mbH, Herzogenrath

Kurzfassung

Im Rahmen eines vom BMBF geförderten Forschungsprojektes sollen die Vorzüge der HT-PEM-Technologie (High Temperature Proton Exchange Membrane) mit der effizienten Speicherung und der hohen Energiedichte von Methanol zu einem Brennstoffzellensystem mit einer elektrischen Leistung von 30 W verbunden werden. Zur Herstellung eines wasserstoffreichen Gases aus Methanol wird das Verfahren der Dampfreformierung eingesetzt, welches in einem beidseitig beschichteten kompakten Wärmeübertrager ausgeführt wird. Zur Beheizung der endothermen Reformierungsreaktion findet auf der Gegenseite eine katalytisch unterstützte Verbrennung von Brennstoffzellenabgas statt. Die Verdampfung der Edukte Wasser und Methanol erfolgt ebenfalls in einem kompakten Wärmeübertrager. Die benötigte Verdampfungswärme wird einseitig mittels eines katalytischen Brenners bereitgestellt.

Blechfolien, die mittels der wirkmedienbasierten, hydrostatischen Streckumformung (Hydroforming) eine Struktur erhalten, dienen als Basis für die Bipolarplatten der Brennstoffzelle und die Wärmeübertrager, in denen die gesamte Brenngaserzeugung integriert ist. Versuche mit ersten Prototypen zeigen eine gute Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle mit diesem Konzept. Durch eine interne Stromführung kann ein flaches Packaging für das System realisiert werden.

1 Anforderungen und Ziele

Im Verbundprojekt MIMEMIZ (Neuartiger **M**ikroreformer für **M**ethanol in Verbindung mit einer gewichts-, preis- und volumenoptimierten **M**ikrobrennstoffzelle) wird ein hoch integriertes Mikrobrennstoffzellensystem entwickelt. Ziel ist es, die hohe Leistungsdichte der Wasserstoff HT-PEM-Brennstoffzelle (High Temperature Proton Exchange Membrane) mit den Vorteilen des flüssigen Energieträgers Methanol bezüglich der Versorgungsinfrastruktur und der Energiedichte zu verknüpfen. Die Kombination aus Methanol-Dampfreformierung und einer HT-PEM-Brennstoffzelle eignet sich aus mehreren Gründen besonders für die Entwicklung kleiner Systeme mit hoher Energiedichte. Die Dampfreformierung ist ein bekannter und vielfach in der Literatur beschriebener Prozess, der mit Hilfe von günstigen und kommerziell erhältlichen Katalysatoren in Mikroreaktoren durchgeführt werden kann, was insbesondere für die Markteinführung eines solchen System von Bedeutung ist. Die geringe Differenz der Betriebstemperaturen zwischen Dampfreformierung (ca. 250 °C) und Brennstoffzelle

(180 °C) macht die Integration in ein kompaktes Bauteil lösbar, was insbesondere im Hinblick auf eine Volumen- und Gewichtsoptimierung von großem Vorteil ist. Des Weiteren ermöglicht die Kombination aus Methanol-Dampfreformierung und HT-PEM den gänzlichen Verzicht auf Gasfeinreinigungsstufen, da bei dieser Art der Reformierung trockene Kohlenmonoxidkonzentrationen von etwa 1 Vol-% erreicht werden können, die von der Brennstoffzelle toleriert werden. Somit stellt die Kopplung der genannten Prozesse eine solide Basis für die erfolgreiche Entwicklung eines kompakten Systems hoher Energiedichte dar.

Ziel des Verbundprojektes MIMEMIZ ist die Applikation des Hybrid-Brennstoffzellensystems auf einen Golf-Caddy (Abbildung 1). Die elektrische Leistung des Brennstoffzellensystems von 30 W ergibt sich aus dem Lastprofil einer solchen Anwendung. Es wird eine Lebensdauer von mindestens 2000 Stunden angestrebt. Die Startzeit für das System soll 10 Minuten nicht übersteigen. Es wird ein Bauvolumen von ca. einem Liter angestrebt, wobei 75 % davon für das Brennstoffzellensystem und 25 % für den Akkumulator vorgesehen sind. Das Gesamtgewicht ohne Brennstoff soll 1,1 kg nicht überschreiten.



Abbildung 1: Mikrobrennstoffzellensystem und Golf-Caddy (Caddy Cool)

Durch den Einsatz von kleinen Strukturen und einer innovativen Wärmeübertragerplattform wird ein frei skalierbarer Lösungsansatz entwickelt. Eine modulare Anordnung soll eine einfache Adaption sowohl zu höheren als auch geringeren Leistungsanforderungen ermöglichen, so dass andere Applikationen möglich sind.

Aus den genannten Anforderungen ergeben sich zahlreiche Herausforderungen bei allen Systemkomponenten. Bei der Entwicklung des Mikroreformers steht die Integration des Reformers und Brenners in einen kompakten und skalierbaren Wärmeübertrager im Mittelpunkt. Wie bei der Brennstoffzelle werden für den Reformer mittels Hydroforming hergestellte Bleche verwendet. Diese werden beidseitig beschichtet und anschließend zum Wärmeübertrager bzw. Reaktor gefügt. Zur Konditionierung der Reformierungsprodukte ist ein Verdampfer vorgesehen, der in einen Wärmeübertrager gleicher Bauart integriert wird. Eine einseitige Beschichtung ermöglicht die Bereitstellung der Verdampfungsenthalpie mit Hilfe einer katalytischen Verbrennung. Bei der Auslegung der Brenngaserzeugungseinheit spielt der Regelungsaufwand eine wichtige Rolle, da sich eine große Anzahl an Balance-of-Plant

Komponenten (BoP) angesichts der angestrebten Volumen- und Gewichtoptimierung kontraproduktiv auswirkt. Außerdem beeinflusst die Systemkomplexität auch die Schaltungs- umsetzung des Microcontrollers zur Regelung des Systems entscheidend, da eine hohe Komplexität eine hohe Anzahl an Bauelementen und höhere parasitäre Verluste zur Folge hat. Im Bereich der Hybridisierung ist insbesondere die Lade- und Entladestrategie der Akkumulatoren und die Betriebsstrategie des Brennstoffzellensystems entscheidend für das Gesamtgewicht und die Lebensdauer des Gesamtsystems.

Bei der Entwicklung der Hochtemperatur-Membran-Elektroden-Einheit (MEA) stehen wirtschaftliche Gesichtspunkte im Vordergrund. Hier soll durch Reduktion der Platinbeladung unter Beibehaltung des Wirkungsgrades eine Reduktion der Kosten erzielt werden. Die Fertigung der metallischen Bipolarplatten wird, wie bei der Brenngaserzeugung, mit dem Hydroforming-Verfahren durchgeführt. Hierfür wird eine gewichtsoptimierte Geometrie nach fertigungs- und strömungstechnischen Gesichtspunkten entwickelt. Parallel mit dieser Technik werden neue Flowfieldkonzepte eingebracht, die die beidseitige Verwendung der Kanalstruktur eines ausgeformten Zellblechs ermöglichen. Damit kann sowohl das Gewicht als auch der Fertigungsaufwand gesenkt werden.

Die Bipolarplatten werden speziell beschichtet, damit sie auch unter den besonderen Bedingungen einer Hochtemperatur-PEM Brennstoffzelle korrosionsstabil sind. Neben der Platinbeladung der MEA trägt die Beschichtung der Bipolarplatte beträchtlich zu den Kosten des Systems bei. Anzustreben ist eine Lösung ohne Beschichtung. Im Rahmen des Projektes MIMEMIZ werden Korrosionsversuche mit unterschiedlichen Metallfolien und Beschichtungen durchgeführt um eine kostengünstige Lösung ohne Beschichtung zu finden.

Die Dichtungen werden so gestaltet, dass sie in einem für große Serien tauglichen Verfahren bei gleichzeitig optimalen Kosten, etwa durch direktes Aufspritzen auf die Bipolarplatten hergestellt werden können.

Den Balance-of-Plant-Komponenten kommt bei der Umsetzung vom Konzept zu einer industriellen Lösung in den meisten Fällen eine Schlüsselrolle zu. Hier sollen Ventile und Pumpen mit Mikroaktoren realisiert werden. Auch für das Erreichen der Gewichts- und Volumenziele spielen die BoP-Komponenten eine besondere Rolle, da insbesondere kommerziell erhältliche Gebläse einen deutlichen Anteil am Gesamtvolumen bzw. dem Gesamtgewicht ausmachen.

Um ein industrielles Produkt zur Serienreife zu bringen, muss die Produzierbarkeit gewährleistet und anhand von halbautomatischen Produktionsschritten aufgezeigt werden. Hierfür wird eine Handfertigungsline aufgebaut und eine Machbarkeitsstudie über die spätere Umsetzung in eine vollautomatische Fertigung aufgezeigt.

2 Systemauslegung und Energiebilanz

Die Systemauslegung des Mikrobrennstoffzellensystems wurde mit Hilfe von stationären thermodynamischen Modellen durchgeführt, die in Matlab/Simulink® implementiert sind. Grundsätzlich gibt es im System zwei Prozesse, denen Wärme zugeführt werden muss. Diese sind die Verdampfung eines Wasser-Methanol-Gemisches und die endotherme Dampfreformierung. Demgegenüber stehen zwei Möglichkeiten Wärme aus exothermen Pro-

zessen wieder ins System einzukoppeln – die Nutzung der Abwärme der Brennstoffzelle und die Verbrennung des an der Anode nicht umgesetzten Wasserstoffs sowie dem im Reformer gebildeten Kohlenmonoxid. Die erstgenannte Möglichkeit ist zwar theoretisch denkbar, da die von der Brennstoffzelle erzeugte Wärme ausreichen würde um den gesamten Wärmebedarf des Systems zu decken. Allerdings würde dies eine äußerst komplexe konstruktive Umsetzung erfordern und die regelungstechnische Beherrschbarkeit des Systems insbesondere in instationären Betriebszuständen in Frage stellen. Des Weiteren kann nicht sichergestellt werden, dass mit einem kommerziell erhältlichen Katalysator gute Brennstoffumsätze im Reformer bei einer relativ niedrigen Betriebstemperatur von 180 °C erreicht werden können. Aus den genannten Gründen wird im MIMEMIZ-System die Energiebilanz durch die katalytische Verbrennung des Anodenabgases geschlossen. Die dazugehörige Systemauslegung ist in Abbildung 2 zu sehen.

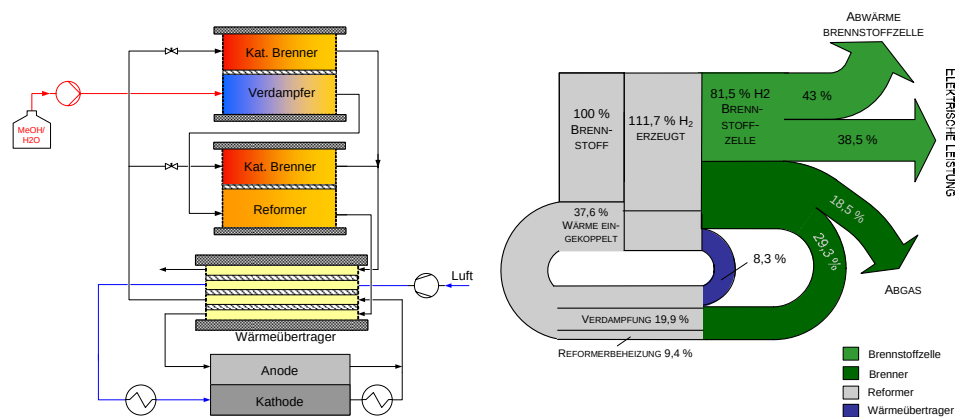


Abbildung 2: Systemauslegung und Energiebilanz

Die Verdampfung und die Reformierung sind jeweils in Wärmeübertragern integriert in denen auf der jeweils gegenüberliegenden Fluidseite eine katalytische Verbrennung stattfindet. Neben dem Reformer und dem Verdampfer befindet sich ein weiterer Wärmeübertrager im System, dem 4 Medien zugeführt werden. Dieser hat die folgenden Aufgaben:

- Abkühlung des Abgases der katalytischen Brenner
- Vorwärmen der Kathodenluft
- Annäherung der Reformtemperatur an die Temperatur der Brennstoffzelle

Um das letztgenannte Ziel zu erreichen, wird Wärme zwischen dem Brennstoffzellenabgas und dem Reformat übertragen. Der Wärmekapazitätstrom des Brennstoffzellenabgases ist viel größer als die des Reformats, so dass eine Annäherung der Temperaturniveaus stattfindet. Aufgrund der kleinen Wärmekapazität des Reformats wäre eine definierte Wärmeabfuhr zum Absenken der Temperatur von 250 °C auf 180 °C nur schwer zu bewerkstelligen. Mit Hilfe des Wärmeübertragers wird dieses Ziel ohne zusätzlichen Regelungsaufwand erreicht. Nach dem Verlassen des Wärmeübertragers sind das Reformat und die Kathodenluft für den

Eintritt in die Brennstoffzelle konditioniert. Die Aufheizung des Systems im Start erfolgt elektrisch.

Die theoretische Energiebilanz des Systems ist ebenfalls in Abbildung 2 gezeigt. Bei der Simulation wurden adiabate Reaktoren und eine isotherme Brennstoffzelle bei 180 °C angenommen. Unter Wärmezufuhr wird in der Dampfreformierung Wasserstoff gebildet, der zu 73 % in der Brennstoffzelle umgesetzt wird, was insgesamt bedeutet, dass 81,5 % des mit dem Methanol zugeführten Heizwertes in der Brennstoffzelle umgesetzt werden. 43 % der gesamten thermischen Leistung fallen als Abwärme in der Brennstoffzelle an. 38,5 % können zu Strom umgewandelt werden, was dem theoretischen Bruttowirkungsgrad entspricht. Die Verdampfung von Methanol und Wasser benötigt insgesamt etwa 19,9 % und die Reformierung etwa 9,4 % der gesamten thermischen Leistung. Dies bedeutet für die Systemauslegung, dass das Brennstoffzellenabgas etwa in einem Teilungsverhältnis von 1:2 dem Reformer- bzw. Verdampferbrenner zugeführt werden muss.

3 Aufbau der Brennstoffzelle

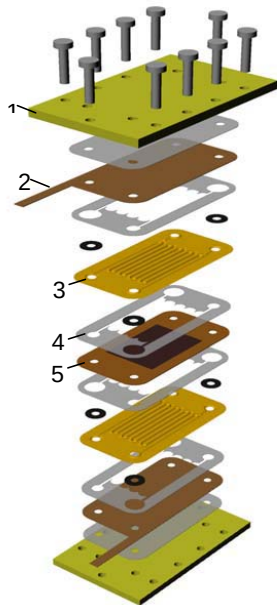


**Abbildung 3: Brennstoffzelle
in Explosions-
darstellung**

Abbildung 3 zeigt die entwickelte Brennstoffzelle in Explosionsdarstellung. Für die Bipolarplatten (3) werden, wie anfangs erwähnt, umgeformte dünne Metallfolien verwendet. Das Design der Bipolarplatte basiert auf einem mäanderförmigen Strömungsfeld. Da im Hydroforming-Prozess Kanäle zu beiden Seiten aus der Blechebene ausgeformt werden und in diesem innovativen Design geschickte Symmetrien angelegt sind, beherbergt eine Bipolarplatte (3) sowohl ein kathodenseitiges als auch ein anodenseitiges Strömungsfeld. Der Materialaufwand wird hierdurch extrem minimiert. Für die gesamten Bipolarplatten ist nur eine Geometrie und somit nur ein Werkzeug erforderlich. Die Bipolarplatte erhält gegenüber der Membran-Elektroden-Einheit (5) eine Dichtung (4) zum Höhenausgleich. Die Bauhöhe einer Zelle beträgt mit diesem flachen Design etwa 2 mm. Die Umsetzung eines 20-Zellen-Stapels ist im Projekt geplant, der somit (ohne Endplatte) eine Bauhöhe von lediglich 4 cm aufweist. Im Kontakt zur jeweils äußeren Bipolarplatte wird ein Stromabnehmerblech (2) angebracht, welches dann nach außen hin jeweils gegen die Endplatte (1) abgedichtet und isoliert wird.

Das Herstellungsverfahren und das Design der Bipolarplatte erlauben die Verwendung unterschiedlichster Metallfolien, so dass diese Materialien auch im Brennstoffzellenbetrieb auf Korrosion und Degradation untersucht werden können. Auch unterschiedliche Beschichtungen werden im Betrieb geprüft.

4 Entwicklungen im Projekt

Der Startpunkt des Projektes MIMEMIZ ist der 1. Januar 2007, so dass hier der Stand der Entwicklungen nach etwa einem Drittel der Projektlaufzeit von drei Jahren präsentiert werden kann. In Abbildung 4 wird das Gesamtprojekt in einzelne Phasen aufgeteilt und die jeweiligen Entwicklungsschritte dargestellt.

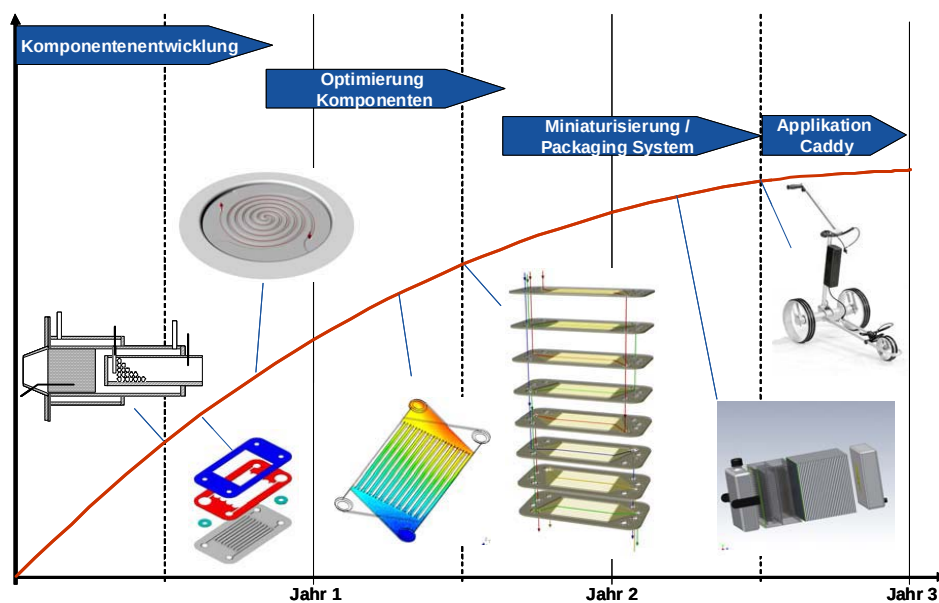


Abbildung 4: Entwicklungsschritte im Projekt MIMEMIZ

Im Bereich des Mikroreformers wurde zunächst auf ein bewährtes Konzept basierend auf einem Rohrreformer mit einer katalytischen Schüttung gesetzt, vor allem um ein Katalysator-Screening durchzuführen und eine entsprechende Auswahl für die spätere Beschichtung der Wärmeübertrager zu treffen. In dem Reformer sind 3 Rohre konzentrisch angeordnet, so dass eine Verdampfung mit Ringspalt, eine katalytische Verbrennung in einem monolithischen Katalysator und schließlich im Zentrum die Dampfreformierung durchgeführt werden können. In einem weiteren Schritt wurde ein Reformer in einem schneckenförmigen Wärmeübertrager aufgebaut, der bessere Wärmeübertragungseigenschaften aufweist als das ursprüngliche Design.

Parallel zur Reformerentwicklung fand die Entwicklung der in Abschnitt 3 beschriebenen Brennstoffzelle statt. Dabei wurden ein Einzeller und ein Short-Stack mit 5 Zellen aufgebaut.

Eine Kopplung zwischen Reformer und Brennstoffzelle hat erfolgreich stattgefunden. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 5 zusammengefasst.

Zur Optimierung des Brennstoffzellensystems wurde eigens ein Wärmeübertrager entwickelt, der die Integration der gesamten Brenngaserzeugung ermöglicht (Abschnitt 6) und, in einem weiteren Entwicklungsschritt, die vollständige Integration der Brennstoffzelle ermöglichen wird (Jahr 3). Nach der Optimierung des Packagings im Jahr 3 ist eine Applikation auf den Golf-Caddy mit anschließenden Feldtests vorgesehen.

5 Die Brennstoffzelle im Reformatbetrieb

Abbildung 5 zeigt Versuchsdaten zum Betrieb des 5-Zellen-Stacks mit je etwa 9 cm^2 aktiver Fläche.

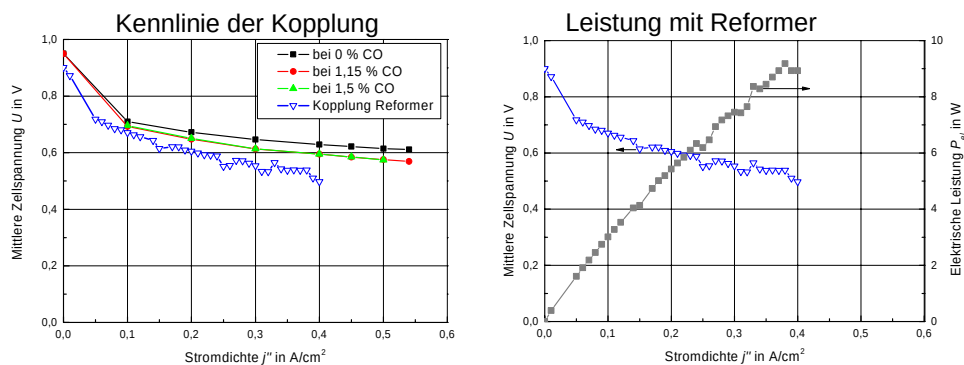


Abbildung 5: Versuchsdaten eines 5-Zellen Short-Stacks mit Reformer

Der linke Graph zeigt jeweils Kennlinien bei einer Zelltemperatur von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Kathodenluftverhältnis von 1,8. Es sind Kennlinien mit simuliertem Reformat (CO-Gehalt 0 Vol-% bis 1,5 Vol-%) und realem Reformat gemessen worden. Dabei konnte das grundsätzliche Konzept der Kopplung eines Methanol-Dampfreformers mit der HT-PEM-Brennstoffzelle bestätigt werden. Der 5-Zellen-Stack wurde mit einem Reformer bei einer maximalen elektrischen Leistung von $9,4 \text{ W}$ betrieben. Gegenüber der Kennlinie mit trockenem vorgemischtem Brenngas sind leichte Defizite zu erkennen, was mit der in diesem Stadium noch nicht vorhandenen thermischen Integration des Systems und den daraus resultierenden Wärmeverlusten zu klären ist.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse des ersten Jahres eine sehr gute Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle. Mit Hilfe einer weiteren thermischen Integration, einem optimierten Packaging und der Erweiterung des Stacks auf 20 Zellen sind die eingangs erwähnten Ziele erreichbar.

6 Integration des Gesamtsystems in Wärmeübertrager

Um das Gesamtsystem zu optimieren und möglichst kompakt zu bauen, muss zunächst eine Möglichkeit gefunden werden die in Abschnitt 2 beschriebenen Prozessstufen Verdampfer

mit Verdampferbrenner, Reformer mit Reformerbrenner, Kathodenluftvorwärmung mit Brennerabgas und die Reformatkonditionierung mit Brennstoffzellenabgas in ein Bauteil zu integrieren. Die Möglichkeit der Integration der Brennstoffzelle muss für einen weiteren Entwicklungsschritt ebenfalls vorgesehen werden. Um diese Ziele zu erreichen, ist ein Wärmeübertragungssystem entwickelt worden, welches wie die Brennstoffzelle eine rechteckige Grundfläche aufweist, um eine spätere Integration zu ermöglichen. Um mehrere Medienströme wie Methanol-Wasser-Gemisch, Luft, Brennstoffzellenabgas, Reformat oder Brennerabgas intern zu leiten, wird im Wärmeübertrager ein System gewählt, welches ein definiertes Einstromen von Medien durch aktives Öffnen und Verschließen bzw. durch aktives Abdichten oder Öffnen einer Ein- oder Auslassbohrung gegenüber dem Wärmeübertrager ermöglicht. Für die Prozessstufen Verdampfer und Reformer ist diese Möglichkeit in Abbildung 6 dargestellt.

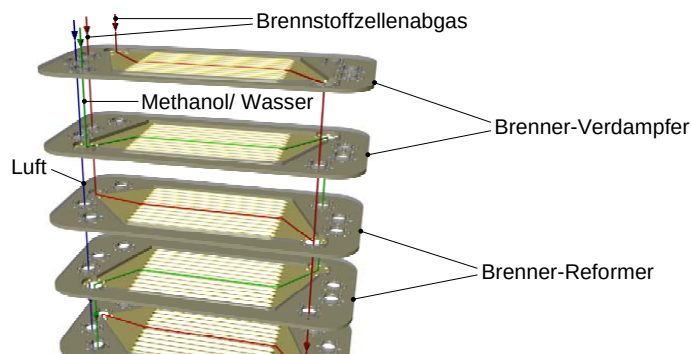


Abbildung 6: Schematischer Aufbau des Verdampfers und Reformers

In der obersten Stufe reagiert Brennstoffzellenabgas an der katalytisch beschichteten Oberfläche und überträgt die Wärme in den Verdampfungsraum. Das zugeführte Methanol-Wasser-Gemisch wird durch die erste Stufe hindurch durch Offenlassen des Einlasses an der richtigen Stelle dem Strömungsraum unter dem katalytischen Brenner zugeführt. Der erzeugte Dampf wird durch die nächste Stufe hindurch dem mit Reformerkatalysator beschichteten Strömungsraum zugeführt, in den wiederum Wärme aus einem Verbrennungsprozess übertragen wird.

Abbildung 7 zeigt den Wärmeübertrager zur Konditionierung der Brennstoffzellen-Eingangsströme, der an die in Abbildung 6 dargestellten Prozessstufen angeschlossen wird. Die Abgasströme vom Reformer- und Verdampferbrenner werden gemischt und dem Wärmeübertrager zugeführt, wo sie ihre Wärme an die Kathodenluft abgeben, die von oben durch das gesamte Bauteil geleitet wird. Im letzten Prozessschritt findet eine Wärmeübertragung zwischen Brennstoffzellenabgas und dem Reformat statt.

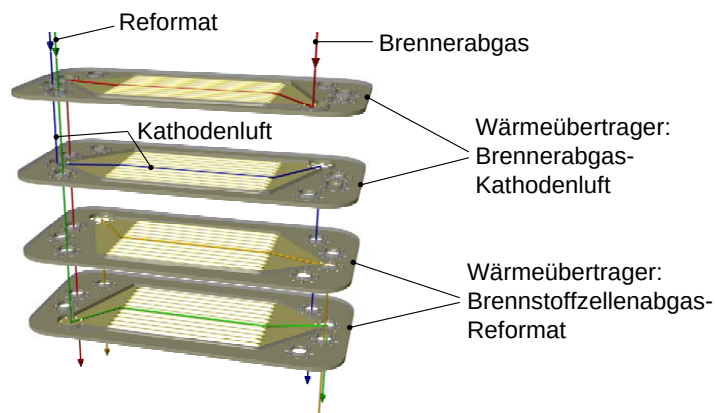


Abbildung 7: Schematischer Aufbau des Wärmeübertragers zur Konditionierung der Prozessströme

Nach dem letztgenannten Prozessschritt treten das Reformat und die Kathodenluft auf dem angestrebten Temperaturniveau in die Brennstoffzelle ein.

7 Zusammenfassung

Das grundsätzliche Konzept für die Entwicklung eines kleinen mobilen Brennstoffzellensystems basierend auf einer Dampfreformierung von Methanol und einer HT-PEM-Brennstoffzelle konnte bestätigt werden. Ein 5-Zellen-Stack mit hydrogeformten Bipolarplatten konnte erfolgreich mit einem Methanol-Reformer betrieben werden. Als weitere Schritte sind die thermische Integration des Systems mit Hilfe eines innovativen Wärmeübertragerkonzepts und der Ausbau des Brennstoffzellen-Stacks auf 20-Zellen zur Erreichung der Projektziele geplant.

8 Danksagung

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wird mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) innerhalb des Rahmenkonzeptes „Forschung für die Produktion von morgen“ (Förderkennzeichen: 02PG2402) gefördert und vom Projektträger Forschungszentrum Karlsruhe (PTKA), Bereich Produktion und Fertigungstechnologien (PFT), betreut.

Wir danken dem Konsortium:

Institut für Mikrotechnik der TU Braunschweig

BASF Fuel Cell

Schuler Hydroforming GmbH

borit Leichtbautechnik GmbH

Kom-Tron Systemtechnik GmbH

Haseke GmbH & Co. KG

SKF Sealing Solutions GmbH

Homepage des Projekts: www.mimemiz.de

Direktmethanol-Brennstoffzellensysteme - eine Option für Flurförderfahrzeuge

Jürgen Mergel, Martin Müller, Holger Janßen, Detlef Stolten

Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3)

Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich

Kurzfassung

Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) wandeln den flüssigen Brennstoff Methanol direkt in elektrischen Strom um. Im Vergleich zu Brennstoffzellensystemen, die mit reinem Wasserstoff oder wasserstoffreichen Gasen aus Reforming-Prozessen betrieben werden, erfolgt die Brennstoffzufuhr direkt über flüssiges Methanol. Neben der sehr hohen Energiedichte des Methanols besticht die DMFC durch die einfache Handhabung und das problemlose Nachfüllen des Brennstoffs. Direktmethanol-Brennstoffzellen sind für unterschiedliche Anwendungen attraktiv, vor allem jedoch als Batterie- bzw. Akkusersatz, da die DMFC-Systeme durch die hohe Energiedichte des Methanols längere Betriebszeiten ermöglichen würden.

Die Entwicklung von Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) stellt im Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) einen Schwerpunkt der anwendungsbezogenen Forschung und Entwicklung dar. Das IEF-3 hat in den vergangenen Jahren die DMFC-Technologie vom Laborstatus bis zum Einsatz in kleinen mobilen Anwendungen weiterentwickelt. Eine Marktstudie ergab, dass der Einsatz eines DMFC-Energiesystems in der kW-Klasse die besten Chancen auf eine kommerzielle Realisierung in der Applikation eines Horizontal-Kommissionierers hat. Ein Vorteil solcher Energiesysteme ist der Entfall der vergleichsweise aufwendigen und zeitintensiven Aufladung der Bleibatterien bzw. der Wegfall von benötigten Zweitbatterien im Mehrschichtbetrieb.

1 Marktstudie für DMFC-Anwendungen der kW-Klasse

Direktmethanol-Brennstoffzellen sind für unterschiedliche Anwendungen attraktiv, vor allem jedoch als Batterie- bzw. Akkumulatorsatz. Sie können in verschiedenen Leistungsklassen eingesetzt werden. Der Markteintritt von Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) wird derzeit im Kleinstleistungsbereich bei portablen Anwendungen wie Laptops, Handys, Minicomputern (PDAs) und zur mobilen Stromversorgung gesehen. Um derartige Systeme in den Markt einzuführen, müssen sie leicht und kompakt sein. Eine Grundvoraussetzung für den Markteintritt ist aber, abgesehen von einigen wenigen Nischenanwendungen, ein vergleichbares Kostenniveau zu bestehenden Techniken.

Das Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) hat in der Vergangenheit bereits erste Prototypen für kleine, mobile Anwendungen bis zu einer elektrischen Leistung von 2 kW realisiert (Abbildung 1). Um marktfähige Produkte schaffen zu können, ist aber eine Zusammenarbeit mit Industriepartnern nötig. Daher wurde die Unternehmensberatung Management Engineers (ME) beauftragt, gemeinsam mit dem IEF-3 eine Marktstudie im Bereich Niedertemperaturbrennstoffzellen mit besonderem Augenmerk auf die DMFC für

Systeme im Leistungsbereich von 0,5 bis 5 kW durchzuführen. Die Marktstudie sollte Analysen der Anwendungen und der Marktteilnehmer sowie eine Bewertung der Trends umfassen.



Abbildung 1: DMFC-Brennstoffzellensysteme in Elektrofahrzeugen, JuMOVE aus 2005 (links), JuMOVE2 aus 2006 (rechts)

1.1 Ergebnisse der Marktstudie

Die Marktanalyse umfasste 4 Schritte:

- Analyse und Identifikation der möglichen Anwendungen/Marktsegmente und Wettbewerbstechnologien
- Analyse der Marktteilnehmer und Durchführung von Experteninterviews mit anschließender Profilerstellung der Marktteilnehmer
- Bewertung der Trends im Markt: Ausarbeitung der Wirkzusammenhänge für die Marktsegmente mit Trendbewertung. Identifikation von Chancen und Risiken und die Ableitung von anwendungsspezifischen Herausforderungen für das IEF-3
- Ableitung der strategischen Konsequenzen: Bewertung der strategischen Partner und Ableitung der Handlungsempfehlungen.

In der ersten Analyse wurden aus ursprünglich 26 möglichen Anwendungen aus den Bereichen portable Systeme, APU (Auxiliary Power Unit), stationäre Systeme und Kleinantrieb für leichte Traktion neun als für eine eingehende Untersuchung hinreichend geeignet bewertet (siehe Abbildung 2). Kriterien waren dabei markt- und produktbezogene Attraktivität sowie wirtschaftliche und technische Erfolgswahrscheinlichkeit. Insgesamt wurden 14 Interviews für die neun unterschiedlichen Anwendungen durchgeführt, wobei sich die Fragen auf die Bereiche Unternehmen, Markt, Trends, Anwendung sowie Entwicklungskompetenzen bezogen. Für die Entwicklung zur Serienreife sollte der mögliche Kooperationspartner zusätzliche Konstruktions-, Fertigungs-/Fügeverfahrens-, Testmöglichkeits- und Systemtechnikfähigkeiten einbringen. Das Kompetenzprofil wurde ebenfalls abgefragt. Dabei erfüllten neun der 14 interviewten potenziellen Partnerunternehmen die technischen Kriterien; acht würden sich für eine Kooperation eignen. Wird das Kriterium der Wirtschaftlichkeit hinzugezogen, bleiben nur fünf mögliche Partner bzw. Anwendungen: Horizontal-Kommissionierer, Industriestaubsauger, Rasenmäher, Yachten und Sonderanwendungen wie z.B. Beobachtungsgeräte.

Im Rahmen der Bewertung der Trends für die Brennstoffzelle am Markt wurden von fünf vorgegebenen Suchfeldern (Wirtschaftlichkeit, gesetzliche Regelungen, Konstruktion, Leistungsparameter und gesellschaftliche Faktoren) Wirkfelder und hieraus Trends abgeleitet. So ist die Wirtschaftlichkeit durch die signifikant hohen Investitionskosten der Brennstoffzelle gegenüber konkurrierenden Technologien noch nicht erreicht. Dagegen fördern gesetzliche Regelungen (Abgasnormen) und gesellschaftliche Faktoren wie z. B. das steigende Umweltbewusstsein die Entwicklung und den Einsatz von Brennstoffzellen. Hinsichtlich der Leistungsparameter kann die DMFC-Brennstoffzelle in Punkto Leistung und Verbrauch überzeugen, jedoch müssen bei Zuverlässigkeit, Lebensdauer und Gebrauchsverhalten noch Schwächen beseitigt werden. Weiterhin muss die Brennstoffzelle hinsichtlich der konstruktiven Merkmale wie Bauraum, Robustheit und Gewicht noch optimiert werden. Der wichtigste Trend aus den Wirkfeldern der DMFC sind sinkende Herstellkosten. D.h. die Brennstoffzelle muss kostengünstiger und zuverlässiger werden. Bei der Markterschließung können die strengeren Abgasnormen sowie das gestiegene Umweltbewusstsein helfen.

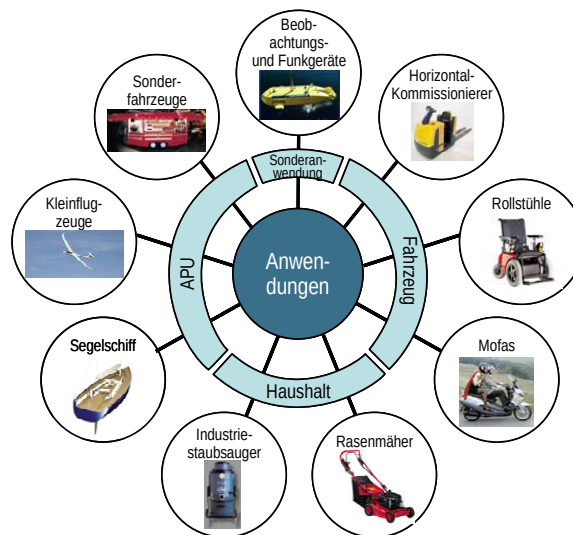


Abbildung 2: Untersuchte Anwendungen für die DMFC-Brennstoffzelle

Aus den fünf potenziellen Anwendungen und Partnern wurde nach Bewertung der zugänglichen Marktgröße als weiteres Auswahlkriterium der Horizontal-Kommissionierer als geeignete Anwendung für den Einsatz von weiterentwickelten DMFC-Systemen identifiziert. In einem abschließenden Technologievergleich zwischen der DMFC- und der wasserstoffbasierten PEFC-Technologie wurde der Einsatz anhand der Anforderungen für den Horizontal-Kommissionierer geprüft. So ist die PEFC, bewertet an den Anforderungen eines Horizontal-Kommissionierers, der DMFC nicht überlegen. Vorteile der PEFC gegenüber der DMFC liegen bei Herstellkosten, Leistungsdynamik, Startzeit und Wirkungsgrad der Zelle. Vorteile der DMFC gegenüber der PEFC liegen in den Betriebskosten und der Handhabung/Versorgung.

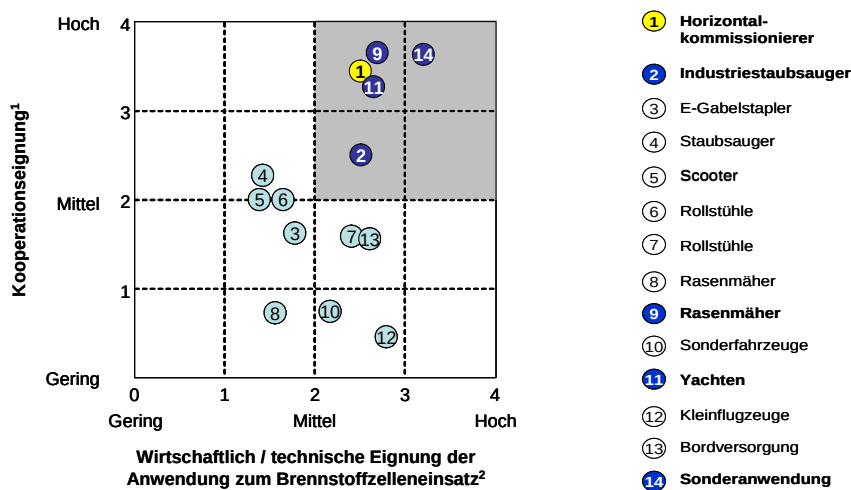


Abbildung 3: Bewertung der Anwendungen / Partner

¹hinsichtlich Kooperationswille und -kompetenz, ²hinsichtlich technischer Anforderungen, Ziel- und Betriebskosten

So ergaben sich folgende Handlungsempfehlungen für die DMFC: Die Herstellkosten müssen gesenkt und die Lebensdauer muss erhöht werden. Die notwendige Leistungsdynamik und Startzeit lassen sich durch Hybridisierung mit einer Batterie sowie verbesserte Brennstoffzellenregelung erzielen. In einem abschließenden Kostenreduzierungsworkshop zu Systemkosten konnte gezeigt werden, dass das Kostenziel des DMFC-Systems durch Skalierungseffekte (10.000 Stck. p. a., automatisierte Prozesse, fertigungsgerechte Konstruktion) und eine Neuauslegung (Leistungsdichte verdoppeln, Katalysator recyceln, Zuschnitt optimieren uvm.) erreicht werden kann. Als nächster Schritt wurde dann in einer Machbarkeitsstudie die Neuauslegung des DMFC-Systems und die Kooperationsanbahnung mit der Identifikation potentieller Entwicklungspartner angegangen.

1.2 Ergebnisse der Machbarkeitsstudie

Für die Machbarkeitsstudie wurden die Neuauslegung hinsichtlich Kostenreduktion und die Kooperationsanbahnung als dringlichste Aufgaben ausgewählt. Dazu wurden für eine typische Anwendung eines Horizontal-Kommissionierers in einem Distributionslager die Gesamtkosten auf Basis von Bleibatterien ermittelt, um daraus den nötigen Zielpreis für ein Direktmethanol-Brennstoffzellensystem bei einer Gesamtbetriebsstundenzahl von 24.000 h zu ermitteln. Hier zeigte sich, dass der hohe Invest- und Personalkostenbedarf für Bleisäurebatterie-Systeme, hervorgerufen durch die benötigten Ladestationen und die häufigen Batteriewechsel im Dreischichtbetrieb, bei DMFC Systemen entfallen, dafür aber der Anteil an Kosten für die benötigten DMFC-Stacks bzw. das Komplettsystem höher sind als die vorher benötigten Bleibatterien (Abbildung 4).

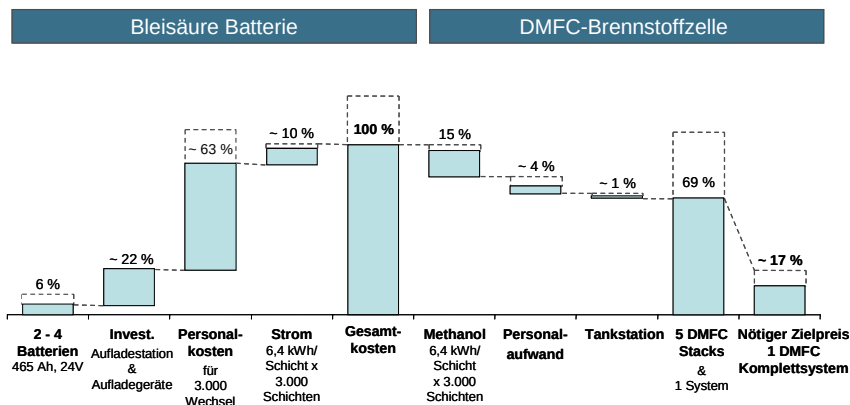
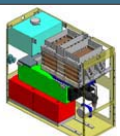
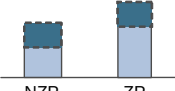
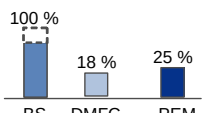


Abbildung 4: Abschätzung des nötigen Zielpreises für ein DMFC System

Die Kernaussagen der Machbarkeitsstudie für den DMFC-Antrieb im Horizontal-Kommissionierer sind in Tabelle 1 zusammengefasst. So konnte gezeigt werden, dass Brennstoffzellen-Hybrid-Systeme auf Basis von Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) für Horizontal-Kommissionierer für bestimmte Anwendungen das Potenzial eines vergleichbaren Kostenniveaus gegenüber konventionellen Batteriesystemen haben und somit zur Markteinführung von Brennstoffzellen-Applikationen genutzt werden können. Für einen wirtschaftlichen Einsatz ist insbesondere noch Forschung und Entwicklung in Hinsicht auf Langzeitstabilität, Kostenreduktion & Leistungsdichte, Wasserautarkie & Gesamtwirkungsgrad, Hybridisierung für Lastspitzen & Bremsenergierückgewinnung und die Prototypenentwicklung des DMFC-Energiesystems durchzuführen.

Tabelle 1: Kernaussagen für den DMFC-Antrieb

Technik	Anschaffungskosten	Betriebskosten
		
✓ System ist technisch in der Größe des 560 Ah-Batterietrags zu realisieren	✓ Es ist möglich, mit dem DMFC-System die Zielkosten zu erreichen	✓ Das DMFC-System ist im Vergleich zu Pb-Batterien günstiger

Im Rahmen der Kooperationsanbahnung konnten die wichtigen Kooperationspartner in der Wertschöpfungskette identifiziert und ein grober Zeitplan mit den jeweiligen Meilensteinen bis zum geplanten Serienanlauf 2012 definiert werden. Die Kernaufgaben der Partner Jungheinrich AG, Ritter Elektronik GmbH, Ebm-Papst Landshut GmbH und AKG Verwaltungsgesellschaft mbH, die sich zusammen mit dem Forschungszentrum Jülich zu einem Konsortium zusammengeschlossen haben, sind:

- Definition der Anforderungen und Prüfung der Energiesysteme
- Grundlagenforschung und Weiterentwicklung von MEA, Stack, Gesamtsystem inkl. Hybridisierung
- Entwicklung und Bau der Prototypen für Elektrik/Elektronik
- Entwicklung und Aufbau der Wärmetauscher bzw. Kondensatoren
- Entwicklung und Aufbau geeigneter Lüfter und Gebläse

Ziel der Kooperation ist die Entwicklung eines marktfähigen DMFC-Energiesystems für einen Horizontal-Kommissionierer. Hierzu soll das DMFC-Energiesystem kostenwettbewerbsfähig und funktional mindestens gleichwertig zur Batterie sein, und der sichere Umgang mit Methanol muss gewährleistet sein. Herausforderungen sind neben der Kostenreduktion insbesondere die Dauerhaltbarkeit über einen Zeitraum von mind. 5.000 Betriebsstunden.

2 DMFC-Energiesystem in der kW-Klasse für Horizontal-Kommissionierer

Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) geförderten Projektes sollen nun gemeinsam mit den Kooperationspartnern DMFC-Systeme realisiert werden und in einer Pilotanwendung als Antrieb in elektrisch betriebenen Horizontal-Kommissionierern zum Einsatz kommen.

2.1 Geplante Arbeiten

Um dieses Ziel zu erreichen, wurde ein gemeinsamer Entwicklungsplan mit zwei Programmphasen bis zur Serieneinführung des DMFC-Energiesystems bis 2011/2012 vom Konsortium definiert. In der ersten Forschungs- und Entwicklungsphase, die über einen Zeitraum von 2 Jahren erfolgt, liegen die Schwerpunkte in den Arbeiten zur DMFC-Technologie und Hybridisierung wie:

- Langzeitstabilität
- Kostenreduktion, Leistungsdichte
- Wasserautarkie
- Prototypenentwicklung

In der zweiten Phase liegt der Schwerpunkt in der Marktvorbereitung und der Demonstration in Feldversuchen. Die Arbeiten im Forschungszentrum Jülich konzentrieren sich in der ersten Phase auf Weiterentwicklung der Komponenten der Membran-Elektroden-Einheit (MEA), Alterungsuntersuchungen, Stackentwicklung, Systementwicklung, Energiespeichersysteme und die Gesamtauslegung.

2.1.1 Langzeitstabilität

Je nach Anwendungsbereich und Brennstoffzellentyp wird die Langzeitstabilität durch die eingesetzten Materialien und die Betriebsbedingungen beeinflusst. Über die Alterung von Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) gibt es im Vergleich zu der mit Wasserstoff betriebenen PEFC nur wenig Literatur. Im Wesentlichen lassen sich die bei DMFC-Membran-Elektroden-Einheiten beschriebenen Alterungseffekte folgendermaßen einteilen:

- Degradation von Ruthenium- und Platinpartikeln (Auflösung / Oxidbildung / Auswaschung / Agglomeration / Ostwaldreifung) [1] [2] [3]
- Degradation der Polymermembran (Erhöhung des Kristallisationsgrades, Degradation der Sulfongruppen) [3]
- Delamination der Elektroden (insbesondere der Anode) von der Membran [4] [5]

So zeigten die in 2005 und 2006 aufgebauten Systeme in der kW-Klasse (Abbildung 1) unter realen Betriebsbedingungen, dass die Leistungsverluste der MEA-Komponenten gegenüber dem Teststandsbetrieb in Einzelzellen unverhältnismäßig hoch waren (Abbildung 5). Gegenüber Einzelzellmessungen mit einem Leistungsverlust von ca. 30 % über einen Zeitraum von 5.000 h konnten in den realen Systemen nur Betriebszeiten von 500 h erzielt werden. Im Rahmen einer umfangreichen Schadensanalyse des gesamten DMFC-Stacks und der Charakterisierung einzelner Stack-Komponenten ergaben die Analysen der entnommenen MEA-Proben und der Anodenkreisflüssigkeit zwei wichtige Befunde:

- Ruthenium hatte sich in der DMFC-Anode aufgelöst
- In der Anodenflüssigkeit konnte ein Chloridgehalt von ca. 10^{-4} Mol/Liter nachgewiesen werden

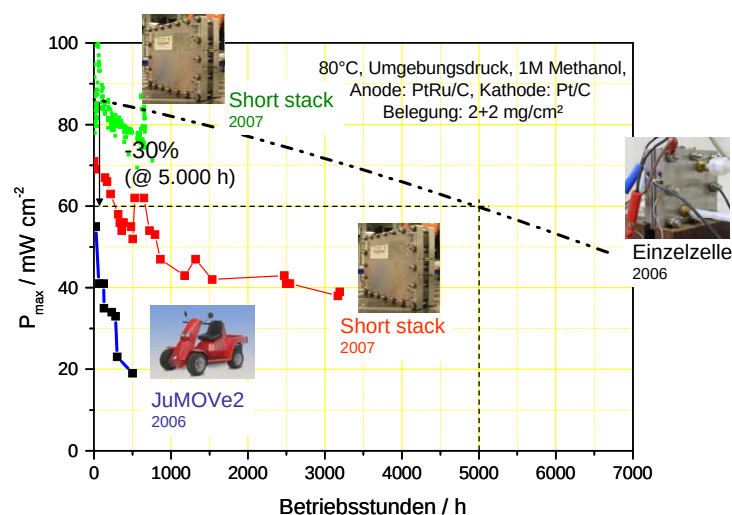


Abbildung 5: Langzeitstabilität unterschiedlicher Stacks und Einzelzellen

Aus der Literatur ist bekannt, dass Rutheniumkorrosion einer der Hauptursachen für die Alterung von DMFC-MEA's ist. Außerdem ist bekannt, dass Chloridionen als Komplexbildner die Korrosion von Ruthenium und Platin fördern. Zur Aufklärung dieser Korrosionsprozesse konnte in Zusammenarbeit mit der Zentralabteilung für Chemische Analysen des Forschungszentrum Jülich ein Aufschlussverfahren entwickelt werden, das die gleichzeitige quantitative Bestimmung von Platin und Ruthenium, die als Elektrokatalysatoren in den Anodenschichten zum Teil in schwerlösliche Fluorpolymere wie Nafion und Teflon eingebettet sind, mittels ICP-OES-Spektroskopie (Inductively Coupled Plasma with Optical Emission

Spectroscopy) erlaubt. Mit Hilfe dieses Analyseverfahrens in Kombination mit der elektrochemischen Charakterisierung der ausgebauten MEAs konnte nachgewiesen werden, dass insbesondere die Korrosion des Rutheniums auf der Anodenseite für die Leistungsverluste der MEAs verantwortlich ist. In Langzeituntersuchungen mit Einzelzellen konnte weiterhin experimentell nachgewiesen werden, dass die anodische Rutheniumauflösung durch Gegenwart von Chloridionen schon in geringen Konzentrationen (4 ppm) bei verhältnismäßig geringen anodischen Überspannungen verstärkt wird. Als mögliche Quelle der Chloridionen konnte expandierter Grafit, der als Konstruktionswerkstoff für Bipolarplatten und Verteilerstrukturen im Stack eingesetzt wird, identifiziert werden. Weiterhin haben die Betriebsparameter in einer DMFC einen großen Einfluss auf Leistung und Wirkungsgrad. Insbesondere die Methanolkonzentration beeinflusst die Überspannung an der Anode und somit auch die Rutheniumauflösung. So wurden in Einzelzellmessungen erste Grenzwerte für die Methanolkonzentration bei unterschiedlichen Temperaturen für eine Kennfeldregelung ermittelt, die noch einen sicheren Betrieb der MEAs im System erlauben.

So konnten die Leistungsverluste durch optimierte Membran-Elektroden-Einheiten sowie durch gereinigte und vorbehandelte Stackwerkstoffe verringert werden, wie die erzielten Ergebnisse mit Shortstacks in Abbildung 5 zeigen.

2.1.2 MEA- und Stackentwicklung

Neben den grundlegenden Untersuchungen zum Thema Langzeitstabilität und Alterung von Komponenten der Membran-Elektroden-Einheit liegt ein Schwerpunkt der Arbeiten darauf, die gewonnenen Erkenntnisse bei der Entwicklung neuer MEAs und Stacks zu berücksichtigen. So konnte beispielsweise in den letzten Jahren durch eine kontinuierliche Weiterentwicklung der Elektroden die spezifische elektrische Leistung der MEA deutlich erhöht werden, wie auch aus den Startwerten der max. Leistungsdichte in Abbildung 5 zu sehen ist.



Abbildung 6: Maschinelle Herstellung von Gasdiffusionselektroden (links) und Robotersystem zur Herstellung von MEAs und stanzttechnisch hergestellten Stackkomponenten (rechts)

Ein weiteres Arbeitsgebiet ist die Fertigungstechnik von MEAs und Stacks. So wurden die maschinellen Beschichtungsverfahren weiterentwickelt, die es erlauben reproduzierbar Gasdiffusionselektroden im großtechnischen Maßstab von Rolle zu Rolle herzustellen

(Beschichtung mit dem Deskcoater, Abbildung 6). Für die Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit werden in unserem Fall zwei Gasdiffusionselektroden mit der Membran unter Wärmeeinwirkung mit einer protonenleitenden Polymermembran verpresst. Dies geschieht über einen Heißpressprozess, der automatisch von einem Robotersystem (Abbildung 6) beschickt wird. Das Robotersystem ermöglicht eine besonders sichere Prozessführung und verringert den Ausschuss bei der Fertigung.

Für die Assemblierung von Stacks und die Herstellung von Stackkomponenten wird ebenfalls ein Robotersystem eingesetzt. Gerade beim Bau von Stacks mit vielen wiederkehrenden Elementen bieten solche voll automatisierten Systeme die Möglichkeit, den Fertigungsprozess zu beschleunigen und die Qualität zu verbessern. Bei dem in Abbildung 7 dargestellten Stack müssen beispielsweise mehr als 400 Elemente präzise gestapelt werden. Solch eine Assemblierung lässt sich zuverlässig bei einer wachsenden Nachfrage nach Brennstoffzellen nur mit Hilfe von Robotersystemen realisieren.

Die derzeit aufgebauten Stacks sind aus expandiertem Graphit aufgebaut. Der eingesetzte Werkstoff ist ein Dichtungswerkstoff, der üblicherweise in der chemischen Industrie verwendet und in großen Mengen hergestellt wird. Das Material lässt sich neben Wasserstrahl- und Laserstrahlschneiden auch kostengünstig in einem Stanzprozess bearbeiten. In Abbildung 7 sind Ausschnitte der Komponenten und das Stanzwerkzeug zu erkennen.



Abbildung 7: Stanztechnisch hergestellte Stackkomponenten (links) und DMFC-Stack (rechts)

Der Fokus der weiteren Arbeiten im Bereich DMFC-Stackentwicklung richtet sich auf die Erhöhung der Leistungsdichte, die Verbesserung des Wirkungsgrades und die Steigerung der Langzeitstabilität der Zellen. Diese Kenngrößen lassen sich durch Konstruktion, Werkstoffe und Betriebsbedingungen beeinflussen und haben einen großen Einfluss auf die Kosten von DMFC-Systemen, da sich mit steigender Leistungsdichte die Anzahl der Komponenten im Stack reduziert.

Ein Schlüssel zur Beschleunigung der Entwicklung lag und liegt neben der Optimierung der Fertigungstechnik im Ausbau der Charakterisierungstechniken. Der Schwerpunkt liegt hier in der Automatisierung von elektrochemischen Messungen. Durch die Automatisierung dieser Techniken gelang es, den Probendurchsatz zu vergrößern und die Reproduzierbarkeit und damit die Aussagekraft der Messergebnisse zu verbessern. Dies führt zu kürzeren

Entwicklungszyklen und zu einer Beschleunigung der Optimierung von Membran-Elektroden-Einheiten und Stacks.

Für den Einsatz in mobilen Brennstoffzellensystemen ist der Wasserhaushalt der Zellen ein wichtiger Punkt, der in Abschnitt 2.1.3 näher erläutert wird. Auch hier lässt sich durch unterschiedliche Beschichtungstechniken und Zellkonstruktionen eine weitere Verbesserung erreichen.

Weitere Arbeitsthemen sind die Verringerung des Materialeinsatzes, insbesondere die Reduzierung der Edelmetallkatalysatoren im Stack. Außerdem ist es erforderlich, die Fertigungstechnik weiter zu optimieren, um die Präzision der Komponenten zu verbessern.

2.1.3 Systementwicklung und Hybridisierung

Neben der Prototypenentwicklung von Energiesystemen für Horizontalkommissionierer liegen die Arbeitsschwerpunkte der Verfahrenstechnik in den Bereichen Wasserautarkie und Optimierung der Hybridisierung des DMFC-Stacks mit Energiespeichern. In Abbildung 8 ist das verfahrenstechnische und elektrische Gesamtsystem vereinfacht dargestellt. Dem DMFC-System werden von außen ausschließlich als Betriebsmedien Luft (Kathode) und Methanol (Anode) zugeführt. Das auf der Anode noch zusätzlich benötigte Betriebsmittel Wasser, welches gemeinsam mit dem Methanol im Kreislauf geführt wird, geht zum Teil durch die Anodenreaktion sowie durch Permeationsverluste durch die verwendete Nafion™-Membran verloren. Bedingt durch die Wasserproduktion an der Kathode ist aber bei einer Nettobilanzierung ein Wasserüberschuss im Gesamtsystem zu verzeichnen und so kann durch geeignete Maßnahmen ein wasserautarker Betrieb erreicht werden. Das aktuelle Systemkonzept sieht vor, die Wasserautarkie durch die Kondensation des feuchten Stackabgases und die gleichzeitige Rückführung des flüssigen Wassers auf die Anodenseite zu realisieren. Der dazu benötigte Kondensator nutzt als Kühlmedium Umgebungsluft.

Unter der Voraussetzung, dass das Reaktionswasser der Bruttoreaktion das System mit dem Abgasstrom verlässt, kann berechnet werden, auf welche Temperatur das Abgas im Kondensator herabgekühlt werden muss, um genau diesen Punkt der Wasserautarkie zu erreichen. Diese maximal zulässige Temperatur des Abgases nach dem Kondensator (Taupunkttemperatur) ist, wie Abbildung 8 zeigt, im Wesentlichen von dem Luftüberschuss (η_{Luft}) des Stackbetriebes und in geringerem Maße auch von den Lufteintrittsbedingungen (Feuchtegehalt) in den Stack abhängig. Die für die Wasserautarkie zu erreichende Systemaustrittstemperatur des Kathodenabgases ist ein wesentlicher Parameter für die Auslegung des Kondensators. Um einen kompakten und effizienten Kondensator aufbauen zu können, sollte die Temperaturdifferenz zwischen der oben genannten Kondensator-Austrittstemperatur und der Umgebungstemperatur (Kühlufteintrittstemperatur) möglichst groß (mindestens 10 K) sein. Bei einer für den Anwendungsfall "Lagerhilfsgeräte" angenommenen maximal möglichen Umgebungstemperatur von 40 °C ist aus Abbildung 8 ersichtlich, dass ein Luftüberschuss von max. 2,7 eingestellt werden darf. Ein höherer Luftüberschuss würde zu einer negativen Wasserbilanz für das Gesamtsystem führen.

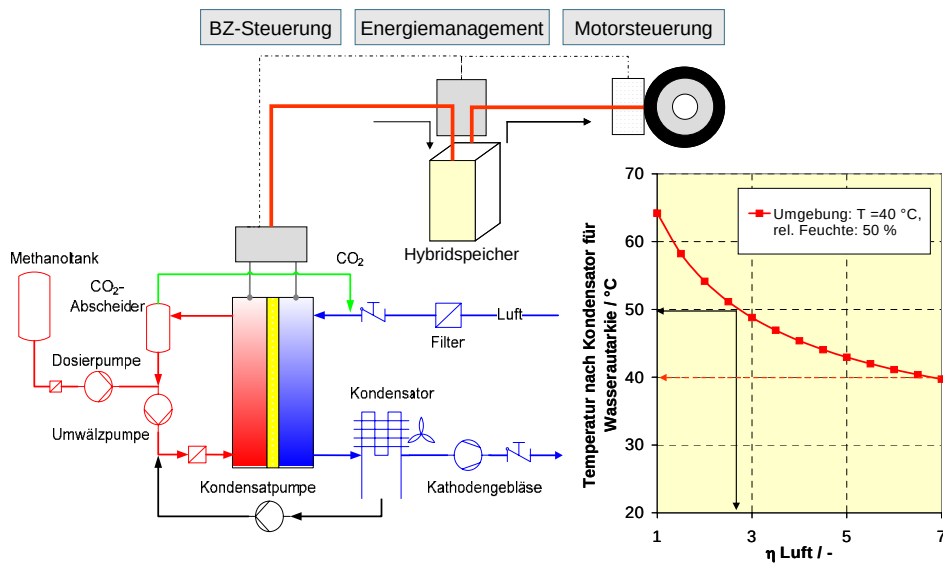


Abbildung 8: Verfahrenstechnischer und elektrischer Grundaufbau des DMFC-Hybridsystems mit erforderliche Systemaustrittstemperatur für Wasserautarkie

Um die in Abbildung 8 gezeigten Systemkomponenten, insbesondere den Stack und den Energiespeicher, optimal in punkto Leistung und Energieinhalt auslegen zu können, ist ein realistisches Lastprofil des Horizontalkommissionierers erforderlich. Ein typisches Lastprofil des Gerätes bei einem charakteristischen Kommissionierbetrieb ist in Abbildung 9 dargestellt. Deutlich erkennbar ist die schnelle Abfolge von Anfahr- und Bremsvorgängen gefolgt von kurzen Pausenzeiten, längere Konstantfahrten sind kaum zu verzeichnen. Das Anfahren des Kommissionierers resultiert in einem 4...5 kW-Peak. Beim generatorischen Bremsen wird kurzzeitig eine Leistung von etwa 4 kW in den Energiespeicher rückgespeist. Das Hybridisierungskonzept sieht die Kombination eines DMFC-Stacks mit einem Energiespeicher, zum Beispiel einem Akku, vor. Der Stack ist so auszulegen, dass dessen maximale Nettoleistung die Durchschnittsleistung des Fahrzyklus' bedienen kann. Der Energiespeicher ist insbesondere so auszulegen, dass er die elektrische Energie für die hohen Lastspitzen bereitstellen und schadlos bewältigen kann, zudem muss die Kapazität ausreichend hoch sein, um die Inbetriebnahmezeit des DMFC-Systems sowie längere Konstantfahrten zu überbrücken. Die Durchschnittsleistung eines Standardzyklus' (beschrieben in [6]) für den betrachteten Horizontal-Kommissionierer beträgt 760 W, so dass die benötigte Stackleistung unter Berücksichtigung der Peripheriegeräte etwa eine minimale Leistung von ca. 1300 W bereitstellen muss.

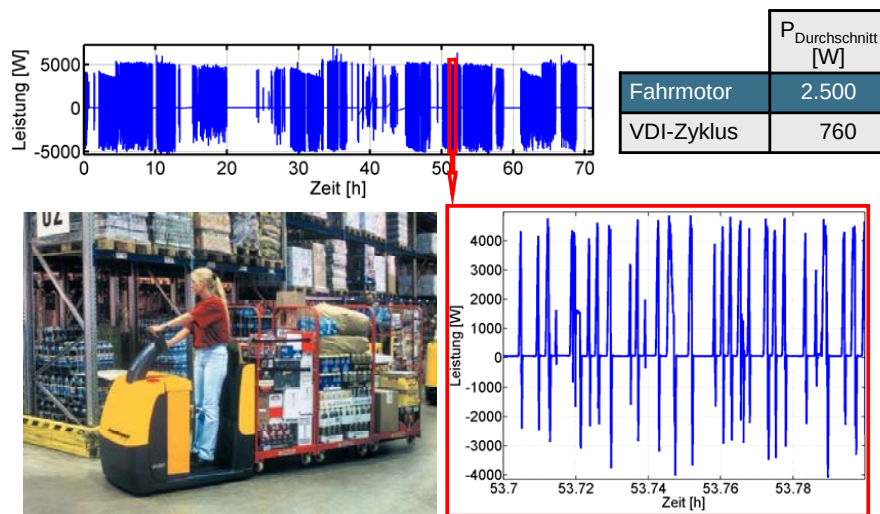


Abbildung 9: Typisches Lastprofil eines Horizontalkommissionierers

3 Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund, dass der Einsatz von Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) für kleine, mobile Anwendungen z. B. im Bereich *Material Handling* als Ersatz für Bleibatterien kurz- bis mittelfristig interessant erscheint, hat das IEF-3 auf deren Erforschung und Entwicklung einen deutlichen Schwerpunkt gesetzt. Die Arbeiten reichen von der Untersuchung der elektrochemischen Reaktionen an optimierten Elektrodenstrukturen, der Charakterisierung von neuen Membranen, der Optimierung von Zellkomponenten wie der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) oder Verteilerstruktur und deren Herstellungsmethoden, der Charakterisierung von MEAs bis zur Stack- und Systementwicklung.

Eine Marktstudie ergab, dass der Einsatz eines DMFC Systems in der kW-Klasse die besten Chancen auf eine kommerzielle Realisierung in der Applikation eines Horizontal-Kommissionierers hat. Im Rahmen eines F&E-Projektes sollen Brennstoffzellen-Energiesysteme auf der Basis von Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) für Horizontal-Kommissionierer entwickelt und erprobt werden. Voraussetzung für den Markteintritt solcher Systeme ist nicht nur eine hohe Leistungsdichte und Langzeitstabilität, sondern auch ein zu bestehenden Techniken vergleichbares Kostenniveau. Für einen wirtschaftlichen Einsatz ist insbesondere noch F&E in Hinsicht auf Dauerhaltbarkeit des Stacks sowie die Steuerungsstrategie und die Hybridisierung des DMFC-Energiesystems durchzuführen. Die größten Herausforderungen für die Prototypenentwicklung sind Langzeitstabilität, Wasserautarkie und Hybridisierung.

Auf dem Weg zur Entwicklung seriennaher DMFC-Systeme wurde 2007 ein Flurförderfahrzeug (Horizontalkommissionierer) im Rahmen einer Konzeptstudie mit einem DMFC-System aufgebaut und getestet (Abbildung 10). Es wurde gezeigt, dass die im Scooter JuMOVE2 (Abbildung 1) entwickelte Technologie auf den Kommissionierer

übertragbar ist und dass durch ein optimiertes System-Packaging das komplette DMFC-System in den vorgegebenen Bauraum des Batterietroges integriert werden konnte. Um den extremen Leistungsanforderungen mit bis zu 5 kW Peakleistung aus dem Kommissionierbetriebszyklus für Anfahren und Bremsen gerecht zu werden, wurden für die Hybridisierung des 1,6 kW DMFC-Stacks hochstromfähige Bleiakkumulatoren integriert.



Abbildung 10: Konzeptstudie einer Direktmethanol-Brennstoffzelle in einem Flurförderfahrzeug
(Horizontal-Kommissionierer der Firma Jungheinrich mit DMFC-Energiesystem V3.1, Forschungszentrum Jülich)

Die Entwicklung wird im Rahmen eines Verbundvorhabens durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) finanziert (Förderkennzeichen 0327769A und 0327769B).

4 Literaturangaben

- [1] S.D. Knights, K.M. Colbow, J. St-Pierre, D.P. Wilkinson, J. Power Sources 127, **2004**, 127–134
- [2] P. Piela, C. Eickes, E. Brosha, F. Garzon and P. Zelenay, J. Electrochem.Soc. 151, **2004**, A2053-A2059
- [3] C.X. Cheng, C. Peng, M. You, L. Liu, Y. Zhang and Q. Fan, Electrochim. Acta 51, **2006**, 4620–4625
- [4] Y. S. Kim and B. Pivovar, ECS Trans. 1-8, **2006**, 457
- [5] R. Jiang, C. Rong and D. Chu, J. Electrochem.Soc. 154, **2007**, B13-B19
- [6] VDI Richtlinie VDI 2198, Typenblätter für Flurförderzeuge, **2002-8**

Demonstrationsprojekt EuWaK - Erdgas und Wasserstoff aus Kläranlagen

Daniel Rossol, Udo Peters

Emscherogenossenschaft, Essen

Kurzfassung

Vor dem Hintergrund der Klimaproblematik und der Ressourcenverknappung sind Erdgas und Wasserstoff wichtige Bausteine einer künftigen nachhaltigen Mobilität. Für die Produktion und Bereitstellung von Wasserstoff als ein potentieller Sekundärenergieträger der Zukunft bieten Kläranlagen viel versprechende Rahmenbedingungen. In einem Pilotprojekt wurde auf der Kläranlage Bottrop eine großtechnische Anlage zur Herstellung von hochreinem Wasserstoff aus Klärschlamm und anderer Biomasse - sowie Bioerdgas als Zwischenprodukt für die Betankung von Erdgasfahrzeugen - erstellt. Die Erfahrungen aus der Planungs-, der Genehmigungs-, der Bau- und der Inbetriebnahmephase zeigen die grundsätzliche Verfügbarkeit entsprechender technologischer Komponenten, die Genehmigungsfähigkeit der Anlage und die Realisierbarkeit einer entsprechenden Verfahrenstechnik.

1 Einleitung

In den nächsten Jahrzehnten unterliegt die Bereitstellung von Energie für die Menschheit einem fundamentalen Wandel. Die fossilen Energiequellen sind endlich. Ihre unregelmäßige Nutzung trägt durch CO₂-Emissionen maßgeblich zum Treibhauseffekt bei und droht damit die Umwelt aus dem Gleichgewicht zu bringen. Eine stetig wachsende Weltbevölkerung strebt nach mehr Wohlstand und mehr Mobilität. Damit geht ein steigender Energiebedarf einher. Es sind daher neue Konzepte erforderlich um eine nachhaltige Energieversorgung gewährleisten zu können.

Wasserstoff spielt bei der Diskussion über nachhaltige Energiekonzepte eine wesentliche Rolle, gerade als Kraftstoff im mobilen Bereich. Eine erfolgreiche Einführung von Wasserstoff als Kraftstoff setzt aber voraus, dass die Erzeugung auf regenerativen Quellen basiert. Dies ist bei den heute hauptsächlich eingesetzten industriellen Verfahren, z.B. der Dampfreformierung von Erdgas, nicht der Fall. Weiterhin muss die erforderliche Infrastruktur für den Wasserstoff wie Leitungsnetze und Tankstellen erst noch aufgebaut werden. Die Wasserwirtschaft bietet wesentliche Potenziale zur Einführung einer derartigen nachhaltigen, wasserstoffbasierten Energie-Infrastruktur.

Für Kläranlagenbetreiber wie die Emscherogenossenschaft eröffnen sich durch die Wasserstofftechnologie neue technische und wirtschaftliche Chancen. Die Emscherogenossenschaft ist ein Wasserwirtschaftsunternehmen für das Einzugsgebiet der Emscher und ihrer Nebenflüsse (Abbildung 1). Zusammen mit dem Lippeverband, mit dem eine Verwaltungsgemeinschaft besteht, ist die Emscherogenossenschaft der größte Abwasserentsorger in Deutschland. Innerhalb ihres Gebietes nimmt sie im Wesentlichen folgende Aufgaben wahr: Regelung des Wasserabflusses, Hochwasserschutz, Abwasserreinigung, Unterhaltung von

Gewässern und Kanälen, naturnahe Umgestaltung ausgebauter Wasserläufe und dem damit einhergehenden Bau unterirdischer Abwasserkanäle sowie Regelung des Grundwasserstandes.

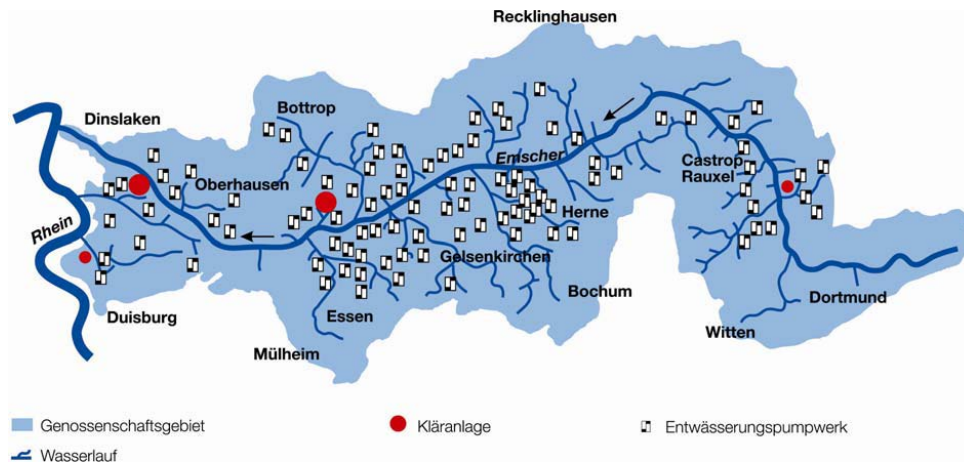


Abbildung 1: Einzugsgebiet der Emschergenossenschaft

2 Kläranlagen und Wasserstoff

Kläranlagen eignen sich als erste Bausteine für ein Wasserstoff-Tankstellennetz, denn sie bilden ein flächendeckendes Netz und liegen verkehrsgünstig in der Nähe von Siedlungen. Darüber hinaus ist die notwendige Infrastruktur bereits vorhanden, beispielsweise Versorgungsanbindungen für Strom, Gas und Wasser [1]. Hinsichtlich Betriebssicherheit, Prozesssteuerung und -überwachung weisen Kläranlagen ein hohes Niveau auf, und das Personal ist im Umgang mit Gasen und Gefahrstoffen ausgebildet. Zudem verfügen Kläranlagen mit dem Faulgas aus der anaeroben Klärschlammstabilisierung über eine regenerative Quelle für die Erzeugung von Bioerdgas und Wasserstoff. Mit Hilfe von Kläranlagen als Tankstellenstandorte könnte somit die Einführung des Wasserstoffs als Kraftstoff vorangetrieben werden, ohne dass bereits ein ausgebautes Pipelinenetz vorhanden sein muss.

Das Faulgas wird heute auf den Kläranlagen zur Strom- und Wärmeerzeugung in Blockheizkraftwerken genutzt, um den Fremdbezug an Energie zu senken. Wenn ein Teil des Faulgases für die weitergehende Aufbereitung zu Erdgas und Wasserstoff abgezweigt wird, muss die Lücke in der Eigenenergieversorgung geschlossen werden. Beispielsweise kann die Faulgasmenge durch Co-Vergärung erhöht werden. Die Co-Vergärung leistet daher einen wichtigen Beitrag zur Eigenenergieversorgung der Kläranlagen und ist eine sinnvolle Ergänzung für innovative Faulgasnutzungskonzepte.

3 Aufbereitung von Faulgas zu Erdgas und Wasserstoff

Wasserstoff kann auf verschiedenen Wegen aus Faulgas hergestellt werden: zum einen über den Zwischenschritt der Aufbereitung zu Bioerdgas, zum anderen über eine Direktreformierung.

Bei der Wasserstoffherstellung über den Zwischenschritt der Methananreicherung kann Bioerdgas ausgeschleust und als Kraftstoff verwendet werden. In Tabelle 1 sind unterschiedliche Verfahren für die Aufbereitung auf Erdgasqualität aufgeführt. Druckwechseladsorption und Gaswäsche sind heute die am häufigsten eingesetzten und großtechnisch erprobten Verfahren.

Tabelle 1: Verfahren zur Methananreicherung (nach [2], ergänzt und erweitert)

Prinzip	Verfahren	Trenneffekt	Verbreitung
Adsorption	Druckwechseladsorption	Adsorption von CO ₂ unter Druck an einem Kohlenstoffmolekularsieb	Großtechnisch erprobt
Absorption	Physikalische Absorption: Druckwasserwäsche oder Wäsche mit Polyethylenglykol-Lösung (Selexol)	Lösung von CO ₂ bei erhöhtem Druck	Großtechnisch erprobt
	Chemische Absorption: Monoethanolamin (MEA)-Wäsche	Chemische Reaktion von CO ₂ mit MEA	
Membrantrennung	Polymermembrangastrennung	Höhere Durchlässigkeit der Membran für CO ₂ als für CH ₄	Bisher vor allem Anwendung zur Schwachgas-aufbereitung (Deponiegas)
Kühlung	Tieftemperaturtrennung (Kryo-Verfahren)	Phasentrennung von flüssigem CO ₂ und gasförmigem CH ₄	Bisher keine großtechnische Erprobung

Neben der Gewinnung aus Bioerdgas kann Wasserstoff auch über eine direkte Reformierung aus Faulgas gewonnen werden. Dabei wird das Faulgas ohne Zwischenschritt bei 900 °C mit Hilfe von Wasserdampf an einem Katalysator umgesetzt und das Produktgas einem anschließenden Reinigungsschritt unterzogen, um unerwünschte Gase wie Kohlendioxid und Kohlenmonoxid abzutrennen. Die Direktreformierung von Faulgas und Biogas wird in Pilotanlagen erprobt, großtechnische Anlagen sind bisher noch nicht in Betrieb.

Bei der Herstellung von Erdgas und Wasserstoff aus Faulgas muss der Qualität der Produktgase ein besonderes Augenmerk gelten. Die chemische Zusammensetzung des Faulgases unterliegt je nach Zusammensetzung des Klärschlammes Schwankungen. Darüber hinaus sind Spurenstoffe (z.B. Schwefelwasserstoff, Ammoniak, organische Siliziumverbindungen) enthalten, die im Zuge der Aufbereitung zu entfernen sind. Trotz dieser

Besonderheiten des Faulgases muss eine gleich bleibend hohe Qualität der Produkte gewährleistet sein. Das erforderliche Qualitätsniveau des Wasserstoffs ist von der Nutzung abhängig (Verbrennungsmotor, Brennstoffzelle) - vor allem Brennstoffzellen stellen sehr hohe Anforderungen an die Reinheit des Wasserstoffs.

4 Pilotprojekt EuWaK - Erdgas und Wasserstoff aus Kläranlagen

Der Gedanke, Kläranlagen als Tankstellenstandorte zu nutzen, ist nicht neu. Die Auswirkungen des 2. Weltkrieges führten zur Verknappung flüssiger Kraftstoffe. Ersatzlösung war unter anderem auch Faulgas, das gereinigt und von unerwünschten Begleitstoffen befreit als Kraftstoff für Fahrzeuge genutzt wurde. So errichtete die Emschergenossenschaft im Jahre 1948 auf ihrer Kläranlage Essen-Frohnhausen eine Gastankstelle, um ihre Betriebsfahrzeuge und die Fahrzeuge von Kunden mit aufbereitetem Faulgas zu betanken (Abbildung 2). Auch andere Kläranlagenbetreiber bauten Faulgastankstellen. 1953 waren in der damaligen Bundesrepublik insgesamt 17 Tankstellen für Faulgas in Betrieb. Erst als die Versorgung mit Benzin und Diesel wieder gesichert war, wurde der Betrieb der Gastankstellen nach und nach wieder eingestellt.

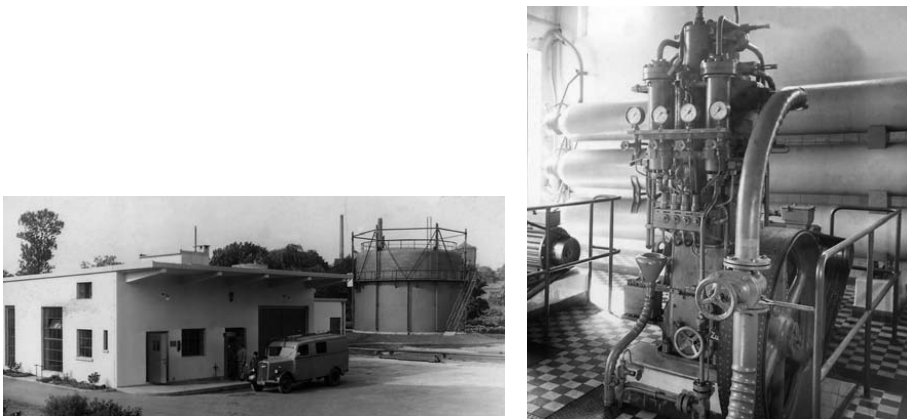


Abbildung 2: Gastankstelle der Emschergenossenschaft

Die Emschergenossenschaft als einer der größten Kläranlagenbetreiber in Deutschland hat frühzeitig entschieden, die beschriebenen neuen Möglichkeiten zur Bioerdgas- und Wasserstofferzeugung in einem Demonstrationsvorhaben auf der Kläranlage Bottrop umzusetzen und weiterzuentwickeln. Im Rahmen des Pilotprojekts EuWaK (Erdgas und Wasserstoff aus Kläranlagen) wird die Aufbereitung von Faulgas zu Bioerdgas und zu Wasserstoff im großtechnischen Maßstab erprobt. Das Projekt wird vom Land Nordrhein-Westfalen und der Europäischen Union finanziell gefördert. Projektpartner der Emschergenossenschaft bei der Projektentwicklung und Projektrealisierung sind die Stadt Bottrop, das Forschungsinstitut für Wasser- und Abfallwirtschaft an der RWTH Aachen (FiW), das Ingenieurbüro Redlich und Partner GmbH (IBR) und die Tuttahs & Meyer Ingenieurgesellschaft für Wasser-, Abwasser- und Abfallwirtschaft mbh (T&M).

Standort für die Faulgasaufbereitung ist die Kläranlage Bottrop, die mit einer Kapazität von 1,3 Millionen Einwohnerwerten einen Schwerpunkt der Abwasserreinigung im Einzugsgebiet der Emscher darstellt. Auf der Kläranlage Bottrop werden in vier Faulbehältern, die insgesamt ein Volumen von 60.000 m³ haben, pro Stunde etwa 1.400 m³ Faulgas erzeugt, welches in Blockheizkraftwerken zur Strom- und Wärmeerzeugung genutzt wird. Dies stellt an sich schon eine sinnvolle und nachhaltige Energienutzung dar. Durch die weitergehende Aufbereitung des Faulgases zu Bioerdgas und zu Wasserstoff eröffnen sich aber völlig neue und flexiblere Nutzungsmöglichkeiten, beispielsweise in stationären Brennstoffzellen oder als Kraftstoff für Fahrzeuge.



Abbildung 3: Faulbehälter der Kläranlage Bottrop

Im Pilotprojekt der Emschergenossenschaft wird ein Teilstrom des anfallenden Faulgases der Kläranlage Bottrop abgezweigt und zunächst mittels Druckwechseladsorption zu einem Gas mit Erdgasqualität aufbereitet. Das Produktgas hat einen Methangehalt von ca. 96 %. Dieses Gas wird an einer Gastankstelle als Kraftstoff für Betriebsfahrzeuge der Emschergenossenschaft abgegeben.

In einem weiteren Aufbereitungsschritt wird das „Erdgas“ in einem Dampfreformer bei einer Temperatur von 900 °C an einem Katalysator unter Zugabe von Wasserdampf zu Wasserstoff umgesetzt. Die Kapazität der Aufbereitungsanlage liegt bei einer Wasserstoffmenge von maximal 100 m³/h. Über eine Rohrleitung gelangt der Wasserstoff zu einem Blockheizkraftwerk am nahe gelegenen Schulzentrum der Stadt Bottrop, wird dort in Strom und Wärme umgewandelt und in die Gebäude eingespeist.

Aus Gründen der flexibleren Verfügbarkeit und höheren Robustheit gegenüber schwankenden Wasserstoffqualitäten in der Entwicklungsphase wird im Projekt ein Wasserstoff-Verbrennungsmotor mit einer elektrischen Leistung von 65 kW eingesetzt. Nach Optimierungen und nach erfolgreichem Abschluss des Pilotprojekts kann anstelle des Verbrennungsmotors der Einsatz von Brennstoffzellen in Betracht gezogen werden.

Somit wird mit diesem Projekt erstmalig die gesamte Wasserstoff-Infrastruktur vom regenerativen Ausgangsstoff Faulgas über Produktion und Transport bis hin zum Endverbraucher

abgebildet und erprobt (Abbildung 4). In die Konzeption mit einbezogen wird auch die Erdgastechnologie. Infrastruktur und Technologie von Erdgas und Wasserstoff weisen viele Parallelen auf, daher dient Erdgas als Brückentechnologie für den Wasserstoff.

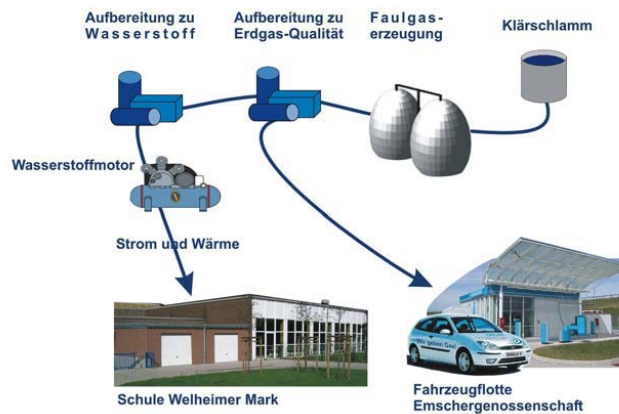


Abbildung 4: Konzeption des Pilotprojekts EuWaK

Die Bautätigkeiten für die Gesamtanlage wurden im Mai 2007 begonnen und innerhalb von ca. sieben Monaten abgeschlossen. Insbesondere die Verlegung der Wasserstoffleitung (DN 100 PN 16) war relativ aufwändig, da die Trasse der Leitung mehrere Versorgungsleitungen kreuzt.

Die Container der Gasaufbereitung wurden bereits im Werk vormontiert und der Werkabnahme unterzogen. Nach der Aufstellung auf der Kläranlage erfolgte die endgültige Montage sowie die Anbindung an das Faulgassystem. Die Anschlussarbeiten an die Faulgasleitungen wurden bei laufendem Betrieb durchgeführt.

Das BHKW wurde ebenfalls bereits im Werk in einem Container installiert, um eine flexible Aufstellung zu ermöglichen. Nach erfolgreichem Leistungstest im Werk erfolgte die Aufstellung auf dem Schulgelände und die Anbindung an die Strom- und Wärmeversorgung der Schule und des Schwimmbades.

Nach Beendigung der Bautätigkeiten begann Ende des Jahres 2007 die Phase der Inbetriebnahme.

Da die einzelnen Betriebseinheiten von unterschiedlichen Herstellern geliefert wurden, stellten die Schnittstellen der Betriebseinheiten und der übergeordneten Steuerungssoftware eine besondere Herausforderung dar. Um einen reibungslosen Betrieb der Gesamtanlage zu gewährleisten, müssen die einzelnen Einheiten miteinander kommunizieren und Daten austauschen. Dazu mussten die Lieferanten sehr eng zusammen arbeiten und sich gegenseitig austauschen.

Nach Abschluss der Inbetriebnahmephase wird die Anlage noch im Jahr 2008 in den Regelbetrieb übergehen. Im Rahmen dieses Regelbetriebes soll eine Anlagenoptimierung erfolgen mit dem Ziel, eine gleich bleibend hohe Qualität der Produkte zu gewährleisten, das Zusammenwirken der Einzelkomponenten zu verbessern und betriebliche Stillstandszeiten

zu minimieren. Vorgesehen ist, die installierte Aufbereitungs- und Reformierungstechnik dauerhaft zu betreiben und evtl. mittelfristig auszubauen. Gleichzeitiges Ziel der Betriebs- und Optimierungsphase ist die Schaffung einer Datenbasis, die zur Abschätzung der Übertragbarkeit auf weitere Anlagen und Anwendungsbereiche genutzt werden kann.

5 Literaturangaben

- [1] Schröder, M. (2002): Produktionsunternehmen Kläranlage - Baustein der zukünftigen Infrastruktur zur Energie- und Wasserversorgung. KA - Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall 49, Nr. 10, S. 1380 - 1387
- [2] Schulz et al. (2003): Untersuchung zur Aufbereitung von Biogas zur Erweiterung der Nutzungsmöglichkeiten. Gutachten für das Bremer Energieinstitut

Gasseparations-Membranen mit nanostrukturierten Funktionsschichten für die CO₂-Abtrennung bei *Post-combustion Capture* und die H₂/CO₂-Trennung bei *Pre-combustion* Kohlekraftwerken

**Tim van Gestel^a, Wilhelm A. Meulenberga, Martin Bram^a, Ernst Riensche^b,
Ludger Blum^b, Thomas Grube^b, Reinhard Menzer^b**

^aInstitut für Energieforschung – Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1)

^bInstitut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3)

Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich

Kurzfassung

Nach einer kurzen Darstellung eines IGCC-Kraftwerkes mit CO₂-Abtrennung beschreibt dieser Beitrag die Arbeiten zur Entwicklung gradierter poröser Membranstrukturen für die H₂/CO₂-Trennung im Forschungszentrum Jülich. Membranen mit drei unterschiedlichen 8Y₂O₃-ZrO₂ Schichten werden mittels einfacher Beschichtungsverfahren hergestellt (Suspensions- und Sol-Beschichtung). Die einzelnen Schichten haben vergleichbare Porengrößen wie sie in heutigen Gastrennmembranen verwendet werden (makroporöse, mesoporöse und mikroporöse Schichten mit Porengröße ~ 100 nm, 6 nm und 1 nm) und sind aus einem chemisch und thermisch stabilen Material hergestellt.

1 Einleitung

Einen signifikanten Beitrag zur Reduzierung der CO₂-Emissionen kann die langfristige Speicherung von Kohlendioxid leisten, das bei der Verbrennung von Kohle in Kraftwerksprozessen entsteht (*Carbon Capture and Storage* – CCS). In Betracht kommt auch die Technik der Kohlevergasung, bei der die Kohle zunächst in ein Brenngas (H₂ und CO) verwandelt wird (*Integrated Gasification Combined Cycle* – IGCC).

Nachdem die zwischen 1994 und 1997 in Betrieb genommenen 4 Demoanlagen keine ökonomischen oder umweltbezogenen Vorteile nachweisen konnten, hat sich die Situation mit der Einführung des Emissionszertifikatehandels im Jahre 2005 grundlegend geändert: zum einen kann eine CO₂-Abtrennung bei den originären IGCC-Eigenschaften (hoher Druck, geringe Volumenströme, hohe relevante Gaskonzentrationen nach CO-Shift) unter den denkbar günstigsten Bedingungen erfolgen und zum anderen kann (optional) Wasserstoff als Kohleprodukt CO₂-frei erzeugt werden, wenn man (teilweise) auf eine Verstromung verzichtet. Diese Vorteile haben weltweit zu neuen Kohlevergasungsprojekten geführt [1].

Neben dem Einsatz konventioneller physikalischer CO₂-Wäschen kommt auch eine Anwendung von H₂-Membranen in Betracht, wobei konzentriertes „reines CO₂“ auf der Retentatseite verbleibt. Dieses steht bereits unter Druck und kann unmittelbar weiter komprimiert und dadurch verflüssigt werden. Der Wasserstoff dagegen hat bei der Permeation an Druck verloren und muss (unter Energieaufwand!) rekomprimiert werden, es sei denn geeignete Druck-Spülgase sind im IGCC vorhanden und können direkt der Permeatseite der Membran zugeführt werden (bzw. werden hierfür konditioniert) [2], [3].

Dieser Beitrag beschreibt neben den orientierenden verfahrenstechnischen Analysen, die dazu im IEF-3 des Forschungszentrums Jülich durchgeführt werden, insbesondere die Arbeiten des IEF-1 zur Entwicklung gradierter poröser Membranstrukturen für die H_2/CO_2 -Trennung. Eine Parallelentwicklung erfolgt für den Membraneinsatz bei der CO_2/N_2 -Abtrennung aus Rauchgasen (Test unter realen Kraftwerksbedingungen geplant). Die Herausforderungen sind die Realisierung stabiler mechanischer Übergangsstrukturen von makroporösen Substraten auf schließlich nanoporöse TiO_2/ZrO_2 -Funktionsschichten mittels geeigneter Zwischenschichten sowie die Erzielung hoher H_2 - bzw. CO_2 -Permeabilitäten (durchgängige Porosität der Nanostrukturen, keine Porenblockade durch Dampfmoleküle, sehr dünne *Top-layer*-Schicht) bei gleichzeitig ausreichender Selektivität H_2 gegen CO_2 bzw. CO_2 gegen N_2 . Die dazu erforderlichen gleichförmigen Nanoporen ergeben sich aus engen Verteilungen der Partikel- und Nanopartikelgrößen. Diese wiederum werden erzielt mit den „Nanostruktur-Baukasten-Tools“: variable Herstellungsrouten (u.a. Sol-Gel) und variable TiO_2/ZrO_2 -Mischungsverhältnisse.

Poröse Membranen finden für zahlreiche Selektionsaufgaben in der Flüssigkeits- und Gastrennung Anwendung. Allgemein kann eine poröse Trennmembran als ein keramisches Multischichtmaterial betrachtet werden. Die einzelnen Schichten besitzen eine abnehmende Partikelgröße und Porengröße. Eine mikroporöse Membran weist im Standardfall drei unterschiedliche Materialtypen auf (siehe Abbildung 1).

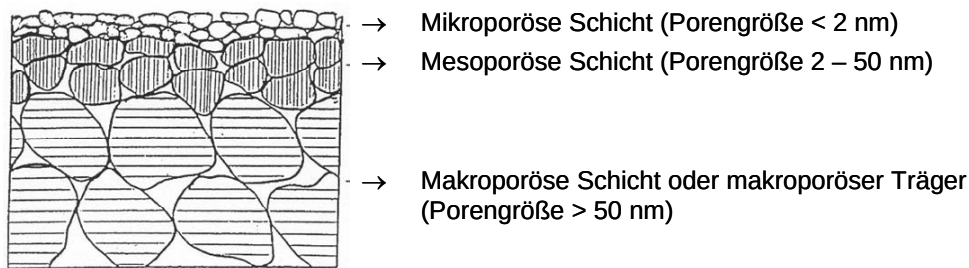


Abbildung 1: Aufbau einer gradierten mikroporösen Membran

Zur Trennung von kleinen Molekülen aus Lösungsmitteln ist eine Porengröße von 1 bis 2 nm erforderlich (Nanofiltration, z.B. Trennung von Farbstoffen aus Abfallströmen). Für die Trennung von kommerziell relevanten Gasen (z.B. CO_2 , CH_4 , H_2 , N_2 , O_2) ist eine Porengröße kleiner als 1 nm notwendig. Die Schichten dürfen selbstverständlich keine größeren Poren oder Defekte besitzen.

Die makroporösen Schichten einer keramischen Membran werden normalerweise mittels einer Suspensionsbeschichtung abgesetzt. Für die feineren mesoporösen und mikroporösen Schichten wird normalerweise eine Solbeschichtung angewendet. Gebräuchliche Werkstoffe für mikroporöse Membranen mit einer Porengröße von 1 nm und kleiner sind Al_2O_3 und SiO_2 . Diese Materialien können relativ einfach als defektfreie Membranschichten abgesetzt werden, aber heute wird mehr und mehr nach neuen Werkstoffen gesucht, weil die chemische und thermische Stabilität von kommerziell verfügbaren Membranen unzureichend ist. Für Nanofiltration sind heute auch mikroporöse TiO_2 Membranen mit einer Porengröße von ungefähr 1 nm und einer deutlich höheren chemischen Stabilität kommerziell verfügbar [4,5].

Um eine chemisch und (hydro)thermisch stabile Membran mit einer Porengröße kleiner als 1 nm zu bekommen, werden im IEF-1 Membranmaterialien auf Basis von ZrO_2 untersucht.

2 Konzepte von Kohlekraftwerken mit CO_2 -Abtrennung mittels Membranen

Zur Abtrennung von CO_2 aus Kohlekraftwerken existieren 3 Entwicklungslinien. Bei diesen müssen 3 unterschiedliche Gastrennungen vorgenommen werden:

- *Post-combustion capture*: CO_2 wird hier aus dem Rauchgas abgetrennt.
- Oxyfuel-Prozess: Hier wird O_2 aus der Luft abgetrennt und die Kohle damit verbrannt. Dabei entsteht im Wesentlichen reines CO_2 .
- *Pre-combustion-capture*: Hier erfolgt zunächst die Kohlevergasung. Danach wird CO in der Shift-Reaktion mit Dampf in CO_2 und Wasserstoff umgesetzt. Anschließend werden CO_2 und H_2 voneinander getrennt.

Die verschiedenen konventionellen Gastrennmethode führen zu hohen Wirkungsgradverlusten. Es besteht aber durchaus die Hoffnung, dass

- Membranen entwickelt werden können, mit denen diese 3 Gastrennungen effizient durchgeführt werden können und
- die entsprechenden Membrankraftwerke geringe Wirkungsgradverluste aufweisen.

An diesen beiden Aufgaben wird im Forschungszentrum Jülich gearbeitet.

Kinetische Moleküldurchmesser

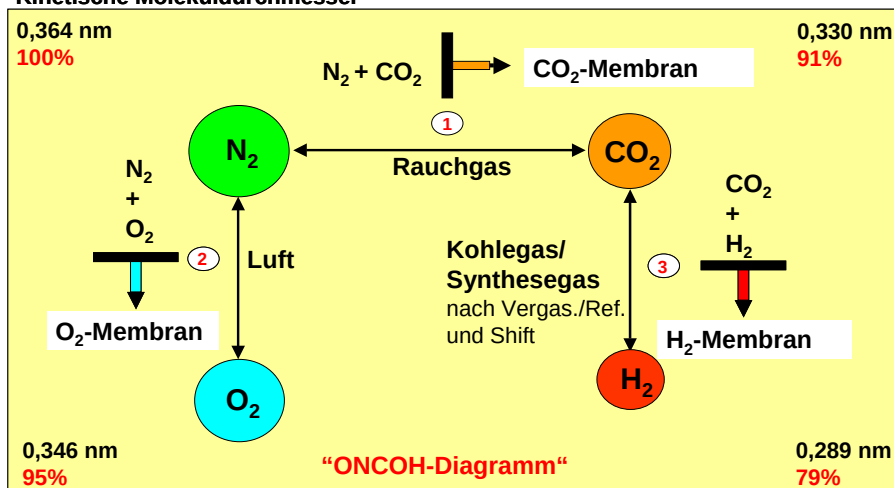


Abbildung 2: Trennaufgaben der Membranen in Membrankraftwerken

Es gibt unterschiedliche Membrantypen. Bei der Entwicklung nanoporöser Membranen soll der Molekularsiebeffekt ausgenutzt werden (siehe Abbildung 2):

- CO_2 ist etwas kleiner als N_2 und wird bevorzugter durch die Poren permeieren als N_2
- Die Durchmesser von O_2 und N_2 sind allerdings so ähnlich, dass eine Trennung mit porösen Membranen aussichtslos erscheint. Hier geht man über zu sogenannten ionisch-elektronischen dichten Mischleitern.

- H_2 ist etwas kleiner als CO_2 und wird bevorzugter durch die Poren permeieren als CO_2

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen ein IGCC-Kraftwerk mit CO_2 -Abtrennung. Die Kohle wird vergast und nach einer CO-Shift sind praktisch nur noch CO_2 und H_2 vorhanden. Eine poröse Membran kann nun den Wasserstoff abtrennen. Das CO_2 bleibt als Retentat übrig und kann weiter komprimiert werden. Schließlich wird es unterirdisch gespeichert.

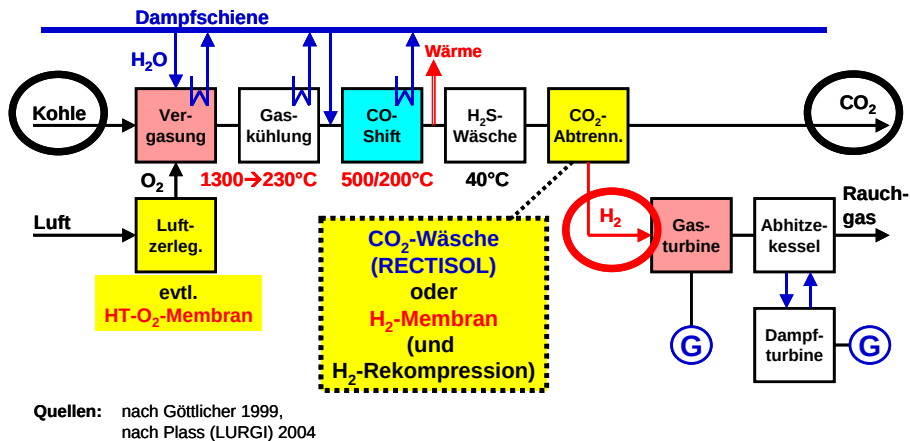


Abbildung 3: IGCC-Kraftwerk mit CO-Shift und CO_2 -Abtrennung (Vergasungsdruck z. Bsp. 25 bar, Variante Rohgas-CO-Shift)

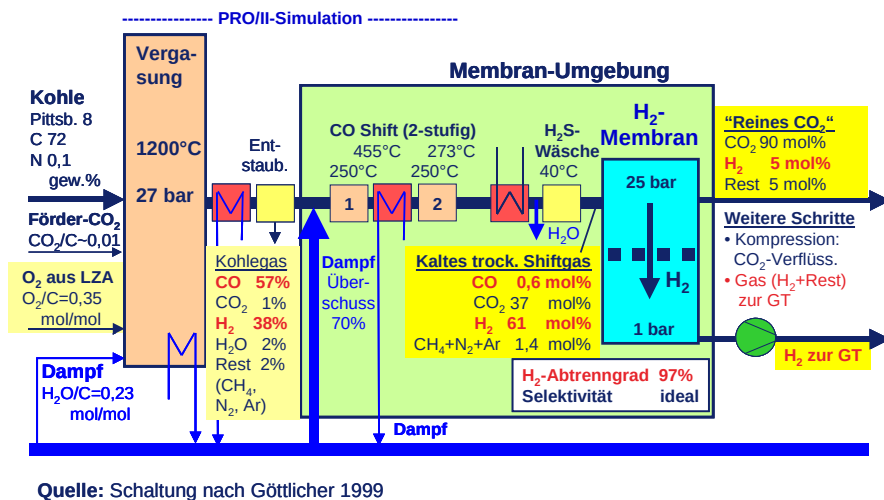


Abbildung 4: IGCC-Kraftwerk mit H_2 -Membran (hoher H_2 -Abtrenngrad zur Vermeidung einer Retentat-Nachverbrennung mit O_2)

Der Wasserstoff kann nun verstromt werden in einem GUD-Prozess mit Gasturbine und Dampfturbine. Der Wasserstoff kann aber auch anders genutzt oder weitergeleitet werden, d.h. es wird der Weg eröffnet, Wasserstoff aus Kohle herzustellen und dieses gleichzeitig auch CO_2 -frei zu tun.

Abbildung 5 zeigt die Situation an der H₂-Membran. Die Feedseite hat einen hohen Druck von z. Bsp. 25 bar. Dies ist ein großer Vorteil für die Membrantrennung. Der H₂-Partialdruck ist sehr hoch. Die Triebkraft für die Permeation beträgt in diesem Beispiel 13 bar am Eintritt der Membran, was zu einer geringen Membranfläche führt.

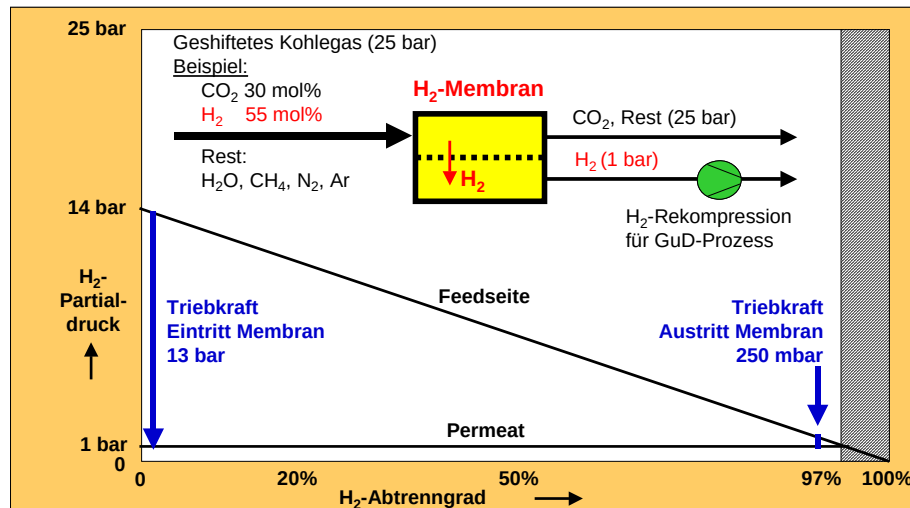


Abbildung 5: H₂-Membran mit hoher Triebkraft auch beim fortschreitenden Trennprozess

Wichtig ist, dass eine Membran entwickelt wird mit hoher Selektivität für H₂ gegenüber CO₂. Bei geringer Selektivität würde viel CO₂ zusammen mit dem Wasserstoff ins Permeat gelangen („CO₂-Schlupf“). Es würde nicht abgetrennt werden, denn im Brenner der H₂-Gasturbine wird mit Luft verbrannt. Dieses CO₂ wäre dann wieder mit N₂ vermischt.

Wenn die Entwicklung einer stabilen H₂-Membran gelingt, hätte man gleichzeitig praktisch auch eine CO₂-Membran entwickelt. Denn durch Vergrößerung der Partikel um nur etwa 10% würden auch die Poren 10% größer und für eine CO₂-Abtrennung geeignet.

3 Membranentwicklungen

3.1 Herstellung von Membransubstraten

Die Herstellung von porösen Substraten geschieht über Warmpressen (Large-scale Träger) und/oder Vakuumschlickerguss (Large-scale und Lab-scale Träger) von 8Y₂O₃-ZrO₂ Pulver. Anschließend folgt eine Sinterung bei 1100°C für 2 Stunden.

Abbildung 6a zeigt die Partikelgrößenverteilung des verwendeten kommerziellen Pulvers (Tosoh Corporation), analysiert mittels DLS (dynamic laser light scattering, Partikelgröße ~ 300 nm). Die mittels Quecksilberporosimetrie gemessene Porengrößenverteilung der gesinterten Substratplatte zeigt eine durchschnittliche Porengröße von ~ 100 nm (siehe Abbildung 6b).

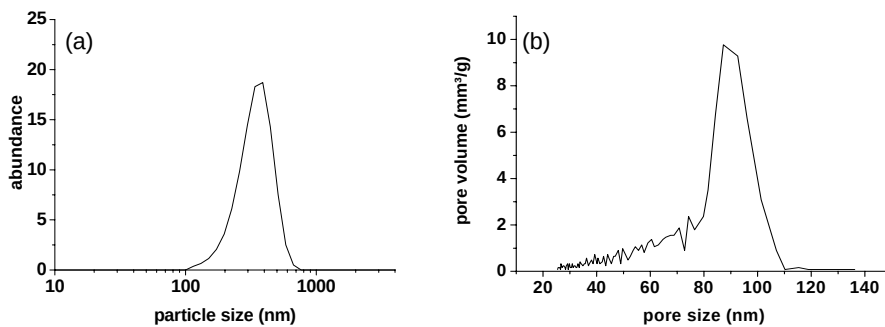


Abbildung 6a: Partikelgrößenverteilung einer $8Y_2O_3$ - ZrO_2 Suspension, verwendet für die Substratherstellung; Abbildung 6b: Porengrößenverteilung des gesinterten Substrates (Sintertemperatur $1100^\circ C$)

3.2 Herstellung von mesoporösen Membranzwischenschichten

Mesoporöse Membranschichten werden mittels einer kolloidalen Sol-Gel Beschichtungsprozedur hergestellt. Abbildung 7a zeigt die Partikelgrößenverteilung des verwendeten kolloidalen Sol (Partikelgröße ~ 65 nm). Bei der Membranbeschichtung wird der Träger in das Sol getaucht (dip-coating) und zurückgezogen. Während der Beschichtung und der anschließenden Trocknung bildet sich eine feinporöse Schicht. Anschließend wird diese Schicht bei $500 - 600^\circ C$ behandelt (Kalzinierung), um eine feste mechanisch stabile Membranschicht zu bekommen. Abbildung 7b zeigt die Porengrößenverteilung des Membranmaterials nach der Kalzinierung bei $500^\circ C$, gemessen mittels N_2 -Adsorption/Desorption (Porengröße $\sim 6 - 7$ nm).

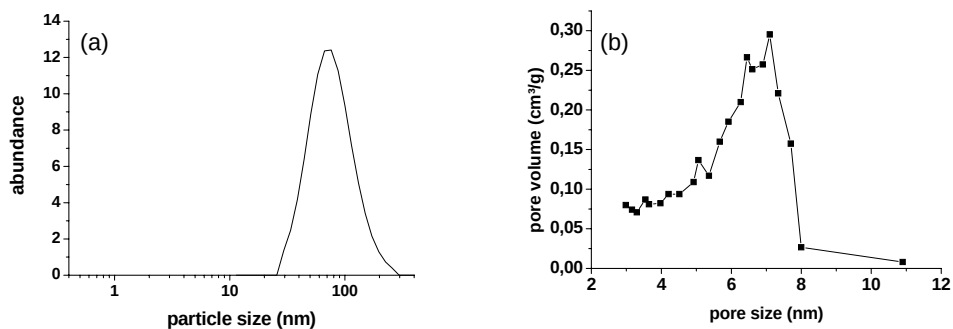


Abbildung 7a: Partikelgrößenverteilung von kolloidalem $8Y_2O_3$ - ZrO_2 Sol, verwendet für die Herstellung der mesoporösen Membranschicht; Abbildung 7b: Porengrößenverteilung des kalzinierten Membranmaterials (Temperatur $500^\circ C$)

In Abbildung 8 ist eine mesoporöse Membranschicht dargestellt, hergestellt mit kolloidalem Sol wie in Abbildung 7a gezeigt. Die erste REM-Aufnahme (siehe Abbildung 8a) zeigt eine relativ dünne Schicht mit einer Dicke von ungefähr $0,5 \mu m$ nach einem Beschichtungsschritt.

Um die Dicke zu erhöhen, wird ein zusätzlicher Beschichtungsschritt angewendet (Abbildung 8b). In Abbildung 8c ist das Ergebnis der kolloidalen Solbeschichtung bei geringer Vergrößerung zu sehen. Bei dieser Vergrößerung ist das poröse Substrat, eine makroporöse Membranschicht mit einer Dicke von ungefähr 30 μm und eine mesoporöse Membranschicht mit einer Dicke von ungefähr 1 μm zu sehen.

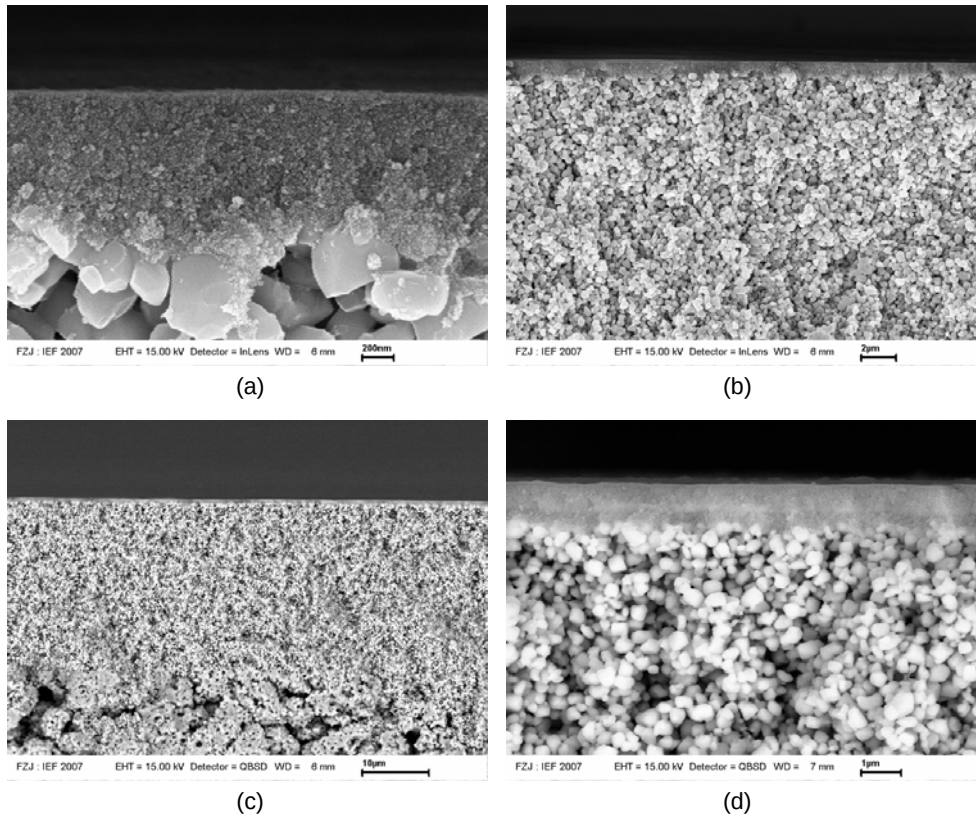


Abbildung 8: REM-Aufnahmen einer mesoporösen $8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Membran, beschichtet auf einer makroporösen $8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Membranschicht (Partikelgröße im Sol ~ 65 nm)
 (a) Detailaufnahme einer Bruchfläche einer mesoporösen Einzelschicht (bar = 200 nm);
 (b) Bruchfläche einer Doppelschicht (bar = 2 μm);
 (c) Übersichtsaufnahme einer Doppelschicht im Rückstreumodus (bar = 10 μm);
 (d) Detailaufnahme einer Doppelschicht im Rückstreumodus (bar = 1 μm)

3.3 Herstellung von mikroporösen Membranschichten

Mikroporöse Membranschichten werden mittels einer sogenannten polymeren Sol-Gel Beschichtungsprozedur hergestellt. Nach dem Rezept, wie es in [6] beschrieben wird, bekommt man ein stabiles Sol mit einer Partikelgröße von ca. 6 nm. Die Partikelgrößenverteilung eines typischen Sols ist in Abbildung 9a dargestellt. Um diese feinen Nanopartikel zu bekommen, wird ein typischer Solsynthese-Inhibitor verwendet (Acetylaceton,

Diethanolamin). Abbildung 9b zeigt die Porengrößenverteilung eines Membranmaterials, das bei 450°C kalziniert wurde.

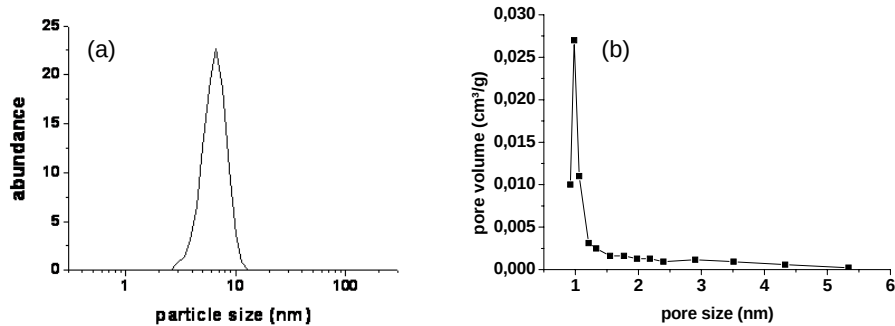


Abbildung 9a: Partikelgrößenverteilung von einem polymeren $8Y_2O_3-ZrO_2$ Sol. Abbildung 9b: Porengrößenverteilung von kalziniertem Membranmaterial (Temperatur 450°C)

Abbildung 10 zeigt REM-Aufnahmen von einer ultra-dünnen ZrO_2 Membranschicht, beschichtet auf die vorher entwickelte mesoporöse ZrO_2 Membran. In Abbildung 10b, bei geringerer Vergrößerung, ist eine makroporöse Schicht mit einer Porengröße von ca. 100 nm, eine dünne mesoporöse Doppelschicht mit einer Porengröße von ca. 6 nm (Dicke $\sim 1 \mu m$) und eine ultradünne Topschicht mit einer Porengröße von ca. 1 nm zu erkennen. Die Detailaufnahme in Abbildung 6a weist für die Topschicht eine Dicke von ungefähr 50 bis 100 nm auf.

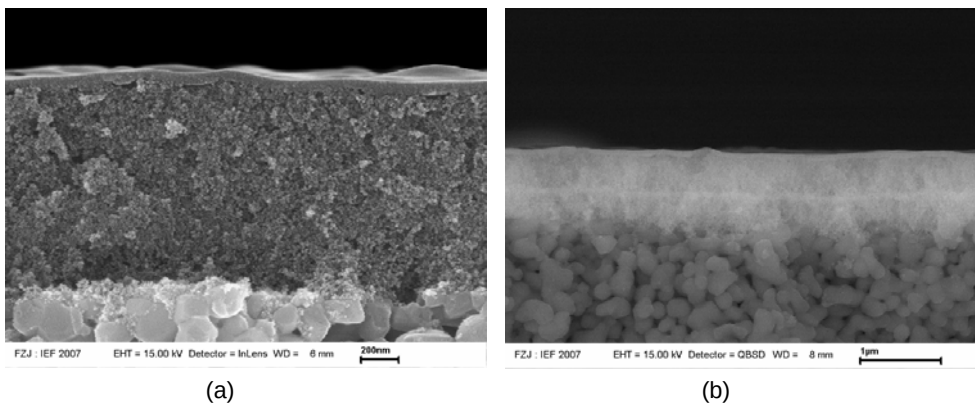


Abbildung 10: REM-Aufnahme von einer mikroporösen $8Y_2O_3-ZrO_2$ Membran, beschichtet auf einer mesoporösen $8Y_2O_3-ZrO_2$ Membranschicht (Partikelgröße im Sol ~ 6 nm)
(a) REM-Detailaufnahme einer Bruchfläche einer mikroporösen Schicht (bar = 200 nm); (b) Bruchfläche im Rückstreumodus (bar = $1 \mu m$)

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 11 zeigen den Aufbau der Struktur (Porengröße, Partikelgröße) nach jedem Beschichtungsschritt (Suspensionsbeschichtung, Beschichtung mit kolloidalem Sol, Beschichtung mit polymerem Sol). In den verschiedenen Bildern ist eine

deutliche Abnahme der Porengröße zu erkennen; die sehr kleinen Poren in der Topschicht sind im REM nicht mehr zu erkennen.

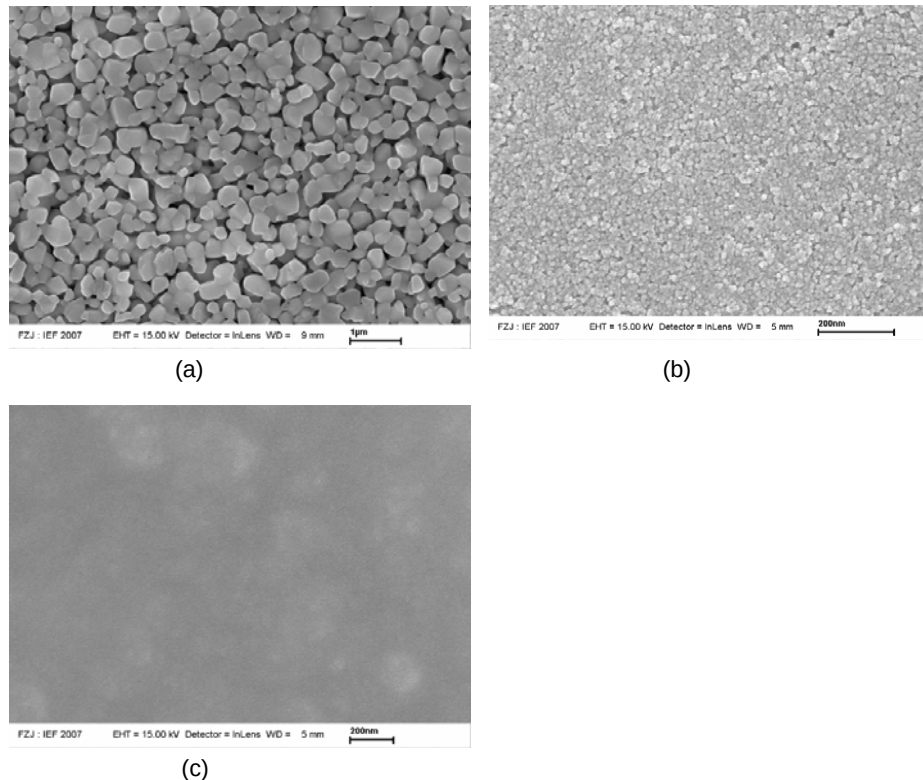


Abbildung 11: REM-Aufnahmen von Oberflächen nach Beschichtung von der makroporösen, mesoporösen und mikroporösen $8Y_2O_3$ - ZrO_2 Membranschicht (bar = 200 nm)
(a) Makroporöse Schicht (Partikelgröße in der Suspension ~ 300 nm);
(b) Mesoporöse Schicht (Partikelgröße im Sol ~ 65 nm);
(c) Mikroporöse Schicht (Partikelgröße im Sol ~ 6 nm)

4 Danksagung

Die Arbeiten wurden im Rahmen der HGF-Allianz MEM-BRAIN durchgeführt, die von der Helmholtz-Gemeinschaft gefördert wird.

5 Ausblick

In dieser Arbeit wird über den Fortschritt bei der Entwicklung neuer keramischer Membranen berichtet, die aus chemisch und thermisch stabilen Materialien hergestellt sind. Diese Membranen zeigen eine typische Multilayer-Struktur, die den heutigen mikroporösen Gastrennmembranen ähnlich ist. Die Anwendung von ZrO_2 als Membranmaterial bedeutet eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu den heutigen Werkstoffen für Gastrennmembranen. Die ersten Tests zeigten aber, dass die Qualität dieser neuen Membranen noch nicht ausreichend ist für eine Anwendung in der Gastrennung. Bei der Weiterentwicklung soll die

Porengröße an die Erfordernisse der verschiedenen Schichten weiter angepasst und gleichzeitig auf der Basis neuer Erkenntnisse zu Struktur und Stabilität die Qualität der Topschicht und der mesoporösen Schichten weiter optimiert werden.

6 Literatur

- [1] Ch. Folke: Kohlevergasung Option zur CO₂-Abtrennung. 38. Kraftwerkstechnisches Kolloquium "Kraftwerksbetrieb unter künftigen Rahmenbedingungen", Dresden, 24.-25. Oktober 2006, V7.10
- [2] G. Göttlicher: Energetik der Kohlendioxidrückhaltung in Kraftwerken. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 6 Nr. 421, Düsseldorf, VDI Verlag, 1999
- [3] R. Menzer, E. Riensche, R. Peters, L. Blum, V. Scherer: IGCC-Kraftwerk mit Rauchgasrückführung und Spülgas. Deutsche Patentanmeldung 10 2008 011 771.4, 26.02.2008
- [4] P. Puhlfürß, A. Voigt, R. Weber and M. Morbé: Microporous TiO₂ membranes with a cut-off <500 Da. J. Membr. Sci. 174 (2000) 123-133
- [5] http://www.inocermic.de/de/prod_inopor_d.html
- [6] T. Van Gestel, H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester: Ceramic microporous membrane preparation for liquid separation processes comprises forming polymeric solution, applying polymeric solution on support membrane, and drying and firing of support membrane. EP1782880-A1, WO2007051643-A1

Moderne Elektrolyseverfahren - Status der Hochdruck-Elektrolyse am Forschungszentrum Jülich

Holger Janßen, Bernd Emonts, Detlef Stolten

Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3)
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich

Kurzfassung

Der Klimawandel sowie die limitierte Ausbeutbarkeit fossiler Energieträger erfordern den Übergang von der heutigen fossil-basierten zu einer zukünftig Wasserstoff-basierten Energiewirtschaft. Damit verbunden ist die Kohlendioxid-freie Erzeugung des Wasserstoffs mittels moderner Wasserelektrolyseverfahren. Die Ausführung der Systeme ist applikationsorientiert, wesentliche Parameter sind die Produktionsleistung und der Betriebsdruck. Insbesondere bei der Anwendung der Elektrolyse im Bereich der netzgekoppelten Energiespeicherung (off-shore Windkraftanlagen) oder der dezentralen Kraftstofferzeugung (Wasserstofftankstellen) ist die Hochdruck-Elektrolyse interessant, da die Systemtechnik durch Wegfall von Pufferbehältern und wartungsintensiven Kompressoren vereinfacht werden kann.

Im Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) wurden F&E-Arbeiten zur alkalischen Elektrolyse bis 200 bar Betriebsdruck durchgeführt. In diesem Beitrag werden Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen dargestellt aber auch Einsatzgrenzen benannt. Aus dem aktuellen Status werden Entwicklungsthemen abgeleitet.

1 Motivation

Die konventionelle Technik zur elektrolytischen Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff (und Sauerstoff) besteht, wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt, aus den Komponenten Niederdruck-Elektrolyseur NDEL (1 bis 7 bar), Zwischenspeicher ND, Kompressoren und Hochdruck-Speichertanks HD. Die Verdichtung für die Anwendung als zu speichernder Energieträger ist erforderlich, da Wasserstoff eine sehr geringe volumetrische Energiedichte besitzt (Brennwert $3,54 \text{ kWh/m}^3_n$ im Vergleich zu etwa $9000 \dots 10000 \text{ kWh/m}^3$ bei flüssigem Benzin). Die Entwicklung eines Hochdruck-Elektrolyseurs wurde initiiert, um das System zu vereinfachen (Wegfall von störanfälligen, wartungsintensiven Verdichtern und Pufferbehältern) und einen höheren Systemwirkungsgrad zu erzielen. Eine Hochdruck-Elektrolyseanlage besteht aus einem Elektrolyseur, dessen Betriebsdruck dem Speicherenddruck der Hochdruck-Speichertanks entspricht und der direkten Zuleitung zu den Speichertanks. Technisch anspruchsvoll sind die Konstruktion eines druckfesten Elektrolyseurs und die zuverlässige Abtrennung der zwei Gasphase. Potentielle Einsatzgebiete gibt es als saisonaler Energiespeicher, netzgekoppelter Energiepuffer und dezentrale Kraftstofferzeugung.

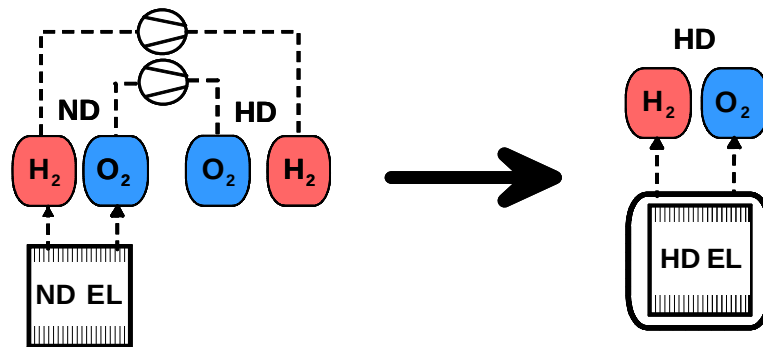


Abbildung 1: Systemvereinfachung durch Hochdruck-Elektrolyse

2 Herausforderungen

Neben den ersichtlichen Vorteilen der Einfachheit und höheren Effizienz (durch Wegfall der wenig effizienten mechanischen Gasverdichter) gibt es im Bereich der Hochdruck-Elektrolyse neue Herausforderungen, die einer genaueren Betrachtung bedürfen.

2.1 Sicherheit

Bei der Wasserelektrolyse werden auf engstem Raum, nur durch Diaphragmen bzw. Membranen getrennt, Wasserstoff und Sauerstoff in Reinstform produziert.

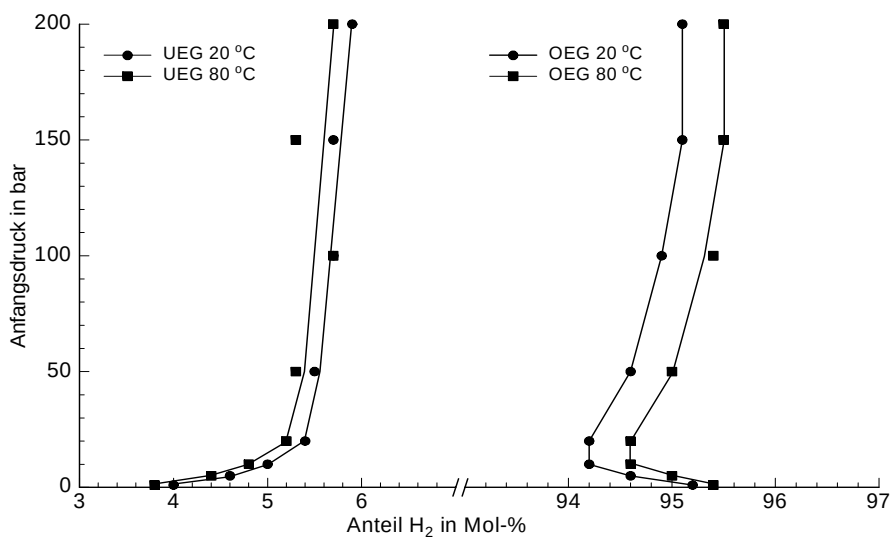


Abbildung 2: Explosionsgrenzen von Wasserstoff/Sauerstoff-Gemischen bei hohen Drücken [1]

Es besteht ständig und überall die Gefahr der Knallgasreaktion und damit einer Explosion innerhalb des Elektrolyseurs und der gasführenden Leitungen. Mögliche Ursachen für die Vermischung von Wasserstoff und Sauerstoff können material- und prozeßbedingt sein:

- Die Gasdurchlässigkeit des Diaphragmas bzw. der Membran ist druckabhängig (s. Kap. 3).
- Bei der alkalischen Elektrolyse werden üblicherweise die Elektrolytströme von Anode und Kathode wieder zusammengeführt, um eine konstante Molarität des Elektrolyten zu gewährleisten. Bei der Zelldurchströmung der Elektrolyteilstrome werden insbesondere bei Hochdruck bestimmte Mengen an Wasserstoff bzw. Sauerstoff im Elektrolyten gelöst. Durch die Zusammenführung der Elektrolyteilstrome werden die gelösten Gase vermischt und können insbesondere beim Abfahren des Hochdruck-Elektrolyseurs freigesetzt werden.

Aus der Literatur war bisher nicht bekannt, wie sich die untere und obere Explosionsgrenze von Wasserstoff/Sauerstoff-Gemischen bei hohen Drücken verhält. Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin wurde zu entsprechenden Messungen beauftragt [1]. Abbildung 2 zeigt, dass die untere Explosionsgrenze (UEG) bei 20 °C von 4 Mol-% bei Umgebungsdruck auf etwa 6 Mol-% bei 200 bar ansteigt. Bei 80 °C sind die Werte etwa 0,2 Mol-% geringer. Bei der oberen Explosionsgrenze (OEG) liegt eine sogenannte "Druckanomalie" vor, ausgehend von 95,2 Mol-% bei atmosphärischem Druck und 20 °C sinkt die OEG bis zu einem Druck von etwa 20 bar auf 94,2 Mol-% ab um dann bis 200 bar wieder auf etwa 95 Mol-% anzusteigen. Bei 80 °C sind die Werte etwa 0,4 Mol-% höher. Insgesamt sind die Ergebnisse als äußerst erfreulich für das Sicherheitskonzept eines Hochdruck-Elektrolyseurs zu bezeichnen.

Aus den Ergebnissen lassen sich zwei Anforderungen formulieren:

- Es ist absolut notwendig, eine Explosionsüberwachung des Prozesses zu installieren. Dies ist durch Messung der Fremdgasanteile in den jeweiligen Gaspfaden und geeigneten Notabschaltungen zu realisieren.
- Es besteht die Notwendigkeit der Entwicklung von gasdichten sowie druck- und temperaturstabilen Diaphragmen und Membranen (s. Kap. 3).

2.2 Kosten/Gewicht

Neben den Sicherheitsaspekten ist sicherlich noch die Kostensituation eines Hochdruck-Elektrolyseurs zu betrachten. Das Containment des Elektrolyseblocks stellt einen Druckbehälter dar. Um das Gewicht und damit unmittelbar die Kosten des Systems zu senken, gibt es Möglichkeiten in den Bereichen der konstruktiven Gestaltung und Materialauswahl. In Abbildung 3 ist eine Schnittzeichnung des 120 bar-Elektrolyseurs vom Forschungszentrum Jülich (FZJ) dargestellt. Der Druckbehälter aus Edelstahl umhüllt den eigentlichen Elektrolyseblock. Die Auslegung der erforderlichen Wanddicken für die Behälterkomponenten Deckel, Flansch, Zylinderteil und Boden erfolgte nach dem AD 2000-Regelwerk. Es resultiert eine Behältermasse von 1150 kg.

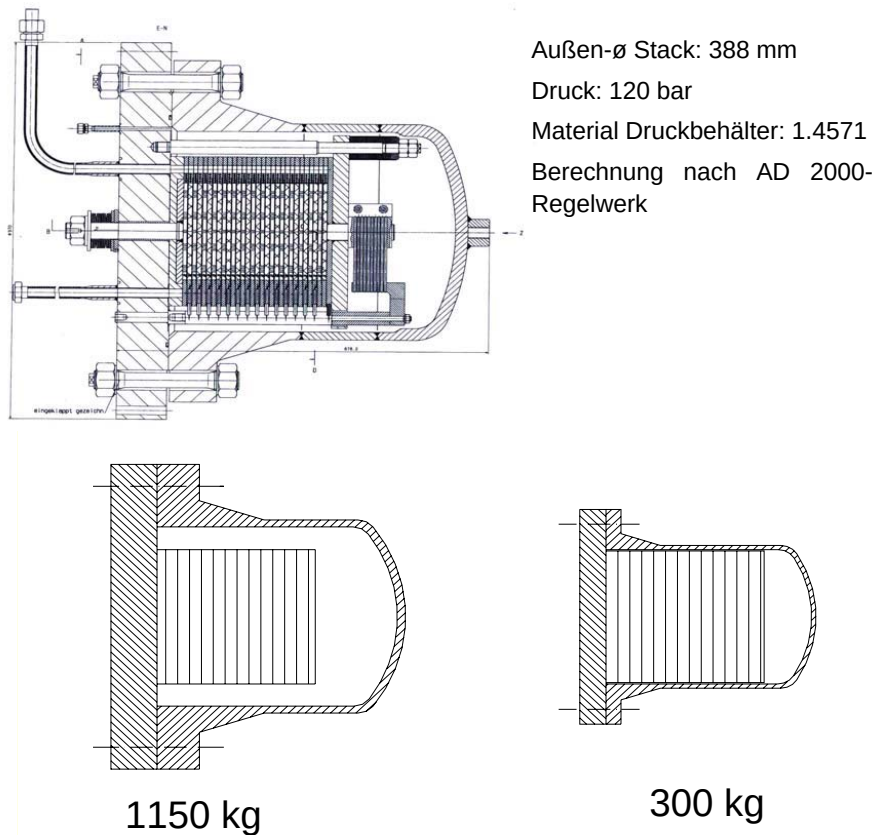


Abbildung 3: Gewichtsreduktionspotential durch konstruktive Maßnahmen

Zur Berechnung des zylindrischen Behälterteils wird die bekannte "Kesselformel" angewendet [2]. Daraus ist ersichtlich, dass das Potential zur Verringerung von Wanddicke (und damit Gewicht) in der Reduktion des Druckbehälter-Außendurchmessers liegt. Für das Beispiel aus Abbildung 3 besteht die Aufgabe darin, Komponenten die sich außerhalb des eigentlichen Elektrolysestacks befinden (Zuganker, Spannungsabgriffe...) nach innen zu verlegen. Damit kann der Druckbehälter-Durchmesser verringert werden (s. Abbildung 3), was die Behältermasse auf ca. 300 kg reduziert. Weiteres Potential zur Gewichtsreduktion liegt in der Verwendung alternativer Druckbehälterwerkstoffe, z. B. Composite.

3 FZJ-Entwicklungen zur alkalischen Elektrolyse bis 200 bar

Basierend auf den Entwicklungsarbeiten im Bereich der hocheffizienten Elektroden und stabilen NiO-Diaphragmen für die alkalische Wasserelektrolyse wurde am Forschungszentrum Jülich Ende der 90er Jahre die Entwicklung der alkalischen Hochdruckelektrolyse initiiert.

3.1 Qualifizierung von Diaphragmen bei Hochdruck

Für die alkalische Elektrolyse werden als Diaphragmenmaterialien üblicherweise Nickeloxid (NiO) und Zirkondioxid (ZrO_2) eingesetzt. Zur Eignungsprüfung dieser Werkstoffe bei der Hochdruck-Elektrolyse wurde ein Teststand entworfen, in dem drei einzelne Elektrolysezellen gleichzeitig bei drei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden konnten. Abbildung 4 zeigt schematisch den Aufbau. Die drei Zellen werden durch einen gemeinsamen Elektrolytkreislauf versorgt, die Produktgasströme werden gemeinsam in die Wasserstoff- bzw. Sauerstoffseparatoren geleitet. Da als zentrale Messgröße der Wasserstoffgehalt im Produktsauerstoff ermittelt werden soll, wird ein Teilstrom des Produktsauerstoffs aus jeder Zelle vor dem Gasabscheider einer Gasanalytik (Wärmeleitfähigkeitsdetektor Typ Conthos, Fa. LFE) zugeführt.

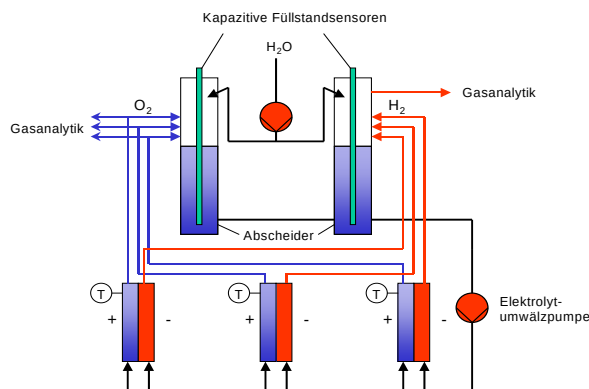


Abbildung 4: Teststand zur Charakterisierung von Diaphragmen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

Die Elektrolysezellen und die restliche Peripherie sind für einen maximalen Druck von 200 bar ausgelegt. Eine Ansicht von Teststand und Zellaufbau ist in Abbildung 5 dargestellt.

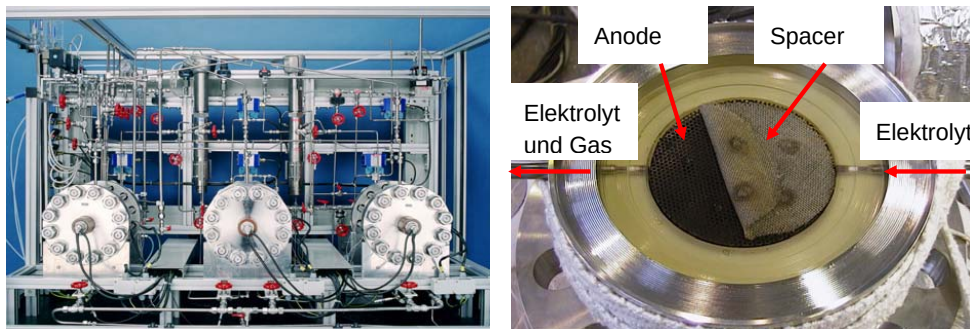


Abbildung 5: Teststand und Zellaufbau zur 200 bar-Elektrolyse

Jede Testzelle enthält eine eigne elektrische Beheizung, wodurch parallel betrieben unterschiedliche Temperaturen bei jeweils gleichem Druck gefahren werden können. Der

Zellaufbau in Abbildung 5 rechts zeigt die Zufuhr des Elektrolyten zur Elektrode durch den Polysulfon-Rahmen und die Abfuhr von Elektrolyt und Produktgas (hier Sauerstoff) auf der gegenüberliegenden Seite. Der Anodenkatalysator besteht aus einer Mischung von Co und Fe aufgetragen auf ein Ni-Lochblech. Auf der Kathode wird Ni und C-geträgertes Pt verwendet. Zwischen Anode und Diaphragma wird ein dünnes Textilgewebe (Spacer) gelegt. Die Ergebnisse zur Qualifizierung der Diaphragmen sind in Abbildung 6 zusammengefasst. Dargestellt ist der Anteil an Wasserstoff im Produktsauerstoff in Abhängigkeit von der Diaphragmenart, der Betriebstemperatur und dem Betriebsdruck. In der Sicherheitsüberwachung des Teststandes wurde als Abschaltkriterium das Erreichen von 50 % UEG (bei 120 bar) eingestellt, dieser temperatur- und druckabhängige Wert (vgl. Abbildung 2) ist ebenfalls eingezeichnet.

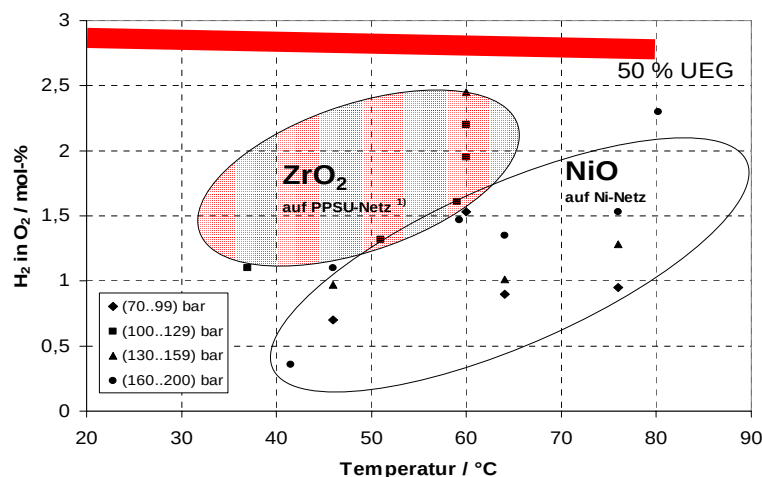


Abbildung 6: Wasserstoffübertritt zum Produktsauerstoff für NiO- und ZrO₂-Diaphragmen bei Variation von Druck und Temperatur, 1) PPSU = Polyphenylsulfon

Bezüglich der Betriebsparameter ist deutlich erkennbar, dass sowohl bei Druck- als auch bei Temperaturanstieg die Fremdgaskonzentration jeweils etwa linear zunimmt. Deutliche Unterschiede gibt es bzgl. der Diaphragmenart. Das ZrO₂-Diaphragma ist deutlich durchlässiger für Wasserstoff und auch nur bis zu einer Temperatur von 60 °C stabil betreibbar. Bei 60 °C und 140 bar werden aber auch schon etwa 2,5 Mol-% Wasserstoff im Produktsauerstoff gemessen, was recht nah am Abschaltpunkt der Anlage liegt. Das NiO-Diaphragma kann auch bei 80 °C und 200 bar (2,3 Mol-% H₂ in O₂) noch sicher eingesetzt werden.

3.2 Jülicher Hochdruck-Elektrolyseur

Von der Konzeptionierung des Systems wurde bereits eingehend berichtet [3, 4], so dass hier lediglich auf technische Besonderheiten zu Aufbau und Funktion eingegangen werden soll. Abbildung 7 deutet bereits darauf hin, dass der Zellblock des Elektrolyseurs in einem druckfesten Containment untergebracht ist. Trotz des hohen Systemdrucks bleibt der

Zellrahmen frei von Differenzdrücken; damit können kostengünstige Materialien (Polysulfon) eingesetzt werden. Erreicht wird dies dadurch, dass das Speisewasser (Deionat) zwischen Druckbehälterwand und Zellblock eingeleitet und bis zur Einspeisung in die Gasabscheider weitergeleitet wird. Damit herrscht außerhalb des Stacks derselbe Druck wie innerhalb, nämlich der Systemdruck.



Spezifikation:

Leistung:	5 kW
max. Druck:	120 bar
Temperatur:	80 °C
Zellenzahl:	15
Zellfläche:	500 cm ²
Elektroden:	Ni/Co/Fe Anoden Ni/C-Pt
Kathoden	
Diaphragmen:	NiO auf Ni-Netz
Elektrolyt:	KOH 40 % wt.

Abbildung 7: Alkalischer 120-bar-Elektrolyseur, technische Spezifikation

Eine weitere Besonderheit des Jülicher Prototyps sind die klein dimensionierten Gasabscheider, welche beim alkalischen Elektrolyseur für die Abtrennung der Produktgase von dem im Kreislauf geführten Elektrolyten (40 %-ige Kalilauge) sorgen. Die geringen geometrischen Volumina der Separatoren von 1,7 l (O₂) bzw. 2,3 l (H₂) reduzieren die Spül- und Abfahrverluste. Hintergrund dieses Konzeptes ist die Möglichkeit eines diskontinuierlichen Einsatzes des Hochdruck-Elektrolyseurs, z. B. in Verbindung mit einer regenerativen Energiequelle.

Die Anlagenregelung erfolgt über die Messgrößen Systemdruck und Differenzdruck zwischen H₂- und O₂-Seite. Die Systemdruckregelung (Sollwert 120 bar) wirkt auf das O₂-Auslassventil. Der Wasserstoff entweicht durch ein zweites Regelventil, wobei der Öffnungsgrad automatisch gemäß der Vorgabe $\Delta p = 0$ mbar gestellt wird.

Bei alkalischen Elektrolyseuren kann es in den elektrolytberührenden Stahlleitungen durch parasitäre Ströme zu unerwünschter Wasserzersetzung kommen. Dies verringert sowohl den

Wirkungsgrad der Elektrolyse als auch die Gasreinheiten. Durch eine patentierte Auskleidung der Produktgaskanäle werden die parasitären Ströme verringert.

In Abbildung 8 ist der spezifische Stromverbrauch des Elektrolyseurs in Abhängigkeit von Betriebsdruck und Stromdichte dargestellt. Im Teillastbereich werden sehr gute Werte um 4 kWh pro erzeugten Normkubikmeter Wasserstoff erreicht, bei Nennlast liegen diese zwischen 4,7 und 4,8 kWh/Nm³. Was allerdings überrascht, ist die Beobachtung, dass der spezifische Stromverbrauch im untersuchten Bereich unabhängig vom Betriebsdruck ist. Aufgrund der Druckabhängigkeit der Nernstspannung ist eigentlich mit einer Erhöhung des Stromverbrauches bei Druckanstieg zu rechnen. Eine mögliche Erklärung ist, dass der positive Einfluss der Leitfähigkeitserhöhung des Elektrolyten auf den Zellwirkungsgrad durch Komprimierung des Gasanteils bei Hochdruck zu einer Kompensation der Effekte führt.

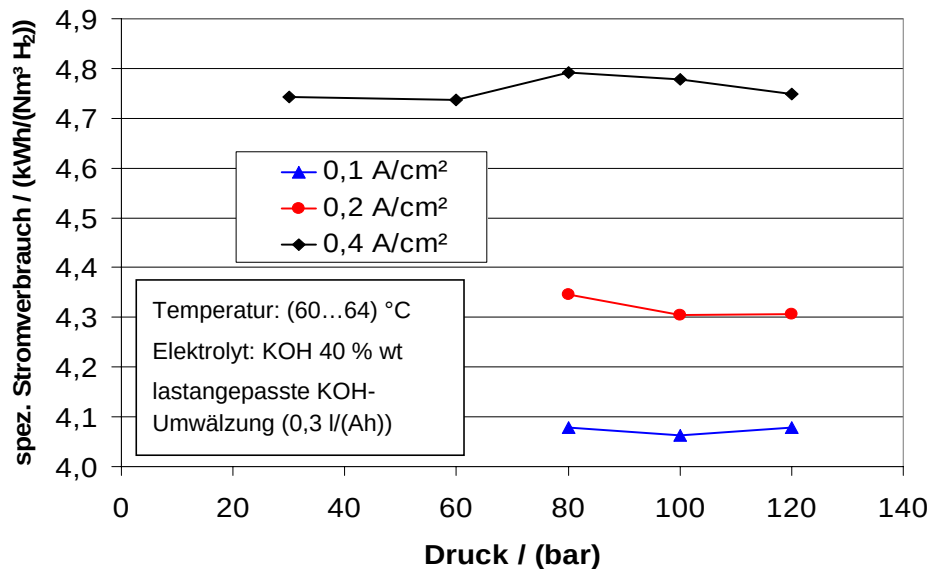


Abbildung 8: Spezifischer Stromverbrauch in Abhängigkeit von Druck und Stromdichte

In Abbildung 9 sind die Fremdgaskonzentrationen H₂ in O₂ und O₂ in H₂ für verschiedene Systemdrücke und Stromdichten dargestellt. Die Temperatur liegt auch hier im Bereich 60...64 °C. Es fällt zunächst auf, dass die Verunreinigung des Wasserstoffes von geringer Bedeutung ist. Die O₂-Konzentration ist im untersuchten Bereich nicht größer als 0,25 Mol-%. Es gibt keine eindeutige Abhängigkeit von Druck und Stromdichte.

Die H₂-Konzentration im O₂ steigt linear mit dem Druck an. Beim Elektrolysebetrieb mit Nennstromdichte stellen sich Werte von 0,5 Mol-% bei 30 bar bis etwa 1,5 Mol-% bei 120 bar ein. Im Teillastbetrieb steigt der H₂-Gehalt nochmals an; der größte gemessene Wert beträgt 2,0 Mol-% bei 120 bar und 0,1 A/cm². Bei einer entsprechenden Störfallabsicherung des

Systems kann mit dem vorgestellten Hochdruck-Elektrolyseur ein sicherer Betrieb gewährleistet werden [5].

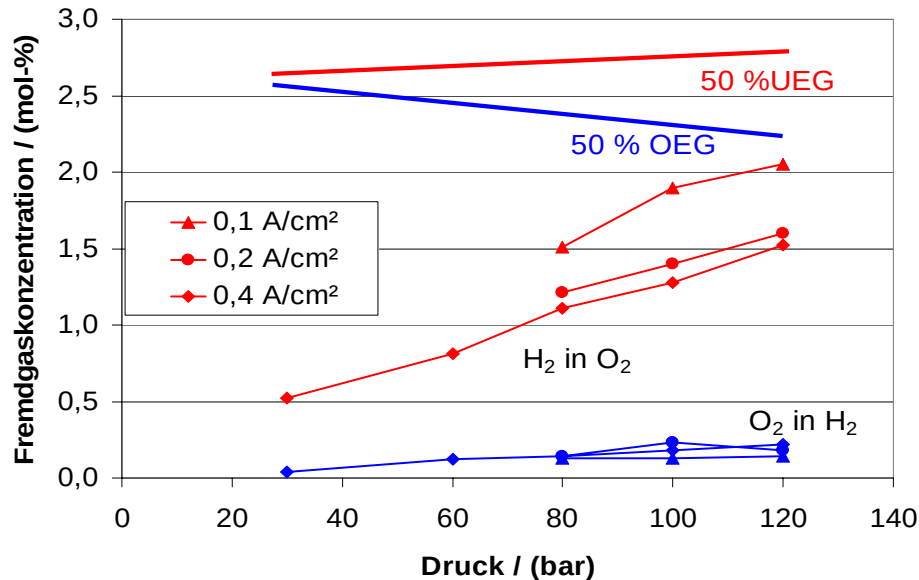


Abbildung 9: Fremdgaskonzentrationen in Abhängigkeit von Druck und Stromdichte, Parameter wie in Abbildung 8

4 Mögliche Entwicklungsthemen zur Hochdruck-Elektrolyse

Die verfügbaren Elektroden, Diaphragmen und Membranen sind primär für die konventionelle Niederdruck-Elektrolyse entwickelt worden und wurden auf die Hochdruck-Anwendung adaptiert. Insbesondere für einen über lange Zeit stabilen Hochdruck-Einsatz ist noch Entwicklungsbedarf vorhanden. Eine weitere Zielrichtung der Elektroden-, Diaphragmen- und Membranentwicklung wäre die Reduzierung des spezifischen Stromverbrauches. Ein ehrgeiziges Ziel ist das Erreichen von 4 kWh/Nm³ bei Volllast.

Ein weiteres mögliches Arbeitsgebiet ist die Verfahrens- und Systemvereinfachung sowie die Prozessoptimierung. Hierbei ist die Entwicklung einer stabilen Betriebsautomatisierung und eines angepassten Sicherheitskonzeptes anzustoßen.

Wesentlich für die Kommerzialisierung von Hochdruck-Elektrolyseuren ist eine kostenoptimierte Konstruktion. In Kapitel 2.2 wurde bereits dargestellt, welche konstruktiven Gestaltungsmaßnahmen zu einer Gewichts- und damit Kostenreduktion des Druckbehälters führen können. Hier gibt es sicherlich weitere Möglichkeiten. Insbesondere beim stackumhüllenden Containment stehen alternative Werkstoffe zur Verfügung. Vorstellbar ist die Verwendung von Compositmaterialien, ähnlich den seit einigen Jahren entwickelten

Druckgasspeichern für Wasserstoff. Hier wird ein Inliner aus Kunststoff oder Aluminium mit Kohlefasern umwickelt.

Ein Thema, welches zeitlich am Anfang stehen sollte, ist die Bedarfsanalyse bezüglich möglicher Einsatzgebiete und Betriebsrandbedingungen für die Hochdruck-Elektrolyse. Zunächst sind sinnvolle Anwendungen zu identifizieren. In Kapitel 1 sind einige Möglichkeiten genannt. Eine Marktanalyse wird den Bedarf konkretisieren. Daraus abgeleitet kann die Frage beantwortet werden, welche Leistungs- und welche Druckklassen die Hochdruck-Elektrolyse umfassen muss.

5 Literaturangaben

- [1] V. Schröder, B. Emonts, H. Janßen, H.-P. Schulze: Explosionsgrenzen von Wasserstoff/Sauerstoff-Gemischen bei Drücken bis 200 bar, Chemie Ingenieur Technik (75), 7/2003, S. 914-918
- [2] H. Janßen; J.C. Bringmann, B. Emonts, V. Schroeder: Safety-related studies on hydrogen production in high-pressure electrolyzers, Int. J. of Hydrogen Energy 29 (2004), 759 – 770
- [3] H. Barthels, H. G. Groehn, J. Mergel: High-Pressure Water Electrolysis, 7th International Fischer Symposium on Scales in Electrochemical Systems – from Angstroms to Meters, University of Karlsruhe, Germany, June 15-19, 1997
- [4] H. Janßen, W. A. Brocke, B. Emonts, H.-G. Groehn, G. Heuts, H. Mai, D. Stolten: PHOEBUS Jülich – Entwicklungsstand und aktuelle Ergebnisse, 12. Intern. Sonnenforum, Freiburg, 5.-7. Juli 2000
- [5] H. Janßen, B. Emonts, H.-G. Groehn, H. Mai, R. Reichel, D. Stolten: High-Pressure Electrolysis – The Key Technology for Efficient H₂ Production, HYPOTHESIS IV, Proceedings Volume 1, 9.–14. September 2001, Stralsund, 172-177

Herstellung von elektrolytischem Wasserstoff durch elektrochemische Abwasserreinigung aus der Metallindustrie mittels Elektrokoagulation

Jackson Rodriguez, Ulrich Kölle, Bernd Friedrich

Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling IME
RWTH Aachen, Aachen

Kurzfassung

Neben Speicherung, Transport und Wandlung in nützliche Energie, ist die Herstellung von elektrolytischem Wasserstoff eine der Komponenten zukünftiger Wasserstoffökonomie. Aufgrund knapper Frischwasserressourcen und deren starker Nutzung in der Metallindustrie gibt es einen Bedarf für den Einsatz elektrochemischer Abwasserreinigungsverfahren, insbesondere für die Elektrokoagulation. Dabei wird als Nebeneffekt kathodisch Wasserstoff erzeugt während geeignetes Prozesswasser für den industriellen Einsatz zurückgewonnen wird.

In diesem Sinne stellt die Elektrokoagulation ein kompetentes Verfahren dar, welches bei entsprechender Optimierung wirtschaftlich arbeiten kann. Durch finanzielle Unterstützung des Forschungsrahmenprogramms FP6 der Europäischen Kommission wurde eine Pilotanlage gebaut, die es gestattet, die Prozessparameter der Elektrokoagulation zu untersuchen. Eine der wichtigsten Erkenntnisse der bisherigen Untersuchungen ist ein niedriger Energiebedarf bei beachtlicher Wasserstoffproduktion.

Auf diese Weise könnte die Elektrokoagulation einen Beitrag zur Etablierung der Wasserstoffökonomie leisten, da sich Synergien im Zuge von industrieller sowie kommunaler Abwasserreinigung ergeben. Dabei könnten dezentrale Abwasserreinigungsanlagen eine umweltfreundliche Lösung zu drei lebenswichtigen Problemen beisteuern, die für eine nachhaltige Entwicklung von Bedeutung sind: Die Wasserwiederverwendung, eine rationelle Abfallwirtschaft und nicht zuletzt, eine saubere Energieversorgung.

Dieser Beitrag stellt den Stand der Technik der Elektrokoagulation an das Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling IME an der RWTH Aachen und eine neue Methodologie zur nachhaltigen Entwicklung in der Metallindustrie vor.

1 Einführung

Energie und seine Erzeugung aus erneuerbaren Ressourcen stellt eine der großen Herausforderungen für eine nachhaltige Entwicklung dar. Hierfür spielt Wasser und dessen elementare Verbundstoffe, Wasserstoff und Sauerstoff, eine der wichtigsten Rollen, wenn man in Betracht zieht, dass sowohl für die Energieversorgung aus Wasserstoff als auch für die Abwasserreinigung mittels Sauerstoff, ein riesiger Bedarf besteht. Aus diesem Grund stellt der Verbund zwischen erneuerbaren Energieressourcen und elektrolytisch-basierten Verfahren eine der Meilensteine in Richtung einer emissionsfreien Gesellschaft (Zero-Waste). Letztend-

lich ist die Herstellung von elektrolytischem Wasserstoff, neben Speicherung, Transport und Wandlung in nützliche Energie, eine der Komponenten zukünftiger Wasserstoffökonomie.

Abbildungen 1 und 2 zeigen den Energie- und Wasserverbrauch des letzten Jahrhunderts. Dabei ist zu beachten, dass der aktuelle Energiebedarf etwa 500 Exa-Joule beträgt, ungefähr die Menge an Energie welche die Sonne in einer Sekunde abgibt. Schon heute stellt sich die Frage heraus, wie die Gesellschaft diesen Bedarf in den kommenden Jahren ohne erneuerbare Energie- und ausreichende Frischwasserressourcen decken kann, wenn etwa dreimal soviel Energie wie heutzutage gebraucht wird.

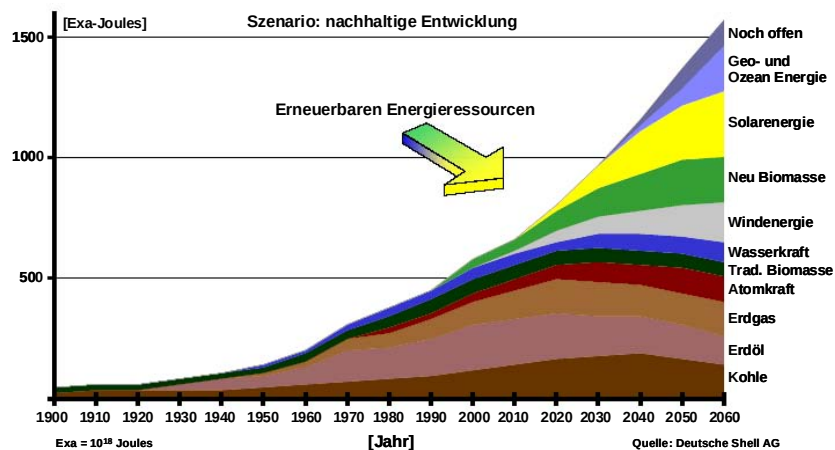


Abbildung 1: Energieverbrauch im letzten Jahrhundert [1]

Nebenbei stellt die Frischwasserknappheit für die Landwirtschaft einen zusätzlichen Druck dar, da dessen Verbrauch heute mehr als 70% des gesamten Wasservorkommens beträgt, und die Erwartungen aus dem World Water Development Report sprechen von einem Defizit von zirka 17% für das Ende der nächsten Jahrzehnte [2].

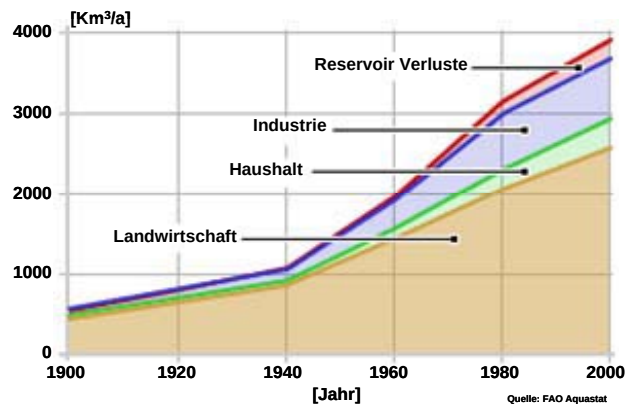


Abbildung 2: Wasserverbrauch im letzten Jahrhundert [2]

Aus diesem Grund und wegen der starken Nutzung an Frischwasserressourcen in der Metallindustrie gibt es einen Bedarf für den Einsatz elektrochemischer Abwasserreinigungsverfahren [3], insbesondere für die Elektrokoagulation zur effektiveren Reinigung von metallhaltigem Abwasser (Abbildung 3). Dabei wird als Nebeneffekt Wasserstoff kathodisch erzeugt während geeignetes Prozesswasser für den industriellen Einsatz zurückgewonnen wird.



Elektrokoagulation = Wasserwiederverwendung + Metallrecycling

Abbildung 3: Hintergrund und Ziel der Elektrokoagulation

2 Stand der Technik

Die Funktionsweise der Elektrokoagulation beruht auf Prinzipien der Kolloidalchemie zur Herstellung von einem Metallhydroxid-Gel, so dass die Absorption von gelösten Substanzen, sowohl anorganisch als auch organisch, erfolgen kann. Dabei wird eine Anordnung von Metallelektroden, als Elektrokoagulationsreaktor bezeichnet, aufgebaut und mittels einer Stromzufuhr, erfolgt die Bildung von OH^- -Partikeln nach drei bekannten Phänomenen: erstens eine Hydrolyse bei der die Metallionen erst freigesetzt werden, zweitens die Einbindung gelöster Ionen mittels Hydroxylbrücken, bekannt als Kondensation, und drittens die Agglomeration von OH^- -Partikeln in größeren Verbunden, als Komplexation genannt (Vergleich Bild 4).

Ähnlich wie bei Natronlauge NaOH oder Kalkmilch $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kommt es aufgrund der Zugabe von OH^- Ionen zu einer Konditionierung des pH-Wertes bei Neutralisierung von H^+ Ionen nach der Gleichung 1, was zur Fällung der gelösten Metalle beiträgt [4].

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad (1)$$

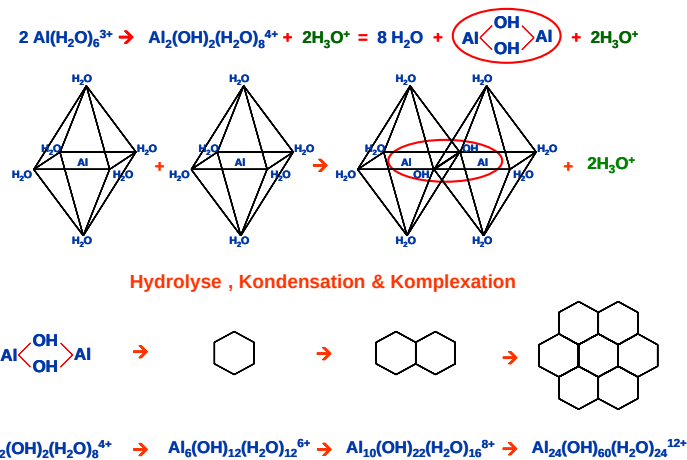
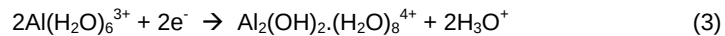


Abbildung 4: Funktionsweise der Bildung von Metallhydroxid mittels Elektrokoagulation [6]

Je nach Abwasser- und Schadstoff, eignen sich verschiedene Typen von Metallelektroden. Relevant für den Energieeinsatz und darüber hinaus eine der unterschätzten Eigenschaften dieses Verfahrens, wenn man die Elektrolysegleichung heranzieht (Gleichung 2), stellt die Nebenerzeugung von wesentlichen Mengen an Wasserstoff dar. Gleichung 3 stellt das Kondensationsbeispiel für den Fall mit Aluminiumelektroden vor. Dabei ist leicht nachzuvollziehen, dass für jede gebundene Hydroxylbrücke, ein Wasserstoffmolekül freigesetzt wird.



3 Materialien und Methoden

Durch finanzielle Unterstützung des Forschungsrahmenprogramms FP6 der Europäischen Kommission wurde eine Pilotanlage am IME gebaut, die es gestattet, die Prozessparameter der Elektrokoagulation zu untersuchen. Bild 5 zeigt die wichtigsten Anlagekomponenten.

1. pH-Aufbereitung
2. Elektrokoagulationsreaktor
3. Filtrationsstufe
4. Leitfähigkeitsmessgerät
5. pH-Messgerät
6. Stromrichter
7. Prozessleittechnik
8. Datenerfassung
9. Gasanalytik

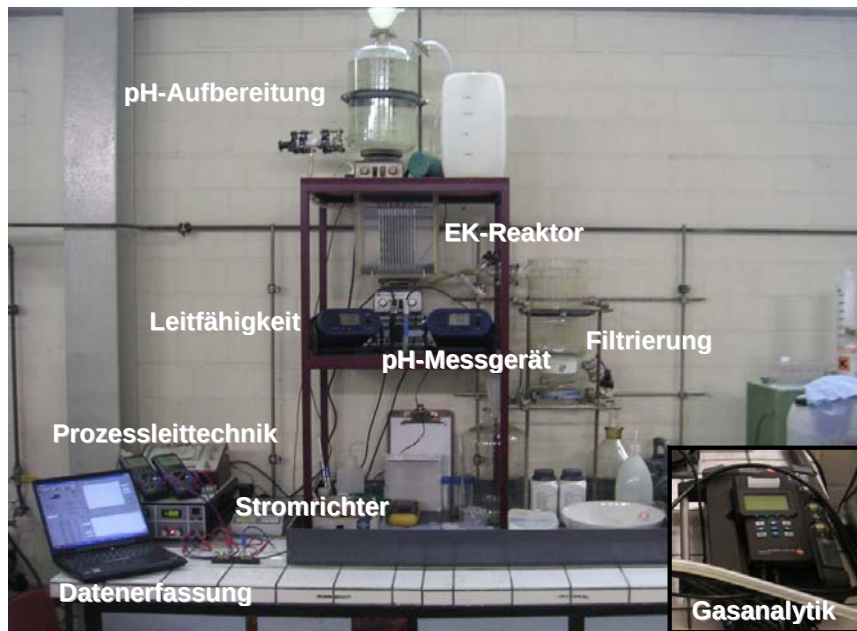


Abbildung 5: Elektrokoagulationsanlage am IME – RWTH Aachen

Derzeit wird gemeinsam mit Unternehmen aus der Metallindustrie an der Skalierung der Anlage in Pilot-Maßstab gearbeitet, um die Wirtschaftlichkeit des Elektrokoagulationsverfahrens besser einschätzen zu können.

4 Ergebnisse und Diskussion

Das Elektrokoagulationsverfahren wurde bisher mit verschiedenen Abwässern weitgehend ausprobiert, sowohl im kommunalen als im industriellen Bereich. Die Eignung der Elektrokoagulation zur Behandlung von kommunalen und industriellen Abwässern hat sich positiv erhebt. Bisher sind durch diese Verfahren höhere Entfernungsraten weit unter der Bestimmungsgrenze zu erreichen, wie z. B. Phosphor ($<0,05 \text{ mg/L}$) im kommunalen Abwasser [5], sowie Arsen ($<0,05 \text{ µg/L}$) oder Kupfer ($<0,005 \text{ mg/L}$) unter anderen Schwermetallen im industriellen Abwasser [6].

Abbildung 6 stellt die Ergebnisse aus der Behandlung von kommunalem Abwasser durch Elektrokoagulation dar, sowie den Effekt, der durch den Überschuss an Phosphor an die Umwelt verursacht wird, nämlich die sogenannte Eutrophierung, aufgrund der höheren Mengen an Nährstoffen vor der Behandlung. Hierfür würden dezentrale Abwasserreinigungsanlagen eine umweltfreundliche Lösung zu drei lebenswichtigen Problemen beisteuern, die für eine nachhaltige Entwicklung von Bedeutung sind: Die Wasserwiederverwendung, eine rationelle Abfallwirtschaft und nicht zuletzt, eine saubere Energieversorgung (vergleich Abb. 10).

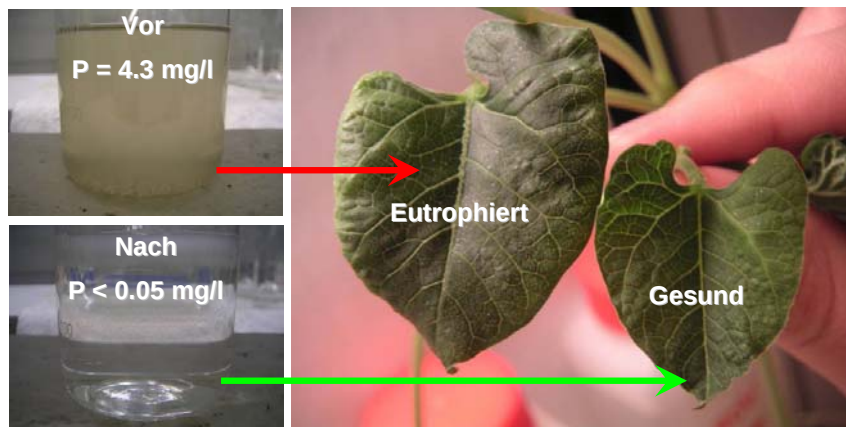


Abbildung 6: Phosphorentfernung aus kommunalem Abwasser durch Elektrokoagulation [5]

Aufgrund dessen höherem Verschmutzungsgrad bzw. höherer Leitfähigkeit, stellen sich industrielle Abwässer aus der Metallindustrie als besonders günstig heraus. Bei Prozesswassereigenschaften wie z. B. Leitfähigkeit oder pH-Wert, heben sich die elektrolytischen Verhältnisse, aus einer rein elektrischen Sicht, positiv heraus. Dabei ist nicht zu vermeiden, dass aufgrund des Gehalts an anderen Substanzen bzw. Schadstoffen, sowohl Nebenreaktionen als auch unerwünschte Nebenprodukte entstehen können.

Beispielhaft ergibt sich die 100% Entfernung von hochgiftigem Arsen aus der Abwasserreinigung einer Rückstandverbrennungsanlage, durchgeführt an der Elektrokoagulationsanlage des IME. Während dieser experimentellen Untersuchungen ist mittels der Marshschen Probe (siehe Abbildung 7) sowie durch entsprechenden Prüfröhrchen (siehe Abbildung 8), die Entstehung von giftigem Arsenwasserstoff AsH_3 nachgewiesen worden.

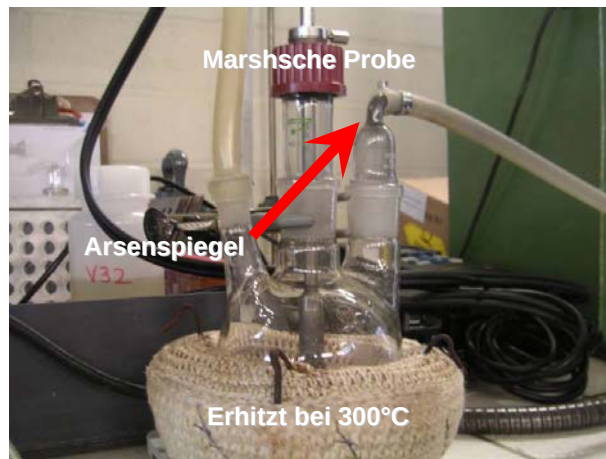


Abbildung 7: Thermische Zersetzung des Arsenwasserstoffs durch die Marshsche Probe



Abbildung 8: Prüfröhrchen zur Bestimmung von Arsenwasserstoff in Abgasen

Trotz dessen Giftigkeit, ist Arsenwasserstoff eine sehr instabile Verbindung, dessen Zersetzung in seine Bestandteile bei niedriger Temperatur, unter 300°C, erfolgen kann. Nach entsprechender thermischer Behandlung könnte dieser Wasserstoff, mit über 10% des gesamten Energieverbrauchs, als Energieträger wiederverwendet bzw. recycelt werden.

Abbildung 9 zeigt den Energieverbrauch der Elektrokoagulationsreaktor zur Behandlung von 10 Liter kommunalem Abwasser in 10 Minuten. Nach 5 Minuten hat das System seine Stabilität gefunden und nach etwa 10 Minuten erreicht der Wasserstoffgehalt einen konstanten Wert von 0,8%, was einem energetischen Wert von 1 Wh volumenbezogen entspricht, beim 20 Wh Gesamtenergieverbrauch. Positiv hebt sich der Abbau von Sauerstoffgas bei dieser Art von Wasserstoffherstellung hervor, was eine Gefahr der Knallgasexplosion vermeidet.

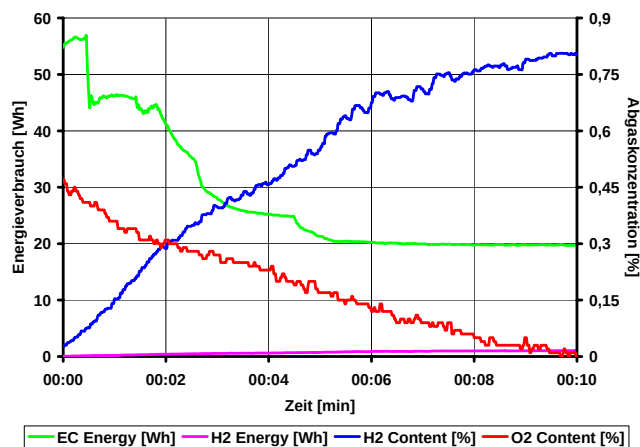


Abbildung 9: Darstellung des Energieverbrauchs vs. Konzentration von Nebenabgasen

Die Elektrokoagulation stellt ein kompetentes Verfahren zur Abwasserreinigung dar, welches bei entsprechender Optimierung wirtschaftlich arbeiten kann. Synergien im Zuge von Prozesswassereigenschaften, wie z.B. ein saurer pH-Wert oder eine hohe Leitfähigkeit herkömmlich anwesend bei industriellen Abwässern aus der Metallverarbeitung, und die Eignung des Verfahrens zum Betrieb durch erneuerbare Energiequellen, stellen die Elektrokoagulation als einen möglichen Meilenstein dar. Auf diese Weise kann man zu einer umweltfreundlichen Lösung in Richtung einer nachhaltigen Entwicklung des Energie- und Wasserwirtschaft beisteuern.

[illegible]

Dieses „Zero-Waste“ Konzept wird weitgehend erforscht und optimiert für die Entfernung von verschiedenen Arten von Schadstoffen und die Herstellung von elektrolytischem Wasserstoff mit dem Ziel eine optimierte Wasserstoffökonomie zu gestalten, welche die Wiederverwertung von Abfällen und Abwässern Richtung einer emissionsfreien Gesellschaft unterstützt.

6 Literaturangaben

- [1] Deutsche Shell AG (2003): Weltenergieverbrauch bis 2060. <http://www.shell.de>
- [2] UNEP (2003): World Water Development Report, Water for People – Water for Life, United Nations Environment Programme, Paris
- [3] Rodriguez J, Stopic S, Friedrich B (2007): Drawbacks and Opportunities from Electrocoagulation Technology in the Wastewater Treatment, Proceedings at the European Metallurgical Conference EMC, Düsseldorf
- [4] Rodriguez J, Schweda M, Stopic S, Friedrich B (2007): Techno-Economical Comparison of Conventional Hydroxyde Precipitation and Electrocoagulation for Heavy Metal Removal from Industrial Wastewater, Metall Journal, Heft 4/2007
- [5] Rodriguez J, Krause G, Friedrich B (2007): Electrocoagulation as Decentralized Wastewater Treatment towards a Sustainable Development. Conference on Advanced Sanitation, International Water Association IWA, Aachen
- [6] Rodriguez J, Stopic S, Krause G, Friedrich B (2007): Feasibility Assessment of Electrocoagulation towards a New Sustainable Wastewater Treatment. Env Sci Pollut Res, DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/espr2007.05.424>

Einsatzgebiete und technische Voraussetzungen für Brennstoffzellen in APU-Anwendungen

Ralf Peters, Thomas Grube, Joachim Pasel, Remzi Can Samsun

Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3)

Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich

Kurzfassung

Brennstoffzellen-APUs bieten die Möglichkeit einer emissionsarmen und effizienten Stromerzeugung. In der Luftfahrttechnischen Anwendung z. B. können im Vergleich zur konventionellen Technologie einer Gasturbine signifikante Mengen an Kerosin und damit an CO₂ eingespart werden. Für den Einsatz von Brennstoffzellen-APUs sind die Randbedingungen von Bedeutung, die sich aus der Kombination der betrachteten Anwendung, deren benötigter elektrischer Leistung und des zu verwendenden Kraftstoffs ergeben. In der Schifffahrt muss die größte Leistungsspanne zwischen 5 kW_e und 5 MW_e abgedeckt werden. Die meisten Anwendungen ergeben sich jedoch im Bereich zwischen 5 und 50 kW_e. Brennstoffzellen-APUs haben vor allem dann gute Chancen zu einem marktfähigen Produkt zu werden, wenn sie auf Kraftstoffe mit existenten Infrastrukturen wie Benzin, Diesel oder Kerosin zurückgreifen. Dabei muss der benötigte Wasserstoff mittels geeigneter Reformierungsverfahren aus diesen Kraftstoffen gewonnen werden.

Zur Darstellung einer Brennstoffzellen-APU ist eine Fülle an Kombinationsmöglichkeiten für die unterschiedlichen Brennstoffzellentypen mit den unterschiedlichen Reformierungsverfahren möglich. Aus heutiger Sicht wird ein Brennstoffzellensystem basierend auf einer autothermen Reformierung in Kombination mit einer HT-PEFC schneller und zu einem früheren Zeitpunkt zu viel versprechenden Wirkungsgraden im Bereich von 32 % bis 36 % kommen als andere Systemkombinationen.

1 Einleitung

Der Bedarf an elektrischer Energie in Transportmitteln des Straßen-, Schifffahrts- und Luftfahrtbereichs nimmt in den nächsten Jahren weiter zu. Gründe sind hierfür zum einen der stetig steigende Umfang an Komfort-, Sicherheits-, und Steuerungsfunktionen in Fahrzeugen. Zum anderen werden Nebenverbraucher, die traditionell mit mechanischer Leistung durch die Antriebsmaschine versorgt werden, heute zunehmend elektrifiziert. Ein Vorteil liegt in der Möglichkeit, durch mechanische Entkopplung der Nebenverbraucher vom Antrieb deren Leistungsversorgung dem zeitabhängigen Bedarf besser anpassen zu können.

Die steigende Nachfrage nach elektrischer Leistung verlangt in der Konsequenz auch nach einer leistungsfähigeren Stromversorgung. In Personenkraftfahrzeugen kann dies bisher noch durch eine traditionelle Lichtmaschine realisiert werden. Leistungsfähigere Systeme stellen innovativere Kurbelwellen-Generatoren dar. In Flugzeugen befinden sich bereits heute separate Stromerzeugungsaggregate, die letztendlich auf einer Turbine basieren, die Kerosin verbrennt. Diese Systeme werden nur am Boden verwendet und weisen installierte

elektrische Leistungen von 150 – 400 kW_e auf. Als Bezeichnung für diese Stromerzeugungsaggregate wird der englischsprachige Begriff der *Auxiliary Power Unit*, kurz APU, gewählt. Die APU stellt unabhängig vom Antrieb elektrische Leistung bereit und kann zum einen die Antriebsmaschine entlasten. Zum andern ist auch in Stillstandsphasen eine leistungsfähige Stromversorgung möglich. Letzteres ist besonders vorteilhaft, da der Betrieb der Antriebsmaschine zum ausschließlichen Zweck der Stromerzeugung bei in der Regel sehr kleiner Teillast auch mit einem entsprechend geringen Wirkungsgrad verbunden ist. Dementsprechend führt der Einsatz von Systemen mit besonders niedrigen Schadstoff- und Lärmemissionen zu einer deutlichen Verbesserung der Umwelteigenschaften von Fahrzeugen. Zum Beispiel könnte so die Immissionssituation an Flughäfen oder Häfen wesentlich verbessert werden. Es existieren bereits heute in einigen skandinavischen Ländern emissionsorientierte (v.a. NO_x und SO_x) Gebührensysteme für Schiffe für die Zeit des Be- und Entladens [1] und entsprechende Regelungen an europäischen Flughäfen [2].

2 Rahmenbedingungen für den Einsatz von Brennstoffzellen in APUs

Brennstoffzellen bieten im Allgemeinen die Möglichkeit einer emissionsarmen und effizienten Stromerzeugung. Für die Entwicklung solcher Brennstoffzellen-APUs sind die Randbedingungen entscheidend, die sich aus der Kombination der betrachteten Anwendung, deren benötigter elektrischer Leistung und des zu verwendenden Kraftstoffs ergeben. Abbildung 1 zeigt zunächst verschiedene Brennstoffzellentypen, die unterschiedliche Betriebstemperaturen aufweisen, und in verschiedenen Leistungsklassen existieren. Stationäre Systeme sind nur in begrenztem Umfang auf ein kompaktes Design ausgelegt, sondern darauf optimiert, hohe Wirkungsgrade und lange Betriebszeiten zu erreichen. Die SOFC im tubularen Design und die MCFC sind für mobile Anwendungen eher nicht geeignet.

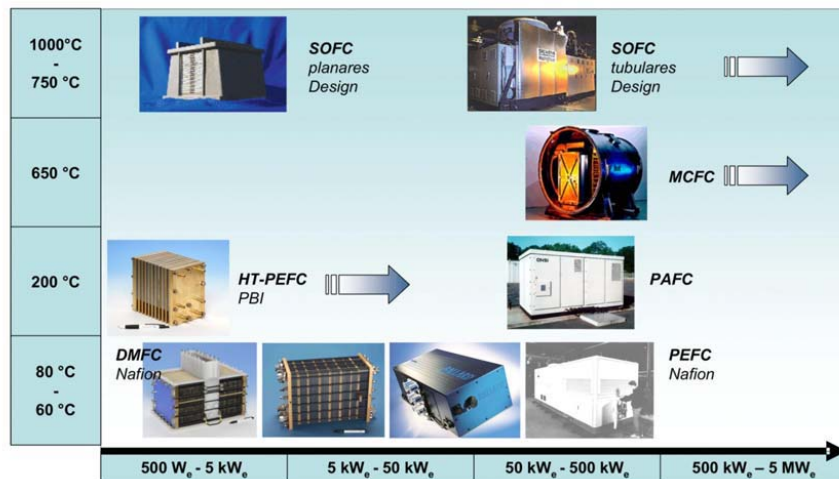


Abbildung 1: Brennstoffzellentypen für mobile, portable und stationäre Anwendungen in Abhängigkeit vom Leistungsbereich

Man findet in der Literatur und auf einschlägigen Messepräsentationen SOFCs im planaren Design im Leistungsbereich 1 – 5 kW_e, DMFCs von einigen wenigen Watt bis hin zu 2 kW_e, PEFCs von 1 – 80 kW_e und in jüngster Zeit HT-PEFC Stacks zwischen 1 – 3 kW_e, die neuartige PBI-Membranen verwenden. PEFC Stacks wie sie für den Fahrzeugantrieb mit Wasserstoff als Energieträger entwickelt wurden, sind sicherlich am weitesten entwickelt, aber meist nicht für den Reformatbetrieb in Kombination mit einer Brenngaserzeugung aus fossilen Energieträgern geeignet.

Abbildung 2 zeigt einige APU-Anwendungen in Abhängigkeit von der benötigten Leistung. Man erkennt, dass in der Schifffahrt die größte Leistungsspanne abgedeckt werden muss. Vom Segelboot im kW_e-Bereich bis hin zu APU-Leistungen von einigen MW_e für große Überseecontainerschiffe sind Brennstoffzellen zunächst denkbar – unter der Voraussetzung, dass Stacks oder modulare Stackssysteme dieser Leistungsklasse existieren und ein reformierbarer Kraftstoff an Bord vorhanden sind. Im Personentransport werden in der Luftfahrt, bei Fähren und im Bahnverkehr hohe APU-Leistungen für das gesamte Transportmittel verlangt. Bei Zügen ist ein modular aufgebautes Konzept denkbar, wenn entwickelte 5 – 10 kW_e-Systeme aus anderen Bereichen existieren. Abbildung 2 zeigt aber sehr deutlich, dass sich der Großteil der Anwendungen auf den Leistungsbereich 5 – 50 kW_e konzentriert.

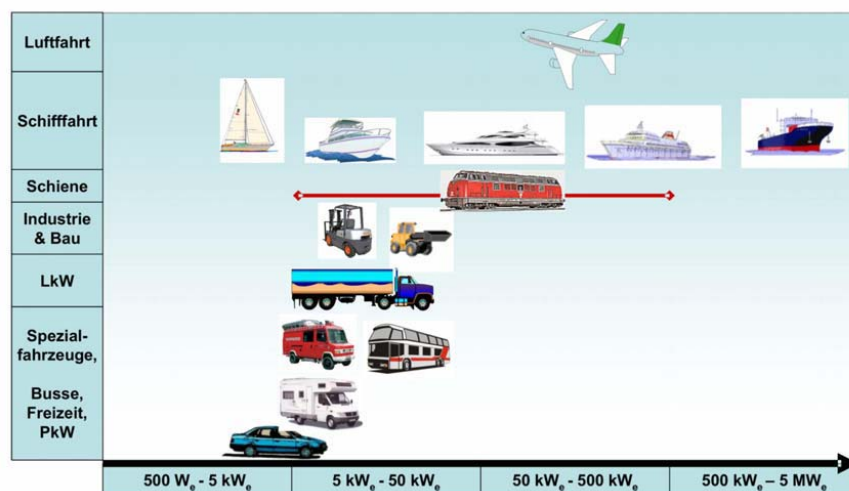


Abbildung 2: Einsatzgebiete einer Bordstromversorgung (Auxiliary Power Unit, APU)

Tabelle 1 zeigt die Zieldaten des US-Department of Energy aus dem Jahr 2006 [5], die im wesentlichen auf Nutzfahrzeuge ausgerichtet sind, im Vergleich zu den Zieldaten für die Pkw-Anwendung [4]. Man muss hierbei beachten, dass die Zielwerte die SOFC-Entwicklung im SECA-Programm berücksichtigen und die Zyklisierbarkeit von SOFC-Stacks ein Kernthema der Entwicklung ist. Die Zieldaten für Pkw sind nach den Angaben aus Tabelle 1 in den Punkten Leistungsdichte und Kosten wesentlich anspruchsvoller als die DOE-Ziele für 2010. Die zu erreichende Lebensdauer ist bei Nutzfahrzeuganwendungen mit 20 000 h wesentlich länger als für Personenkraftwagen mit 5 000 h. Die angestrebten Leistungsdichten für luft-

fahrttechnische Anwendungen sind mit 670 W_e/l nach [6] auf Grund der deutlich höheren Leistungen von 150 – 400 kW_e nicht vergleichbar.

Tabelle 1: Zieldaten für ein APU-System nach Grube et al. [3]

Zielgrößen	Pkw nach [4] 2000	DOE [5] Status 2005	DOE [5] Target 2010
Elektrische Leistung	10 kW		3-30 kW
Leistungsdichte	333 W/l	25 W/l	100 W/l
Massenspezifische Leistung	250 W/kg	25 W/kg	100 W/kg
Lebensdauer	5000 h	100 h	20000 h
Lastspreizung	1:20	-	-
Kosten für 50000 bzw. 100000 Einheiten basierend auf Zieldaten	40 €/kW	> 2000 €/kW	400 €/kW
Effizienz	35 %	15 %	35 %
Startzeit	k.A.	60-90 min	15-30 min
Zyklenzahl	k.A.	5	150
Emissionen	< SULEV	k.A.	k.a.

Wie sieht der tägliche Bedarf einer APU aus? Vielfach existieren nur unzureichende Analysen über den tatsächlichen Bedarf, insbesondere über Leistungsspitzen und den allgemeinen Tagesbedarf. Abbildung 3 zeigt Beispiele aus zwei Studien [7, 8]. Diese Daten können bei der Systemauslegung genutzt werden, um mittels einer Hybridisierung mit einer Batterie das Brennstoffzellen-System zu verkleinern. Studien in den USA haben den elektrischen Leistungsbedarf im Lkw [7] und für Flugzeuge [8] analysiert. Die einzelnen elektrischen Verbraucher bzw. die Betriebsmodi mehrerer Flugzeugtypen wurden analysiert. Man erkennt in Abbildung 3 bei der Lkw-Anwendung, dass ca. 2,5 kW_e für 1,5 Stunden täglich für die Kabinenheizung aufgewendet werden müssen. Tagsüber fallen ca. 2 kW_e für 1,5 Stunden für die Kabinenklimatisierung an. Je nach Studie werden täglich 5 – 10 kWh_e benötigt. Bei Luftfahrttechnischen Anwendungen wird die APU zurzeit nur am Boden betrieben. Im Durchschnitt kann eine tägliche sogenannte Mission drei – fünf Passagierein- und -ausstiegsvorgänge und die entsprechende Reinigung dazwischen beinhalten. Hinzu kommen die morgendliche Kabinenkühlung und die sich anschließende Klimatisierung der Kabine. In der Spitze geben die Autoren [8] 450 kW_e für viermal 30 Minuten an. Ein Zehntel dieser Leistung wird bei der nächtlichen Wartung für 2,75 Stunden benötigt. Insgesamt werden 2 000 kWh_e täglich benötigt. Bei einem durchschnittlichen APU-Wirkungsgrad von 20% werden somit ca. 200 l Kerosin täglich für den APU-Betrieb benötigt und es fallen täglich zwischen 450 – 500 kg CO₂ als Treibhausgas an. Im Vergleich hierzu findet man in der Literatur Angaben für den Lkw zwischen 8 und 140 l Diesel täglich und CO₂-Emissionen zwischen 19 und 360 kg CO₂ /Tag, die durch den Leerlauf der Antriebsmaschine verursacht werden. Die Quellen [7], [9] und [10] geben Dieselverbräuche von 18 l/Tag beziehungsweise 19 l/Tag mit entsprechenden Werten für die CO₂-Emissionen von 45 und 49 kg CO₂ /Tag an.

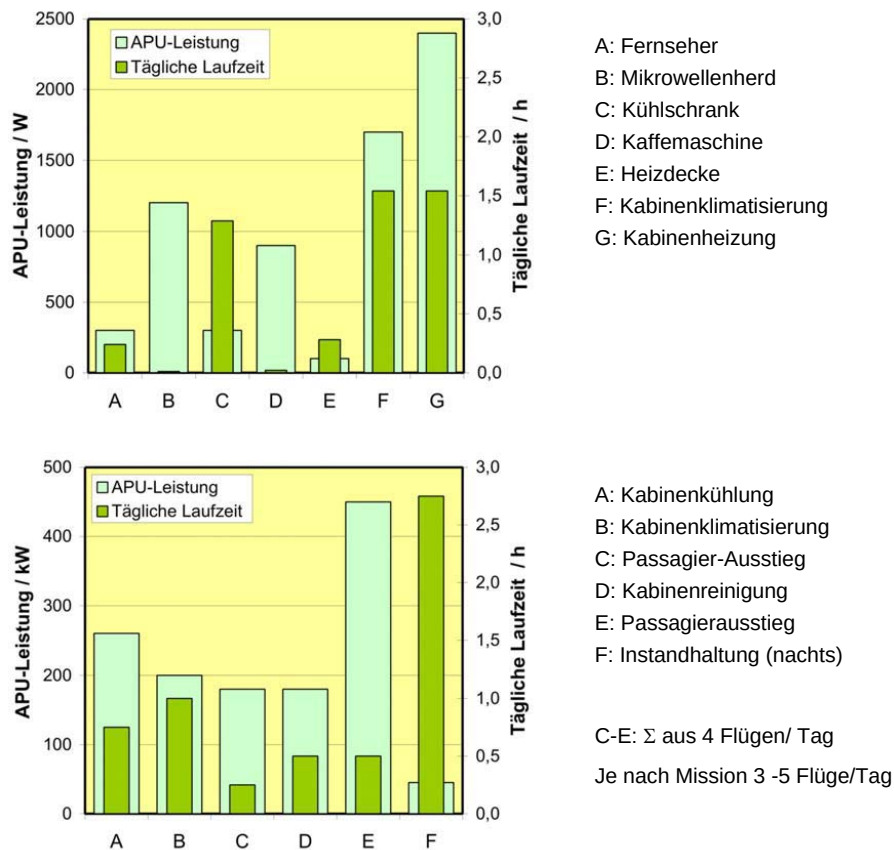


Abbildung 3: Verbraucherspezifische APU-Leistung und tägliche Laufzeit für Lkw [7] und Flugzeug [8]

3 Kraftstoffe für Brennstoffzellen in der APU-Anwendung

Das zuvor beschriebene Anwendungsspektrum macht deutlich, dass insbesondere solche APUs aussichtsreich sind, die auf Basis gebräuchlicher Kraftstoffe Strom erzeugen. Für die Bordstromerzeugung von Kraftfahrzeugen oder Flugzeugen kommen beispielsweise nur Brennstoffzellensysteme auf Basis von Kerosin, Diesel oder Benzin mit entsprechender Brenngaserzeugung in Frage. Alternative Kraftstoffe wie Wasserstoff, Methanol oder andere Alkohole sind für den Massenmarkt auf Grund der fehlenden Infrastruktur derzeit nicht verfügbar. Dagegen sind für Nischenanwendungen aber auch Kraftstoffe wie Wasserstoff und Methanol denkbar. Beispiele sind die Notstromversorgung von Umsetzerstationen auf Basis von Wasserstoff und für leichte Traktionsaufgaben bis zu 2 kW_e die Anwendung der „Direct Methanol Fuel Cell“ (DMFC) zur Stromerzeugung für den Elektroantrieb.

Betrachtet man die in der Infrastruktur derzeit vorhandenen Kraftstoffe, findet man unterschiedliche Spezifikationen im Hinblick auf das Siedeverhalten, die chemische Zusammensetzung, die Additiv-Zugabe und den Schwefelgehalt. Diese Eigenschaften wirken sich stark auf das Design der Brenngaserzeugung aus, d.h. auf die Verfahren zur Umwandlung des Kraftstoffs in ein für die Brennstoffzelle verträgliches Brenngas aus. Besondere Beachtung verlangt das Siedeverhalten des Kraftstoffs bezüglich der Gemischbildung. Abbildung 4 zeigt das Siedeverhalten verschiedener Kraftstoffe und zweier Rohöle, aus denen in der Raffinerie die entsprechenden Qualitäten über Destillation und Veredlung produziert werden. Eine optimale Gemischbildung ist im Bereich höherer Siedetemperaturen entscheidend, da die vollständige Verdampfung in der Reihenfolge Benzin, Kerosin, Diesel, Heizöl EL schwieriger ist.

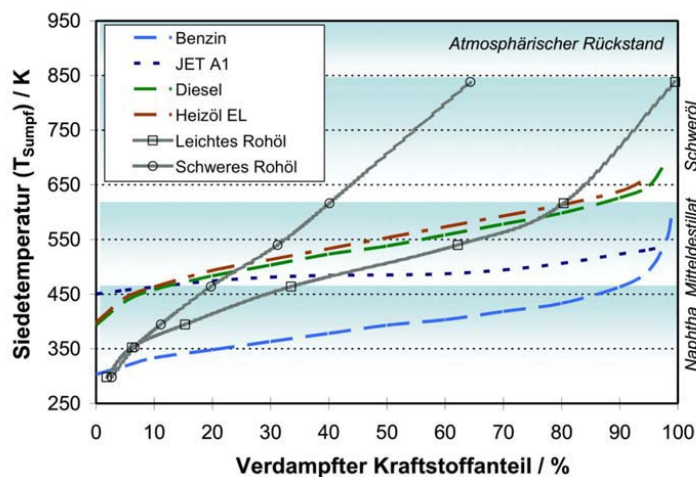


Abbildung 4: Siedeverhalten verschiedener Kraftstoffe bei atmosphärischer Rektifikation

Hohe Anteile an Aromaten und Olefinen können zu schlechteren Reformierungseigenschaften führen [10]. Benzin kann bis zu 15% Olefine und 35-40% Aromaten enthalten [4], während in Diesel max. 30% Aromaten und 5% Olefine enthalten sind. Insbesondere Heizöl enthält längere bzw. stärker verzweigte Kohlenwasserstoffe, wobei der Aromatenanteil bei ca. 25% liegt. Additive werden den Kraftstoffen zur Einstellung definierter Eigenschaften zugegeben. Viele enthalten nur organische Kohlenwasserstoffverbindungen, aber Zusätze wie einige Antischaummittel im Diesel, die auf Silikonölen basieren, wirken Katalysator schädigend. Schwefelhaltige Substanzen wirken sich in besonderem Maße als Katalysatorgift in der Brennstoffzellentechnik aus und dürfen nur in geringen Mengen (< 10 ppm S) im Kraftstoff enthalten sein, um eine irreversible Schädigung der Reformierungskatalysatoren zu vermeiden. Je nach Kraftstoffart ist Schwefel in unterschiedlichen Stoffklassen in den Kraftstoffen vorhanden. Benzin enthält zu großen Teilen Thiophene, Kerosin Benzothiophene und Heizöl Dibenzothiophene, wobei die beiden letzteren besonders schwierig aus dem Kraftstoff zu entfernen sind. Die Betrachtung der gesetzlich zulässigen Schwefelgehalte in gängigen Kraftstoffen zeigt, dass insbesondere Heizöl mit 2 000 ppm (1 000 ppm ab 2008) und

Kerosin mit 3 000 ppm große Mengen zulässt. Die tatsächlichen Gehalte sind vor allem im Kerosin mit 100 – 500 ppm S weitaus geringer. Insbesondere Heizölsorten mit Schwefelgehalten kleiner 50 ppm sind auf dem Markt erhältlich. Da zukünftige Verbrennungsmotoren mit besseren bzw. saubereren Kraftstoffen niedrigere Emissionswerte erreichen können, wurden von verschiedenen Kraftstoffproduzenten sehr saubere Kraftstoffe an den Zapfsäulen eingeführt. Premium-Dieselsorten, wie z.B. ARAL Diesel Ultimate enthalten nur 15% Aromaten, 1% Olefine und Schwefelanteile deutlich kleiner 10 ppm. Diese Kraftstoffe eignen sich besonders vorteilhaft für die Reformier- und Brennstoffzellentechnik und können als verfügbare Kraftstoffe für die APU im Transportsektor angesehen werden.

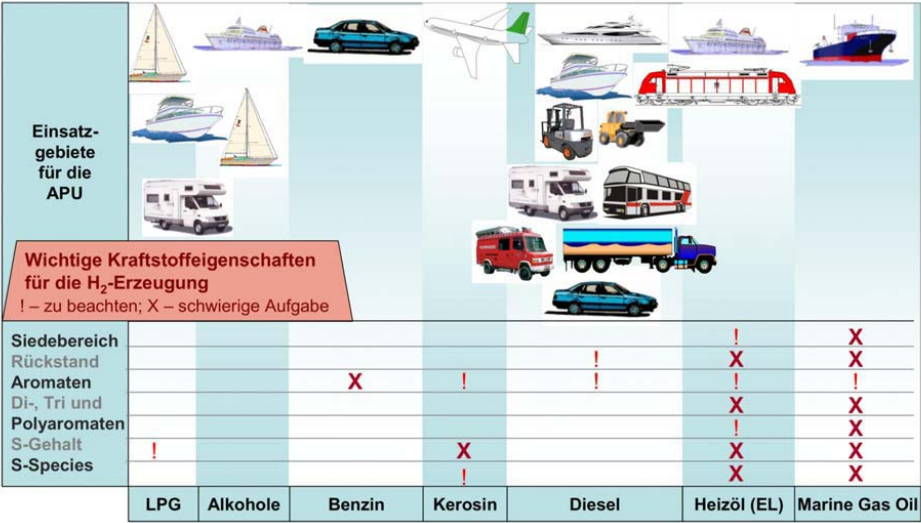


Abbildung 5: Kraftstoffe für die APU-Anwendung

Abschließend zeigt Abbildung 5 die Kraftstoffe, die für die unterschiedlichen Anwendungen vorhanden sind. Auf Grund der zuvor diskutierten Kraftstoffeigenschaften wurden die Markierungen „Zu beachten“ und „schwierig“ eingeführt. Das in der Schifffahrt verwendete *Marine Gas Oil* ist eine Mischung aus Diesel und bis zu 15% Bunkergasölen bzw. Rückstandsölen und daher für den Einstieg in die Brennstoffzellentechnik am wenigsten geeignet. Kerosin weist aus thermodynamischer Sicht gute Verdampfungseigenschaften auf. Vor einem flächendeckenden Einsatz von Brennstoffzellen-APUs muss aber die Schwefelproblematik im Kerosin gelöst werden. Benzin verdampft zwar bei niedrigen Temperaturen und weist keine Rückstände auf, aber es enthält größere Mengen an Aromaten und Olefinen. Dieselmotoren sind bei den dargestellten APU-Anwendungsgebieten am meisten verbreitet. In Kombination mit der benötigten Leistung ergibt sich vorzugsweise eine erste Anwendung im Leistungsbereich 5 – 10 kW_e basierend auf Diesel als Energieträger.

Die wichtigste Voraussetzung für den Einsatz von Diesel für Brennstoffzellen-APUs ist die Reformierbarkeit des Kraftstoffs Diesel. Abbildung 6 zeigt experimentelle Ergebnisse zur autothermen Reformierung von Diesel und Kerosin – einem von mehreren möglichen

Verfahren – in einem Langzeitversuch. Es wurde eine Premium-Dieselqualität verwendet wie sie in Deutschland auch im Tankstellennetz flächendeckend vorhanden ist. Der Kraftstoff enthält Schwefelanteile deutlich kleiner als 10 ppm und weniger als 20 % Aromaten. Wichtig ist die vollständige Umsetzung des Kraftstoffs, um Schädigungen durch höhere Kohlenwasserstoffe in den nachfolgenden Apparaten zu vermeiden. Erreicht wurden 99,7% nach 1 000 h beim Betrieb mit Diesel und 99% nach 2000 h für schwefelarmes Kerosin. Nach einer Regeneration des Katalysators lassen sich 99,8% des Kerosins umsetzen. Des Weiteren lässt sich mit zunehmender Betriebsdauer eine verminderte Aktivität für die Wasser-Gas-Shift Reaktion feststellen. Hierdurch sinkt der Wasserstoffanteil im Produktgas. Dies muss bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen durch den nach geschalteten Shiftreaktor kompensiert werden. Weitergehende Informationen findet man in [12, 13].

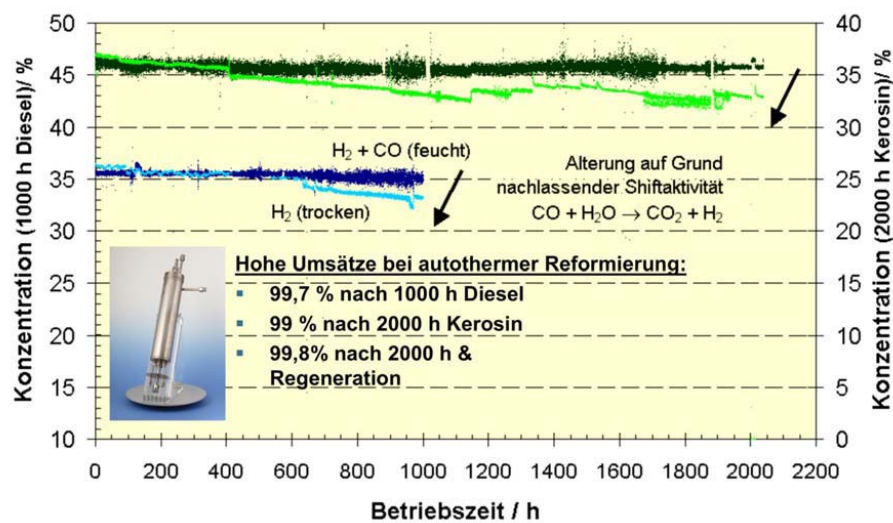


Abbildung 6: Experimente zur Langzeitstabilität bei der autothermen Reformierung von Diesel und Kerosin [12]

4 Verfahrensauswahl und -auslegung

Von den unterschiedlichen Brennstoffzellentypen sind Membranbrennstoffzellen (Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC) dank ihres einfachen Aufbaus und ihrer guten Handhabbarkeit besonders für die mobile Energieversorgung in APUs geeignet. Die Gasaufbereitung ist bei der „konventionellen“ PEFC (Nafion, 80°C) aufgrund der geringen Toleranz gegenüber CO mit Konzentrationen von maximal 100 ppm sehr aufwändig. Die Technologie der Niedertemperatur-Brennstoffzelle ist im mobilen Bereich derzeit auf den direkten Einsatz von reinem Wasserstoff fokussiert. Gründe hierfür sind die mäßige Dynamik des Brenngaserzeugungssystems für die Antriebsanwendung, die mangelnde Gasqualität der CO-Feinreinigung bei Lastwechseln und die unzureichende Leistungsdichte des Gesamtsystems für

den Einsatz im Pkw. Darüber hinaus ist das Wasser- und Wärmemanagement bei derzeitigen Systemen mit Arbeitstemperaturen von 80 °C sehr komplex.

Für den mobilen oder transportablen Einsatz wird von den Firmen BMW [14] und STAXERA [15] die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC bevorzugt. Man erwartet folgende Vorteile:

- Kohlenmonoxid und Methan sind neben Wasserstoff Brenngase für die SOFC und können elektrochemisch umgesetzt werden. Geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen sind bei Betrieb mit flüssigen Kraftstoffen ebenfalls tolerabel.
- Der Wegfall der Befeuchtung bei Anodengasrückführung vereinfacht das System.

Aktuelle Arbeiten befassen sich mit der deutlichen Steigerung der Leistungsdichte in einem kostengünstigeren und fahrzeugtauglichen Design. Für letzteres müssen vor allem die Vibrationsbeständigkeit und die Anzahl der An- und Abfahrzyklen in einem definierten Modus verbessert werden. Im Hinblick auf die Zyklierfähigkeit der SOFC ist eine redox-stabile Anode notwendig.

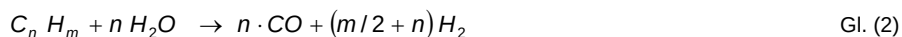
Eine andere Option ist die Hochtemperatur-PEFC mit Arbeitstemperaturen zwischen 140 °C und 200 °C. Mögliche Materialien sind unter anderen H₃PO₄-dotierte PBI-Membranen. Es werden folgende Vorteile erwartet:

- Die höhere CO-Toleranz erlaubt den Betrieb mit Reformat (1 – 2% CO) anstelle von hochreinem Wasserstoff
- Der Wegfall der Befeuchtung vereinfacht das System.
- Die verbesserte Kinetik der Elektrodenreaktionen durch die erhöhte Betriebstemperatur senkt den Bedarf an Edelmetallkatalysator

Mit der Auswahl des Reformierungsverfahrens werden wichtige Daten bezüglich Masse, Volumen, Wirkungsgrad und zeitlichem Verhalten des Gesamtsystems festgelegt. Neben der Wahl des Brennstoffzellentyps wird damit der Rahmen für die Wirtschaftlichkeit des APU-Systems gesteckt. Im ersten Schritt der Brenngaserzeugung wird der Kraftstoff verdampft, mit einem oder mehreren Oxidationsmitteln gemischt und in einem Reaktor mittels chemischer Reaktionen in ein wasserstoffreiches Produktgas umgewandelt. Mögliche Reformierungsverfahren sind die partielle Oxidation (POX) nach Gl.(1),

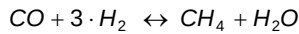


die Dampfreformierung nach Gl.(2)



und die autotherme Reformierung (ATR) nach den Gln.(1, 2). Die für die Dampfreformierung Gl.(2) notwendige Wärme wird durch die partielle Oxidation des Kohlenwasserstoffs (siehe Gl.(1)) bereitgestellt. Simultan zu den Reaktionen der autothermen Reformierung laufen die Shiftreaktion Gl.(3) und die Methanisierung Gl.(4) auf dem Katalysator ab. Wird die Reformierung katalytisch nach Reaktionsgleichung (1) durchgeführt, spricht man von einem CPOX-Verfahren.





Gl. (4)

Wichtige Parameter für den ATR-Prozess sind Temperatur, Druck, das Sauerstoff zu Kohlenstoffverhältnis O_2/C und das Wasserdampf zu Kohlenstoffverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$. Letztere bestimmen beide die Eingangskonzentration des Luft-Wasserdampf-Kohlenwasserstoffgemischs. Diese Parameter sind so zu wählen, dass eine Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen vermieden wird. Die Bildung von Methan ist ebenso möglichst zu vermeiden. Weitere Angaben zu den Reformierungsverfahren findet man in [12, 16].

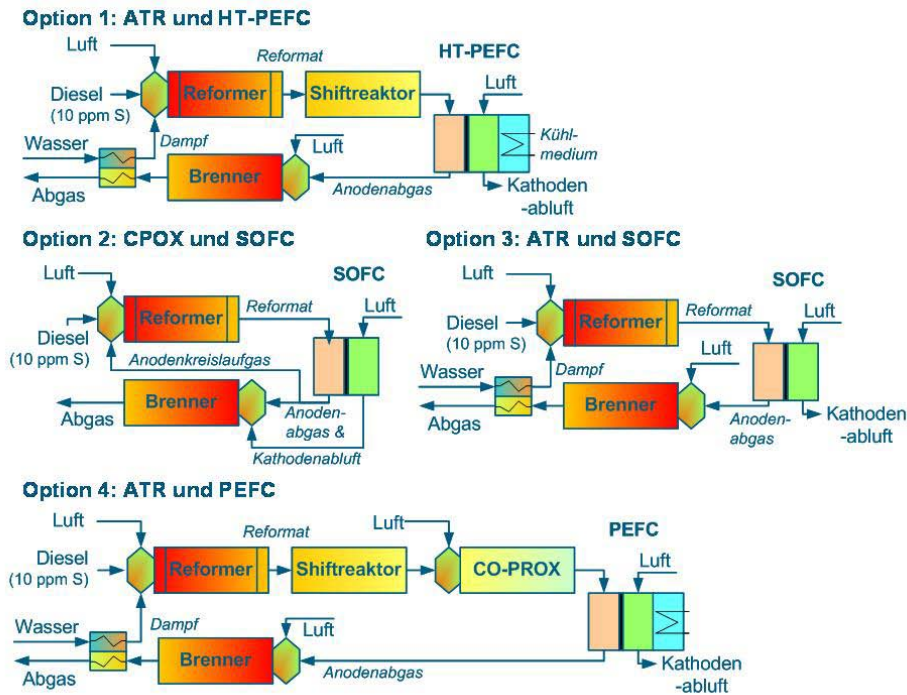


Abbildung 7: Mögliche Kombinationen aus Reformierungsverfahren und Brennstoffzellentyp.

Die Verfahren zur Wasserstoffproduktion autotherme Reformierung (ATR), katalytische partielle Oxidation (CPOX) und Dampfreformierung (SR) wurden in Kombination mit einer Hochtemperatur-PEFC in [17] analysiert. Bezogen auf den Wirkungsgrad sind die Verfahren demnach vergleichbar. Nach Ersoz et al. [18] ergeben sich für die Dampfreformierung deutlichere Vorteile von 5% absolut im Systemwirkungsgrad für ein PEFC-System gegenüber der autothermen Reformierung. Nach Specchia et al. [19] betragen die Unterschiede wie in dieser Studie – bei deutlich höheren $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -Verhältnissen ebenfalls 1 – 1,5%. Im Pinch-Point-Diagramm nach Linnhoff [20] erkennt man, dass höhere Wirkungsgrade mit einem höheren Bauaufwand für die Wärmeaustauscher verbunden sind. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind auf die Kombinationen ATR/ HT-PEFC, CPOX/ SOFC und ATR/ SOFC fokussiert. Ein Vergleich ATR/ SOFC mit ATR/ PEFC erfolgte bereits in [3].

Die einzelnen Prozessschritte wurden im Simulationsprogramm PRO-II (Fa. SimSci) nachgebildet und miteinander verschaltet. Hieraus lassen sich z.B. die erreichbaren Wirkungsgrade, adiabate Reaktortemperaturen und die benötigten oder abzugebenden Wärmeströme berechnen. Fasst man die Wärmequellen und die Wärmesenken zu sogenannten Summenkurven zusammen, erhält man in einer T, ΔH -Darstellung ein Pinch-Point-Diagramm. Der Abstand zwischen den beiden Summenkurven stellt die Temperaturdifferenz über einen fiktiven Wärmeaustauscher dar, dessen Flächen sich zusammen mit den Wärmemengen und einem geschätzten Wärmedurchgangskoeffizienten (hier: $k = 100 \text{ W/m}^2/\text{K}$) näherungsweise berechnen lassen.

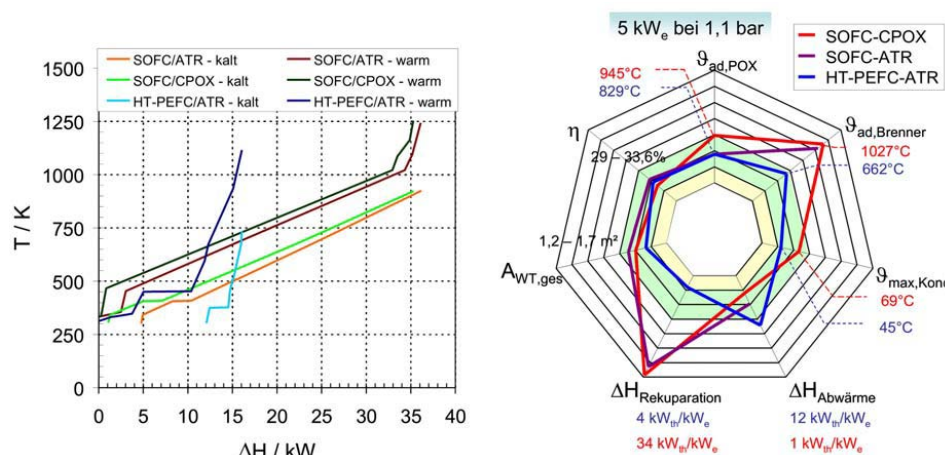


Abbildung 8: Ergebnisse einer verfahrensanalytischen Analyse für die Kombinationen SOFC-CPOX, SOFC-ATR und HT-PEFC-ATR in Form einer Pinch-Point-Analyse (links) und eines Netzdiagramms (rechts) für eine elektrische Nettoleistung von 5 kW_e .

Die Berechnung der Adiabatenentemperaturen für die partielle Oxidation zeigt für das CPOX-Verfahren mit 945°C nur um ca. 100 K höhere Temperaturen im Vergleich zu einem ATR-Verfahren – unter der Voraussetzung, dass zunächst die partielle Oxidation und erst in einem nachfolgenden Bereich des Katalysators die endotherme Dampfreformierung einsetzt. Beim CPOX-Verfahren kann die Totaloxidation zu deutlich höheren Temperaturen führen. Da die verwendeten Katalysatoren bei Temperaturen oberhalb von 950°C Alterungserscheinungen aufweisen, ist die vollständige Dieselverbrennung zu vermeiden. Zudem ist die Gefahr von unerwünschten Nebenreaktionen unter Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen bei der CPOX gegenüber der ATR deutlich größer. Vorteile sind der schnelle Startvorgang und die Vermeidung eines Wasserkreislaufsystems.

Aufgrund der höheren Betriebstemperaturen der SOFC ist die adiabate Brennertemperatur mit $> 1000^\circ\text{C}$ bereits im Bereich der Temperatur einer homogenen Gasphasenreaktion. Zu beachten ist, dass die Katalytbrennertemperatur bei der HT-PEFC oberhalb von 450 – 500 °C liegt, um die vollständige Umsetzung von Methan zu ermöglichen.

Um wasserneutral zu arbeiten, ist eine Mindesttemperatur der Wasserrückgewinnung einzuhalten. Die Umgebungstemperatur darf minimal 10 K darunter liegen. Beim HT-PEFC-System ergibt sich mit 45°C eine deutliche Einschränkung. Je nach Anwendung und Betriebsweise muss mit einer Druckbeaufschlagung oder einem Hybridkonzept für Wasserrückgewinnung und –speicherung gearbeitet werden.

Bei der PEFC (Diagramm in [17]) und bei der HT-PEFC ist aus dem Pinch-Point-Diagramm ersichtlich, dass das Wärmetauschersystem der Brenngaserzeugung und das der Brennstoffzelle getrennt voneinander optimiert werden können, da sich der „Pinch-Point“ ungefähr bei der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle befindet. Bei der SOFC muss eine starke Vernetzung zwischen Brennstoffzelle und Reformierung realisiert werden. Die größten Wärmemengen werden im Luftvorwärmer ausgetauscht.

Welches der Systeme ist nun zu bevorzugen? Die Wirkungsgrade im Netzdiagramm nach Abb. 8 und die Potentiale nach [3] (Tab. 2) zeigen Vorteile für die SOFC gegenüber den Niedertemperatur-Brennstoffzellen PEFC und HT-PEFC auf. In Abb. 8 wird mittels der Pinch-Point-Analyse dargestellt, dass ein 5 kW_e CPOX/SOFC-System 34 kW_{th} Wärme rekuperativ austauschen muss – bei nur 1 kW_{th} Abwärme. Ein 5 kW_e ATR/HT-PEFC-System muss nur 4 kW_{th} zurückgewinnen - bei 12 kW_{th} Abwärme. Damit unterscheiden sich die Randbedingungen für die Wärmetauscherauslegung und die damit verbundene Systemintegration für beide Systeme grundlegend. Um dies zu bewerten, werden in den nachfolgenden Wirkungsgradberechnungen die wärmetechnischen Aufwendungen für den Testbetrieb im Allgemeinen mit in die Betrachtungen aufgenommen. Mit zunehmender Systemintegration von Wärmetauschern wird der noch benötigte Zusatzaufwand geringer. Der Reifegrad einer Technologie wird an Hand eines modifizierten Wirkungsgrads an der Güte der Systemintegration gespiegelt. Als Anhaltspunkt dient die Definition aus der U.S. Luft- und Raumfahrt [21] für den Technologiereifegrad – Technology Readiness Level (TRL). Nach ersten Veröffentlichungen zu einem Prinzip (TRL 1) geben erste verfahrensanalytische Berechnungen die Abschätzung eines Potentials, zum Beispiel für den maximal erreichbaren Wirkungsgrad eines SOFC-Systems basierend auf der autothermen Reformierung von Diesel wieder (TRL 2). Die damit verbundenen Wirkungsgrade für die Brennstoffzelle und den Reformer findet man in den Gln. (1), (2) und (3) wieder.

$$\eta_{Stack} = \frac{P_{el}}{\dot{\Delta} H_{LHV,H_2}} = \frac{P_{el}}{\dot{m}_{H_2} \Delta h_{LHV,H_2}} \quad , \quad (1)$$

$$\eta_{BGS} = \frac{\dot{m}_{H_2} \Delta h_{LHV,H_2}}{\dot{m}_{Diesel} \Delta h_{LHV,Diesel}} \quad , \quad (2)$$

$$\eta_{System} = \eta_{BGS} \cdot \eta_{Stack} \quad . \quad (3)$$

Erste Laboruntersuchungen (TRL 3) werden unter idealen Bedingungen und unter Nutzung externer Wärmequellen wie Heizbändern und Öfen durchgeführt, ohne eine Wärmerückkopplung vorzusehen. Erst im nächsten Entwicklungsschritt (TRL 4: Komponenten/ Brass- oder Breadboard-System) werden erste Schritte einer Systemintegration vorgenommen. Im Laborbetrieb werden die Eingangsströme der Brennstoffzelle separat aufgewärmt. Für die

PEFC müssen die Gase über ein Befeuchtungssystem befeuchtet werden, was große Mengen an Verdampfungsenergie erfordert. Entgegen der üblichen Betrachtungsweise der Potentialabschätzung nach TRL 2 sollen an dieser Stelle diese Leistungen (hier elektrisch) berücksichtigt werden, um die Aufwendungen für die Systemintegration zu verdeutlichen. Es ergeben sich dann die Wirkungsgrade im Laborbetrieb nach den Gleichungen (4)-(6).

$$\eta_{Stack,Labor} = \frac{P_{el,Netto}}{\dot{m}_{H_2} \Delta h_{LHV,H_2}} = \frac{P_{el} - P_{el,Heizung}}{\dot{m}_{H_2} \Delta h_{LHV,H_2}} = \frac{P_{el} - Q_{Luft} - Q_{Wasser,BZ}^{LV}}{\dot{m}_{H_2} \Delta h_{LHV,H_2}} \quad (4)$$

$$\eta_{BGS,Labor} = \frac{\dot{m}_{H_2} \Delta h_{LHV,H_2}}{\dot{m}_{Diesel} \Delta h_{LHV,Diesel} + \dot{Q}_{Diesel}^{LV} + \dot{Q}_{Wasser,ATR}^{LV} + \dot{Q}_{Dampf} + \dot{Q}_{Vorwärmung}} \quad (5)$$

$$\eta_{System,Labor} = \eta_{BGS,Labor} \cdot \eta_{Stack,Labor} \quad (6)$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen zeigt Tabelle 2. Man erkennt recht gut, dass die Befeuchtung der PEFC energetisch im System aus Abwärmeströmen realisiert werden muss, um den Wirkungsgrad hoch zu halten. Der Dead-End-Betrieb mit $\lambda_{Anode} = 1$ ist nur für die Potentialabschätzung angegeben. Auch im Wasserstoffbetrieb wird ein kurzzeitiger Spülvorgang nötig sein. Die Nutzungsgrade – hier angegeben in Form des Parameters λ_{Anode} – können durch eine Kreislaufführung realisiert werden. Der Vorteil der HT-PEFC ist deutlich zu erkennen. Keine Befeuchtung wie bei der PEFC und keine sehr hohen Vorwärmtemperaturen wie bei der SOFC führen trotz niedrigerer Zellspannung zu hohen Wirkungsgraden im Laborbetrieb. Der Aufwand bei der technischen Entwicklung im Hinblick auf die Systemintegration ist damit deutlich geringer.

Tabelle 2: Wirkungsgrade für verschiedene Brennstoffzellen-Systeme. SOFC mit CPOX; PEFC und HT-PEFC mit ATR nach Gln.(1)-(3). Wirkungsgrade im Labor ohne Wärmerückkopplung nach Gln.(4)-(6) aus dem System bei einem Betriebsdruck von 1 atm

	PEFC System	HT PEFC System	SOFC System
Betriebstemperatur Stack	80 °C	180 °C	750 °C
Wirkungsgrade Stack (H ₂ -Betrieb)			
η_{Stack} @ $\lambda_{Anode} = 1$; $\lambda_{Kathode} = 2,5$	65,9% @ 690 mV	56,4% @ 690 mV	59,8% @ 750 mV
η_{Stack} @ $\lambda_{Anode} = 1,25$; $\lambda_{Kathode} = 2,5$	52,7% @ 690 mV	39,3% @ 600 mV	44,0% @ 750 mV
$\eta_{Stack,Labor}$ @ $\lambda_{Anode} = 1,25$; $\lambda_{Kathode} = 2,5$	17,7% @ 690 mV	26,5% @ 600 mV	26,3% @ 750 mV
Wirkungsgrade Stack (Reformer)			
η_{BGS} @ H ₂ O/C = 1,9; O ₂ /C = 0,47	79,2 % (ATR)	79,2 % (ATR)	77,3 % (CPOX)
$\eta_{BGS,Labor}$	51,5 % (ATR)	51,5 % (ATR)	73,3 % (CPOX)
Wirkungsgrade System			
Potential nach [3]	35%	33%	36 % (41 % ATR)
Angenommener Stand 2007 [3]	30%	23%	32 %

Abb. 9 zeigt eine Prognose zur technischen Systementwicklung für SOFC und HT-PEFC in den Technologiereifegraden TRL 4 – TRL 6. Um die Variationsbreite zu berücksichtigen

wurden die einzelnen Parameter zufallsverteilt in 1 000 Modellrechnungen mit einander kombiniert. Es wurde davon ausgegangen, dass die zusätzlichen Leistungen für elektrische Zusatzheizungen im Laufe der technischen Entwicklung immer mehr zurückgehen. Bei der SOFC wurde die Entwicklung etwas schwieriger und zeitaufwendiger eingestuft, da nach Abb. 8 über 95% der Wärme zurück gewonnen werden müssen, während dies bei der HT-PEFC nur 25% sind. Dem SOFC-System kommt sicherlich zu gute, dass die Rekuperation im Wesentlichen durch den Luftvorwärmer realisiert wird.

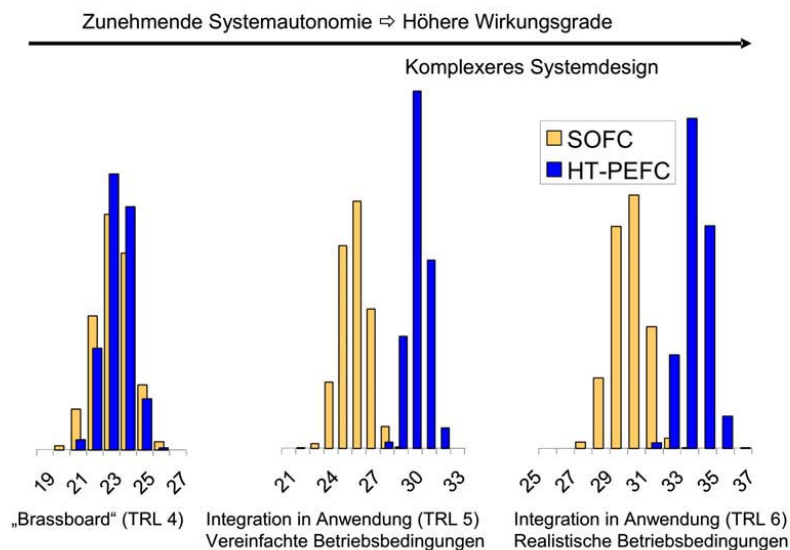


Abbildung 9: Prognose einer Systementwicklung für HT-PEFC- und SOFC-Systeme in den Technologiereifegraden TRL 4 – TRL 6

Die HT-PEFC hat mittelfristig bis TRL 6 die Chance, schneller effizientere Systeme mit Wirkungsgraden zwischen 33 % - 37 % darstellen zu können. Das Potential von 41% bei der SOFC kann nur bei einer Brenngasnutzung von 90%, $\lambda_{\text{Anode}} = 1,1$ und vollständiger Wärmerückgewinnung in Kombination mit einer effizienteren ATR-Technologie erreicht werden. Dies ist nur langfristig möglich. Man muss bei der SOFC berücksichtigen, dass die Verwendung von Diesel gegenüber Erdgas zu einer ungünstigeren Systemkonfiguration führt.

5 Zusammenfassung

Brennstoffzellen-APUs bieten die Möglichkeit einer emissionsarmen und effizienten Stromerzeugung. In der luftfahrttechnischen Anwendung z. B. können, wenn das Flugzeug am Boden steht und die Bordstromversorgung gewährleistet werden muss, im Vergleich zur konventionellen Technologie einer Gasturbine signifikante Mengen an Kerosin und damit an

CO₂ eingespart werden. Für den Einsatz von Brennstoffzellen-APUs sind außerdem die Randbedingungen von Bedeutung, die sich aus der Kombination der betrachteten Anwendung, deren benötigter elektrischer Leistung und des zu verwendenden Kraftstoffs ergeben. In der Schifffahrt muss die größte Leistungsspanne zwischen 5 kW_e und 5 MW_e abgedeckt werden. Die meisten Anwendungen ergeben sich jedoch im Bereich zwischen 5 und 50 kW_e. Brennstoffzellen-APUs haben vor allem dann gute Chancen zu einem marktfähigen Produkt zu werden, wenn sie auf Kraftstoffe mit existenten Infrastrukturen wie Benzin, Diesel oder Kerosin zurückgreifen. Dabei muss der benötigte Wasserstoff mittels geeigneter Reformierungsverfahren aus diesen Kraftstoffen gewonnen werden. Dies ist zurzeit mit Standzeiten von bis zu 2.000 h bei nahezu vollständigem Umsatz möglich. Dazu müssen die Kraftstoffe bestimmte Spezifikationen z.B. bezüglich des Schwefel- oder Aromatengehaltes erfüllen.

Grundsätzlich gibt es zur Darstellung einer Brennstoffzellen-APU eine große Fülle an Kombinationsmöglichkeiten für die unterschiedlichen Brennstoffzellentypen mit den unterschiedlichen Reformierungsverfahren. Aus heutiger Sicht wird ein Brennstoffzellensystem basierend auf einer autothermen Reformierung in Kombination mit einer HT-PEFC schneller und zu einem früheren Zeitpunkt zu viel versprechenden Wirkungsgraden im Bereich von 32 % bis 36 % kommen als ein System basierend auf der partiellen Oxidation in Verbindung mit einer SOFC. Ein CPOX/SOFC hat größere technische Hürden zu überwinden wie zum Beispiel die Wärmerückgewinnung. Sind bei diesem System jedoch alle technischen Probleme weitgehend gelöst, können damit Wirkungsgrade im System von 41 % erzielt werden. Damit wäre dieses System dem HT-PEFC basierten auf der längeren Zeitskala wieder überlegen.

6 Literaturangaben

- [1] Davies, M.E., Plant, G., Cosslett, C., Harrop, O., Petts, J.W., Study on the economic, legal, environmental and practical implications of a European Union System to reduce ship emissions of SO₂ and NO_x, BMT Murray Fenton Edon Liddiard Vince Limited, Final Report, Contract B4-3040/98/000839/MAR/B1, August 2000
- [2] Flughafen Hamburg GmbH, Flughafenbenutzungsordnung vom 10.02.2006
- [3] Grube, Th., Menzer, R., Samsun, R. C., Pasel, J., Peters, R., VDI-Berichte Nr. 1975, 2006, 499.
- [4] Docter, A., Konrad, G., Lamm, A., VDI-Berichte Nr. 1565, 2000, 399.
- [5] Department of Energy, Multi-year research, development and demonstration plan, Hydrogen, fuel cells & infrastructure technologies program, Revision 2006, <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp>
- [6] Hiebel, V., Airbus fuel cell system approach, Proc. European Strategic Research Agenda (SRA) Brussels 17th-18th March 2005, Belgium, 2005, <https://www.hfpeurope.org/uploads/700/812/CELINA.pdf>
- [7] Sriramulu, S., Isherwood, K., Lasher, S., Broderick, C.J., Lutsey, N., Evaluation of the potential for fuel cell auxiliary power units (APUs), Proc. Fuel Cell Seminar, 1-5. November 2004, San Antonio, Texas, U.S.A

- [8] Gummalla, M., Pandey, A., Braun, R., Carriere, T., Yamanis, J., Vanderspurt, T., Hardin, L., Welch, R., Fuel Cell Airframe Integration Study for Short-Range Aircraft, Volume 1: Aircraft Propulsion and Subsystems Integration Evaluation, NASA/CR—2006-214457/VOL1
- [9] Jain, S., Chen, H.-Y., Schwank, J., J. Power Sources 160 (2006), 478
- [10] Preliminary Assessment of Planar Solid Oxide Fuel Cells for Transportation Power Applications. Parsons Infrastructure and Technology Group. Dezember 2000. Prepared for Argonne National Laboratory.
- [11] Kopasz, J.P., Applegate, Ruscic, D., Ahmed, L., S., Krumpelt, M., Effects of gasoline components on fuel processing and implications for fuel cell fuels, Proc. Fuel Cell Seminar, Portland, U.S.A., 2000, p. 284.
- [12] Pasel, J., Meißner, J., Porš, Z., Samsun, R.C., Tschauder, A., Peters, R., J. Hydrogen Energy 32 (2007) 4847
- [13] Pasel, J., Samsun, R.C., Schmitt, D., Peters, R., Stolten, D., J. Power Sources 152 (2005) 189
- [14] Henne, R., Wetzel, F.-J., Brennstoffzellen-APUs für den mobilen Einsatz, Proc. Int. German Hydrogen Conf. 2002 (CD), Essen, Germany.
- [15] Stelter, M., Reinert, A., Mai, B.E., Kuznecov, M., J. Power Sources 2006, 154, 448.
- [16] Peters, R., Fuel Processors in Handbook of Heterogeneous Catalysis, Eds. Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J., Vol. 8, 2nd Ed., Wiley-VCH, 2008, Weinheim
- [17] Pasel, J., Latz, J., Porš, Z., Meißner, J., Samsun, R.C., Tschauder, A., Peters, R., ECS Trans., 2008, in press
- [18] Ersoz, A., Olgun, H., Ozdogan, S., J. Power Sources 154 (2006) 67
- [19] Specchia, S., Cuttillo, A., Saracco, G., Specchia, V., Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 5298
- [20] Linnhoff, B., J. Energy Res. Technol. 111 (1989) 137
- [21] Mankins, J.C., Technology Readiness Levels, A White Paper, NASA (1995), 5 p.

Anwendungsorientierte Entwicklung von Wasserstoff-Speichersystemen für den automotiven Einsatz

Günter Krainz, Guido Bartlok, Marius Meinert, P. Novak

MAGNA STEYR Fahrzeugtechnik AG & Co KG, Graz, Österreich

Kurzfassung

Während konventionelle Tanksysteme fossile Kraftstoffe bei Umgebungsbedingungen speichern, erfolgt die Speicherung von Wasserstoff hauptsächlich als komprimiertes Gas bei sehr hohem Druck oder als tiefkalte Flüssigkeit bei kryogenen Temperaturen. Beide Varianten stellen eine große Herausforderung an die Entwicklung alternativer Kraftstoffspeichersysteme für die Automobilindustrie dar. Technologien, die bislang vorwiegend der Raumfahrt vorbehalten waren sind zukünftig ohne Abstriche in punkto Qualität und Sicherheit in das low-cost Segment der Automobiltechnik überzuführen und sollen in großen Stückzahlen herstellbar sein. Diese Randbedingungen führen zu neuen Anforderungen an das Design, an die Werkstoffe, an die Fertigungstechnologie und an die Betriebssicherheit der Speichersysteme. Dazu ist eine enge Verzahnung der Bereiche Forschung, Entwicklung, Produktionsplanung, Fertigung, Einkauf und Vertrieb erforderlich. Dieser Artikel beschreibt die komplexen Strukturen in der seriennahen Entwicklung aus Sicht der Automobilzulieferindustrie. Ausgehend von den technischen Unterschieden werden Auslegung, Aufbau und Betrieb von Hochdruck- und Flüssigwasserstoff-Speichersystemen sowie die Auswahlkriterien für deren fahrzeugspezifischen Einsatzbereich erläutert. Des weiteren werden die wesentlichen Schnittstellen zwischen Automobilhersteller, Zulieferindustrie und Gesetzgeber angesprochen, die auf globaler Ebene unter den Gesichtspunkten einer zukünftigen Serienentwicklung zu berücksichtigen sind.

1 Einleitung

Über Jahrzehnte wurden Speichersysteme für konventionelle fossile Kraftstoffe wie Benzin oder Diesel hinsichtlich Kosten, Gewicht und Qualität auf ihren heutigen Stand hin perfektioniert. Dank der ausgereiften Technik besitzen diese Tanks in heutigen Personenkraftwagen komplexe Geometrien, um den zur Verfügung stehenden Raum im Fahrzeug bestmöglich zu nutzen und sich dabei weitgehend unseren Blicken zu entziehen. Des weiteren finden Benzin- und Dieseltanks bei der Bevölkerung große Akzeptanz, die auch nicht durch Unfälle und Schäden, die von ihnen ausgehen, nennenswert geschmälert wird. Sowohl die große Erfahrung in der Entwicklung als auch der hohe Automatisierungsgrad in der Serienfertigung ermöglichen niedrige Produktkosten. Das Modul Kraftstoffspeicher bzw. Tank ist in der Serienentwicklung neuer Fahrzeuge mit kalkulierbaren Kosten versehen. Daher bilden konventionelle Tanks den Benchmark für zukünftige alternative Kraftstoffspeichersysteme.

Aufgrund der noch ausreichend zur Verfügung stehenden Menge von Benzin- und Dieselmotoren besteht zum heutigen Zeitpunkt seitens der Endkunden keine maßgebliche Nachfrage für alternativ angetriebene Fahrzeuge. Umso schwieriger ist es neue Technolo-

gien für alternative Kraftstoffe am Markt zu verankern, um zum Zeitpunkt einer eventuell bevorstehenden Wende (z. B. die Nachfrage nach fossilen Kraftstoffen wird größer als das zur Verfügung stehende Angebot) diese Technologien großserienmäßig einsetzen zu können.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, ist die Speicherung von Wasserstoff als alternativer Kraftstoff bei Umgebungsbedingungen in konventionellen Systemen unter energetischen Gesichtspunkten nicht sinnvoll. Die Energiedichte des Gases ist bei Umgebungsdruck und –temperatur bei weitem nicht ausreichend, um eine akzeptable Reichweite zu erzielen. Um dem entgegenzuwirken wird Wasserstoff auf Grund seiner physikalischen Eigenschaften bevorzugt als hochkomprimiertes Gas, als kryogene (tiefkalte) Flüssigkeit oder sowohl physikalisch als auch chemisch eingelagert in Feststoffe gespeichert. Technisch abgesichert sind derzeit sowohl Hochdruck- als auch Flüssigwasserstoff-Speichersystemen.

Tabelle 1: Kenngrößen verschiedener Kraftstoffe

Kenngröße	Benzin	Wasserstoff		
	Normal (273 K, 0,1013 MPa)	Normal (273 K, 0,1013 MPa)	komprimiert (273 K, 70 MPa)	kryogen / flüssig (26 K, 0,5 MPa)
Dichte [kg/m ³]	740	0,0838	41,74	60,72
Unterer Heizwert [MJ/kg]	43,2	120	120	120
Energiedichte [MJ/m ³]	32.000	10	5.000	7.300

Hochdruckbehälter werden zunächst in Klein- und Mittelklassewagen Verwendung finden, während sich für Fahrzeuge der gehobenen Mittelklasse und Limousinen sowie Nutzfahrzeuge und Busse, die vorwiegend für Überlandfahrten eingesetzt werden, bevorzugt Flüssigwasserstofftanks anbieten. Zur Zeit kann aber keine der erwähnten Technologien die hohen Anforderungen der Automobilindustrie zufriedenstellend erfüllen [1]. Als zukunftsorientiertes Unternehmen leitet MAGNA STEYR fahrzeugspezifische Entwicklungen und strebt die Marktführerschaft von Wasserstoffspeichersystemen bis hin zur Gesamtentwicklung und Produktion von wasserstoffgetriebenen Fahrzeugen an [2].

2 Auslegungskriterien für Wasserstoffspeichersysteme

Im Sinne einer anwendungsbezogenen Entwicklung ist dafür zu sorgen, dass die mechanischen und thermischen Anforderungen mit den Kundenanforderungen bestmöglich abgestimmt werden, sodass die Sicherheit des Wasserstoffspeichersystems im Betrieb auch bei minimalem Gewicht und minimalen Kosten gewährleistet ist. Aus wirtschaftlichen Aspekten sollte das Design von mobilen Wasserstoffspeichersystemen so beschaffen sein, dass einem Maximum an Kraftstoffvolumen ein Minimum an Behältergewicht

gegenübersteht. Bereits in der Auslegung ist streng darauf zu achten, welche Werkstoffe zur Anwendung kommen. Diese müssen den mechanischen und thermischen Belastungen in den möglichen Betriebsmodi widerstehen. Von den wasserstoffberührenden Werkstoffen wird zusätzlich gefordert, dass sie resistent gegen Wasserstoffversprödung sind. Nicht zu vernachlässigen ist die Materialverfügbarkeit, die speziell bei großen Stückzahlen ein wesentliches Kriterium darstellt.

2.1 Hochdruckwasserstoff-Speichersysteme

Diese werden nach dem aktuellen Stand der Technik für Arbeitsdrücke bis 70 MPa bei Umgebungstemperatur ausgelegt, um akzeptable Energiedichten bei Vollbetankung zu erreichen. Die verschiedenen Bauarten dieser Speicher unterscheiden sich in der Konstruktion und in den verwendeten Werkstoffen. Man unterscheidet Stahl- oder Aluminiumzylinder – sowohl ohne Compositeumwicklung als auch teilumwickelt. Eine wesentliche Reduzierung des Gewichts erreicht man durch eine weitergehende Substitution des Metalls durch das Composite mittels Vollumwicklung eines Metallliners bis hin zur Vollumwicklung eines nichttragenden Kunststoffliners (siehe Abbildung 1).

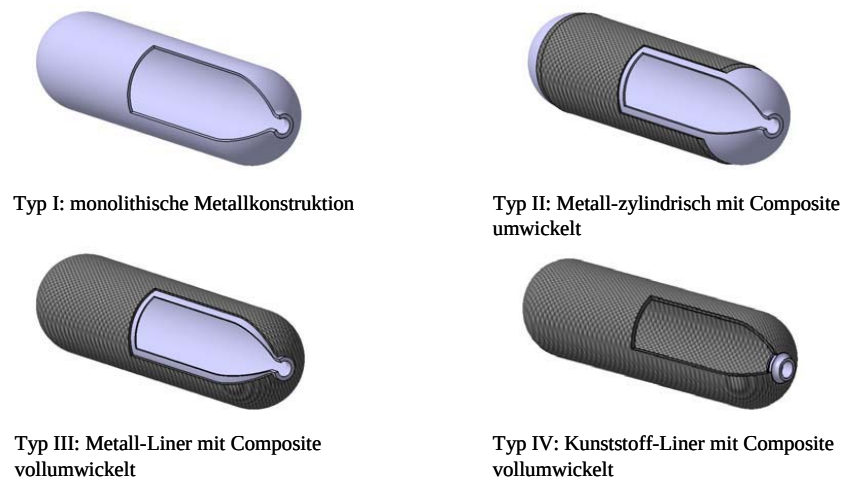


Abbildung 1: Übersicht der vier verschiedenen Bauarten von Hochdruckspeichern

Für die automotive 70 MPa-Speichertechnik kommen aus Gewichtsgründen nur noch Typ III oder Typ IV Behälter in Frage. Diese beiden Behältertypen besitzen hinsichtlich einer Gewichtsreduzierung ein hohes Potential, das sich mit Hilfe einer anwendungsorientierten Optimierung nutzen ließe, ohne dass damit ein höheres Risiko gegen Bersten einzugehen wäre.

Die Compositeumwicklung besteht bei Typ III und Typ IV Behältern in der Regel aus einem Werkstoffverbund aus Kohlefaser und Duroplast aufgrund der hohen Anforderungen an die gewichtsspezifischen Festigkeitseigenschaften des Speichers. Die Kohlefaserumwicklung nimmt die hohen Beanspruchungen aus der Innendruckbelastung auf, während der Liner im

Betrieb die Aufgabe einer Permeationssperre übernimmt. Entsprechend aktueller Regelwerkvorschlge darf die Permeation für Wasserstoff den Wert von 1 Ncm³ pro Stunde je Liter Speichervolumen nicht berschreiten. Dies ist über die gesamte Lebensdauer des Speicherzylinders zu gewährleisten. Allerdings erfüllen die für den selben Zweck in anderen Bereichen erfolgreich eingesetzten Kunststoffe nicht immer zufriedenstellend die hohen Permeationsanforderungen der Automobiltechnik.

Die Hybridstruktur muss nach geltenden Vorschriften für die Zulassung von Hochdruckspeichern für eine hohe Betriebssicherheit bei Langzeitbelastung und zyklisch wechselnder Belastung ausgelegt sein. Für die Betriebssicherheit unter Langzeitbelastung wird die Abminderung der statischen Festigkeit des Composites als Konsequenz des statischen Ermdens einbezogen. Diese Eigenschaft bestimmt maßgeblich die Definition des Sicherheitsfaktors. Gleichzeitig richtet sich die Menge der verwendeten Fasern und somit auch der Kostenaufwand nach der Höhe des Sicherheitsfaktors. Um diese Speichertechnologie erfolgreich in das low-cost Segment der Automobiltechnik überführen zu können, ist es notwendig, die inhärenten Schwankungen bei der Fertigung von sehr hohen Stückzahlen auf ein Minimum zu reduzieren. Generell sollten bereits im Vorfeld der Auslegung und Optimierung von neuen Composite-Behältern fertigungsbedingte Toleranzen wesentlich stärker als bisher berücksichtigt werden [3].

Für die Realisierung dieser Ziele sind neue innovative Fertigungstechnologien gefragt, die in der Lage sind, die Produktion von höheren Stückzahlen mit einer hohen Wirtschaftlichkeit zu garantieren. Für die Herstellung von Composite-Behältern hat sich der duroplastische Wickelprozess als erprobte Technologie etabliert. Hinsichtlich einer Serienfertigung wird diese Technologie zurzeit weiterentwickelt und an die neuen Anforderungen angepasst. Zu den Anforderungen gehören im Wesentlichen die Senkung der Prozessdauer, die Erhöhung der Präzision bei der Rovingablage und die Sicherstellung einer kontinuierlichen Imprägnierung der Rovings.

2.2 Flüssigwasserstoff-Speichersysteme

Das Auslegungskriterium von kryogenen Flüssigwasserstoff-Speichersystemen unterscheidet sich grundsätzlich von Hochdruckwasserstoff-Speichersystemen. Die Behälter sind doppelwandig ausgeführt und werden bei niedrigen Arbeitsdrücken von ca. 0,2 MPa bis max. 1,0 MPa betrieben. Der Wasserstoff wird im Innentank nahe seiner Siedetemperatur von 20 K gespeichert. Aus diesem Grund müssen alle Werkstoffe des Innentanks, die mit Wasserstoff in Berührung kommen, tieftemperaturbestndig sein und zusätzlich Resistenz gegenüber Wasserstoffversprödung aufweisen. Bevorzugte Werkstoffe für diesen Einsatzbereich sind austenitische Sthle, z. B. 1.4306 (X2 CrNi 19 11), und Aluminium, z. B. AA5083. Der Außenbehälter dient zur Aufnahme der thermischen Isolation und Anbindung an das Fahrzeug. Wegen der thermischen Multilayer-Isolation, die ein stationäres Vakuum von mindestens 10⁻³ Pa benötigt, muss die Permeation durch die Behälterstruktur um einige Zehnerpotenzen unterhalb der von Hochdruckbehältern liegen [4].

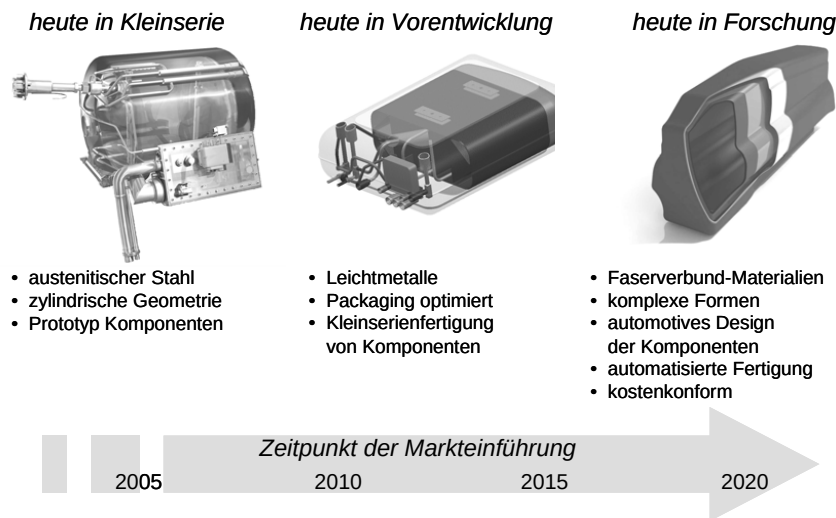


Abbildung 2: Phasen der Flüssigwasserstoff-Speicherentwicklung [2]

Der Fokus in der Entwicklung von Flüssigwasserstoff-Speichersystemen liegt in der Anpassung der geometrischen Form an das zur Verfügung stehende Package im Fahrzeug. Ausgehend vom zylindrischen Behälter kommen mittelfristig quaderförmige Geometrien aus metallischen Werkstoffen zum Einsatz, während langfristig komplexe Geometrien aus Leichtbauwerkstoffen bevorzugt werden (siehe Abbildung 2).

Transnationale Forschungsaktivitäten (z. B. StorHy) zur Entwicklung von komplex geformten Flüssigwasserstoff-Leichtbautanks sind insbesondere auf Materialauswahl, Design, Fertigungs- und Montageprozesse der Behälterwandstrukturen fokussiert. Dabei entstehen Prototypen, die fast ausschließlich aus leichten und zugleich hochfesten glasfaser- oder kohlefaserverstärkte Verbundwerkstoffen bestehen. Bei der Herstellung der Preform kommt teilweise ein innovatives CFK-Strickverfahren zum Einsatz, das sich in der Textilindustrie bewährt hat. Dadurch reduzieren sich die Faserunterbrechungen, der Bedarf an Kohlefasern und infolge dessen auch die Materialkosten sowie die Tankmasse. Das Zusammenfügen der CFK-Preformen zum Behälterstruktur erfolgt durch Kleben und mittels VARI-Prozess (Vacuum Assisted Resin Infusion). Sowohl die selektierten Materialien als auch das Design ermöglicht die Anwendung des Harzinjektionsverfahrens mit beheiztem Werkzeug. Damit ist eine grundlegende Voraussetzung für die effiziente Fertigung großer Stückzahlen gegeben.

Da Faserverbundwerkstoffe ausgasen und Wasserstoffpermeation ungenügend einschränken, müssen die innere Oberfläche des Außenbehälters und die äußere Oberfläche des Innentanks eine Permeationssperre erhalten. Erste Erfolge bei dieser Entwicklung sind mit Strukturlinern und mit chemischen und galvanischen Beschichtungen zu verzeichnen.

Ein weiteres Feld für intensive Entwicklungsarbeiten ist die Optimierung des Prozesses der Wasserstoffbetankung und der dabei in Wechselwirkung stehenden Systeme seitens Tankstelle und Speichersystem. Die derzeitige Technologie hat den Nachteil, dass während

der Betankung ein gewisser Anteil von Wasserstoff (sog. Rückgas) verdampft und zur Tankstelle geleitet wird. Diese Unvollkommenheit wirkt sich negativ auf die Energiebilanz des Flüssigwasserstoffs als Kraftstoff aus. Systematische Tests haben ergeben, dass hauptsächlich der Wärmeeintrag beim Durchströmen der Befüllleitungen dafür verantwortlich ist. Außerdem wurde experimentell gezeigt, dass sich die Rückgasmenge deutlich reduzieren lässt, wenn der eingefüllte Flüssigwasserstoff bezogen auf den Siedepunkt mehr als 2 K unterkühlt wird und der Druckverlust in der Betankungsleitung reduziert wird. Theoretisch ist sogar die komplette Vermeidung von Rückgas möglich, was jedoch einer weiteren Optimierung und Standardisierung der Betankungsanlagen und des Betankungsprozesses bedarf [5].

3 Entwicklungsaktivitäten

Obwohl die Wasserstoffspeicherung in der Anlagen- und Raumfahrtindustrie seit langem verbreitet ist, sind für zukünftige automotive Anwendungen erweitertes Grundlagen- bzw. Basiswissen Voraussetzung, damit geeignete Materialien und Fertigungsmethoden gefunden werden, die eine Großserienfertigung in einer automobilen Prozesskette ermöglichen. Bereits im Design von Wasserstoffspeichersystemen ist zu beachten, dass die Betreiber von Fahrzeugen im Gegensatz zum Bedienungspersonal der Anlagen- und Raumfahrttechnik im allgemeinen keine Kenntnis im Umgang mit Wasserstoff haben. Dies bedingt die Entwicklung neuer Sicherheitskonzepte, die alle erdenklichen Situationen im Betrieb eines Fahrzeuges berücksichtigen. Dazu zählen einerseits Fahrten auf Straßen und durch Tunnels, andererseits das Parken in Garagen sowie der Betankungsvorgang und der Umgang mit dem Wasserstoffspeichersystem bei Wartung und Reparatur. Von besonderer Bedeutung ist das sichere Verhalten von Wasserstoffspeichersystemen bei Fahrzeugunfällen. Die gemeinsamen Anstrengungen haben zum Ziel, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von kritischen Fehlern in einem akzeptierbaren Niveau bleibt. Grundsätzlich dürfen für Passagiere und andere Personen die Risiken beim Umgang mit wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen nicht größer sein als die Risiken bei konventionellen Fahrzeugen. Daher müssen Funktionsfehler detektierbar sein und kritische Situationen verhindert werden, durch adäquate Messungen oder durch redundante Sicherheitseinrichtungen. Unter Berücksichtigung der allgemeinen Anforderungen der Automobilindustrie nach Minimierung von Kosten und Gewicht der Systemkomponenten steht die Erstellung automotiver Standards für die Absicherung von Wasserstoffspeichersystemen und deren sicherheitsspezifischer Komponenten im Vordergrund. Für die jeweilige Speichertechnologie besteht ein Design-Validation-Plan (DVP), der auf Komponenten- und Systemebene eine schlüssige Argumentationskette zur Gesamtabseicherung des Speichersystems enthält. Im DVP werden die Betriebslasten auf Komponentenebene definiert, deren Auftreten bezüglich mechanischer und thermischer Lasten ausgewiesen, die Anforderungen seitens Gesetzgeber und Hersteller aufgelistet und deren Absicherungsmethode benannt. Zudem beinhaltet der DVP eine Terminierung und den aktuellen Status zu jeder Absicherungsprüfung.



Abbildung 3: Übersicht über anwendungsorientierte Entwicklungsaktivitäten

Einige der Anforderungen der Automobilindustrie wie etwa Befüllzeiten, Crashesicherheit, Dauerfestigkeit, Recycling wurden mit gegenwärtigen Speichersystemen bereits erfolgreich nachgewiesen. Demgegenüber entsprechen die Systemkosten noch nicht den Zielwerten, dem ist mit gezielter Entwicklung, Modulbauweise und mit Realisierung von Mengeneffekten durch zunehmende Stückzahlen entgegenzuwirken. Die Entwicklungsaktivitäten spannen einen Bogen von der Grundlagenforschung bis zur seriennahen Entwicklung (siehe Abbildung 3) und gliedern sich in die Bereiche Spezifikation, Basiswissen, Komponentenentwicklung, Systementwicklung, Fertigungsentwicklung und Absicherung. Forschungs- und Vorentwicklungsprojekte werden meist gemeinsam mit Entwicklungspartnern aus dem universitären Bereich sowie mit Klein- und Mittelbetrieben durchgeführt, wobei nationale und internationale Förderstellen mithelfen das vorliegende Risiko zu tragen. Somit besteht die Möglichkeit Unternehmen an diese neue Technologie heranzuführen.

4 Aufbau einer neuen Infrastruktur

Der Beginn einer seriennahen Produktion von Wasserstoff-Kraftstoffspeichersystemen stellt nicht nur Entwickler und Fertigungsplaner vor neue Herausforderungen. Die Zentralbereiche (Einkauf, Logistik, etc.) müssen mit dieser Forschungstechnologie vertraut gemacht und wesentlich enger in die Prozesse eingebunden werden. Insbesondere gilt dies für die Logistik und den Einkauf. Hervorzuheben sind die hohen Anforderungen an die Bauteile hinsichtlich Werkstoffe, Reinheit der Zulieferteile und Oberflächenqualitäten. Abseits der bekannten Automobilzulieferindustrie sind Lieferanten und Hersteller zu suchen und zu qualifizieren, die Know-how in diesen neuen Technologien besitzen. Die weltweite Verteilung dieser Firmen setzt eine konsequente Globalisierung voraus.

Die Aufgabe von MAGNA STEYR als Entwickler und Lieferant von automotiven Wasserstoffspeichersystemen besteht darin, stellvertretend für Unternehmen ohne automotiven Hintergrund die Prozessführung zu übernehmen und die Prozesse in diesen Unternehmen zu installieren. Ebenso sind den Unternehmen aus dem Automobilanbietersektor durch Spezifikationen die neuartigen Anforderungen derart zu vermitteln, dass die angelieferten Teilkomponenten die geforderten Qualitätskriterien an das Produkt erfüllen. Die benötigten Halbzeuge sind in den geforderten Werkstoffen auf dem Weltmarkt nur mit langen Vorlaufzeiten und zu hohen Kosten verfügbar. Erschwerend kommt

die derzeit geringe Stückzahl des Endproduktes hinzu. Die Diversifizierung gemäß Ansprüchen an die Bauteile bewirkt, dass nicht alle Teile von einem Hersteller geliefert werden, sondern entsprechend dem jeweiligen Spezialgebiet und Know-how des Herstellers beauftragt wird. So kann es vorkommen, dass einfache Bauteile zur Kostenreduzierung bei einem weniger spezialisierten Betrieb beauftragt werden, ein anderes Bauteil aus dem gleichen Halbzeug oder Werkstoff wegen der hohen Fertigungsansprüche aber nur von einem Spezialisten gefertigt werden kann. Damit wird automatisch das pro Endprodukt bei einem Lieferanten verbrauchte Material geringer, auch die indirekten Kosten steigen erheblich. Obwohl bei einfachen Bauteilen auf bekannte Massenhersteller zurückgegriffen werden kann, sind für diese die kleinen Mengen oft uninteressant. Deshalb werden die Produkte oft mit hohen Aufschlägen belegt. Es ist also darauf zu achten, dass

- entweder ein Lieferant mehrere Bauteile aus dem gleichen Halbzeug herstellt, oder
- über eine zentrale Beschaffung den Lieferanten genügend Material zu einem angemessenen Preis zur Verfügung gestellt wird.

Letzteres widerspricht der Philosophie im Automobilbau, in der ein Lieferant für alle eigenen und vorgelagerten Prozesse verantwortlich ist. Für die Zentralbereiche des Auftraggebers (TIER 1) bedeutet das einen Rückschritt in bereits überholte Prozesse. Es gilt also vorhandene Lieferanten zu qualifizieren bzw. neue, z. B. aus dem Bereich des Anlagen- und Maschinenbaus zu finden. Meistens bieten sich Kleinbetriebe und Unternehmen aus dem Mittelstand an, da diese die vergleichsweise kleinen Stückzahlen effizient bewältigen können. Trotz des parallel fortschreitenden Entwicklungsprozesses und der daraus resultierenden Änderungen stellen sie eine gute Qualität sicher. Da diese Unternehmen oftmals in der Nähe zum Entwicklungs- und Fertigungsstandort des Auftraggebers angesiedelt sind, können kurzfristige Abstimmungen vor Ort erfolgen. Allerdings müssen die enorme Flexibilität, die kurzen Reaktionszeiten und die kurzfristige Anlieferung mit hohen Preisaufschlägen erkaufte werden.

Diese Prozessanpassungen entfallen bei der Einbindung von Lieferanten, die bereits für die Automobilindustrie arbeiten. Auch ist mittlerweile das Verständnis für extreme Bauteilanforderungen in hohem Maße vorhanden. Komplexe Fahrwerkregelsysteme kann man als Wegbereiter für die Ansprüche sehen, die an Zulieferteile für Wasserstoff-Speichersysteme gestellt werden. Gleichwohl gibt es Bauteile, bei denen selbst die mittlerweile hochspezialisierten Automobilzulieferer an ihre Grenzen stoßen. Diese werden dann von Lieferanten aus dem Luft- und Raumfahrtbereich bereitgestellt. Während Handling und Qualitätsansprüche an die Bauteile bei diesen Lieferanten keine Probleme bereiten, sind es hier die automotiven Prozesse und Stückzahlen, die trotz Kleinstserie zu einem Umdenken auffordern. Aber das Interesse, aus den Prozessen des Automobilbaus zu lernen und diese auf die Luft- und Raumfahrttechnik zu übertragen ist groß, da auch dort der Kostendruck wächst.

Bleibt die Gruppe der „weder noch“. Angesichts der geringen Stückzahlen und komplexen Zusammenhänge sind einige wenige Teile von keinem bekannten Lieferanten zu beziehen. So entstehen einige spezifische Produkte noch in den Forschungsinstituten, wo die Innovation ihren Ursprung hat. Für diese sind weder automotive noch Luftfahrtstandards das Tagesgeschäft. Diese Produkte sind noch nicht soweit, dass sie in festen Fertigungsfolgen

hergestellt werden, jedes ist gewissermaßen ein Einzelstück. Dafür aber zeichnen sich diese Institutionen durch hohe Flexibilität aus, welche entscheidend ist bei der Art von Produkten, die von ihnen beigestellt werden.

Die Einbindung der richtigen Lieferanten für die jeweiligen Bauteile und die rechtzeitige Auslösung der Beschaffung zur rechtzeitigen Teilebereitstellung, ist nur über eine verstärkte Simultaneous-Engineering-Arbeit und durch Einhaltung von besonderen Prozessvorgaben möglich. Gestaffelte Freigaben, zum Teil weit vor dem Serienstart, für Rohmaterialien, Lang-, Mittel-, Kurzläufer und Fertigungsschritte sind unumgänglich, um die im Entwicklungsprozess notwendig werdenden Änderungen gezielt einsetzen zu lassen. In diesem Kontext ist der Dialog mit den Lieferanten eine wichtige Basis für die Anlieferqualität und die Funktions-sicherheit der Bauteile. Es lässt sich feststellen, dass nach entsprechender Sensibilisierung der Lieferanten für die Probleme des Gesamtzusammenbaus neue, bessere Lösungen geschaffen werden. Die enge Einbindung in die Entwicklungsprozesse ist deshalb Voraussetzung für ein späteres Gelingen. Dazu zählen auch Auslegung und Absicherung spezifischer Komponenten.

5 Zusammenfassung

Auch zukünftige Tankkonzepte werden hohe Ansprüche an die zu verwendeten Werkstoffe stellen. Der Ersatz von Sonderwerkstoffen durch andere Materialien wird keine signifikante Entspannung bringen, da es sich in absehbarer Zeit weiterhin um „High-Tech“-Werkstoffe handeln wird. Die allgemeine Anhebung der Ansprüche an die Automobilzulieferer bei der Lieferung von Einzelteilen für komplexe Fahrzeugsysteme und das Interesse der Spezialisten an Optimierungen zur Kostenreduzierung weisen allerdings den Weg in die richtige Richtung – eine Kostenreduktion bei gleichzeitiger Sicherstellung eines hohen Qualitätslevels. Darüber hinaus besteht die Hoffnung, dass durch eine Anhebung der Stückzahlen eine weitere Entspannung eintreten wird.

6 Referenzen

- [1] G. Bartlok, G. Krainz, K. Hausberger, Entwicklung modularer L-H2 Fahrzeugtanksysteme, DKV-Tagung, Dresden, 2006
- [2] P. Harbig, MAGNA's Motivation zur Entwicklung von Wasserstofftanks und zur Fahrzeugintegration von alternativen Antrieben, Technologiegespräche in Alpbach, Alpbach, 2005
- [3] P. Novak, Ein Beitrag zur Strukturoptimierung dickwandiger Hybrid-Hochdruckspeicher, Fortschritt-Berichte VDI Reihe 18 Nr. 306, Düsseldorf, VDI-Verlag, 2006
- [4] G. Krainz, G. Bartlok, P. Bodner, P. Casapicola, Development of automotive liquid hydrogen storage systems, Cryogenic Engineering Conference, Anchorage, 2003
- [5] M. Emans, D. Mori, G. Krainz, Analysis of back-gas behaviour of an automotive liquid hydrogen storage system during refilling at the filling station, ICEC, Prag, 2006

Auslegung von Fahrzeug-angepassten H₂-Sorptionspeichern

Karelle Couturier, Farida Joppich, Antje Wörner

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Stuttgart

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Beladungszeit eines Metallhydridspeichertanks durch Auslegungsanpassung zu reduzieren, unter Berücksichtigung der Volumen und Masse des Speichertanks.

Ein Wärme- und Stofftransport Modell zur Beschreibung der Beladungsdynamik eines 1 kg Wasserstoff im LaNi₅ Referenzspeichertanks wurde gelöst. Im Gegensatz zu Gastransport und Reaktionskinetik beschränkt der Wärmetransport die Beladungsdynamik des Speichertanks. Es ist notwendig, zuerst den Wärmetransport in dem Metallhydridbett und dann den Wärmetransport vom Bett bis zum Kühlungswasser zu erhöhen, um die Beladungszeit zu reduzieren.

Technische Auslegungslösungen wie der Zusatz von Aluminiumschaum oder interne Wärmetauscherrohre werden untersucht. Durch die Kombination dieser beiden Auslegungen kann die Beladungszeit von 400 Minuten (Referenzspeichertank) auf bis zu 15 Minuten reduziert werden. Das Speichervolumen erreicht noch die DOE-Ziele, aber die Speichermasse bleibt ein Problem. Deshalb sollen neue Materialien mit verbesserter gravimetrischer Kapazität entwickelt werden.

Mit dieser Arbeit ist es jetzt möglich, die Speichertankauslegung für neulich entwickelte Sorptionsmaterialien anzupassen und deren Potential für technische Anwendungen auszuwerten.

1 Einleitung

Die Nutzung von Wasserstoff als alternativem Kraftstoff für Brennstoffzelle und Verbrennungsmotor im Fahrzeug erfordert eine effiziente, sicherere und kostengünstige on-board Speicherung.

Eine Vielfalt von Metallen und Metalllegierungen ermöglichen eine reversible Wasserstoffspeicherung durch die Bildung von Metallhydriden. Die freigegebene Wärme während der exothermen Reaktion von Wasserstoff mit den Metallen muss abgeführt werden, um die Bildung von Metallhydriden zu vervollständigen. Die Freisetzung des Wasserstoffs benötigt hingegen eine Wärmezufuhr (Gleichung 1).



Neben Druck- und Kryo-Wasserstoffspeichern sind Metallhydride aufgrund ihrer hohen volumetrischen Energiedichte und der moderaten Betriebsbedingungen vielversprechende Kandidaten zur reversiblen Speicherung von Wasserstoff. Entwicklungsbedarf hierfür besteht in der Erhöhung der massenspezifischen Speicherkapazität und der Verbesserung der

Beladungsdynamik. Bei der Wasserstoffspeicherung wird eine Wärme von ca. 15 MJ/kg H₂ frei. Um den Metallhydridspeicher in kurzer Zeit mit Wasserstoff beladen zu können, muss die Auslegung des Speichertanks angepasst werden, um diese Wärme schnell abzuführen. Dies soll aber die volumetrische und gravimetrische Energiedichte des Speichertanks nicht verschlechtern.

Diese Arbeit hat den Zweck, die Beladungsdynamik eines Metallhydridspeichers durch die Anpassung der Auslegung des Speichertanks zu verbessern, mit minimierter Wirkung auf das Volumen und auf die Masse des Speichertanks.

2 Modellierung eines Referenzspeichertanks

2.1 Modellierungsprinzip

Das Verständnis der Detailvorgänge im Metallhydridbett stellt dabei die Grundlage für die Realisierung einer schnellen Beladung dar. Basierend auf Modellvorstellungen aus der Literatur [1-4] wird ein physikalisches Modell zur Beschreibung des Wärme- und Stofftransports im H₂-Speicher erstellt.

Das Metallhydridbett wird als eine homogene Mischung zwischen der Gasphase (Wasserstoff) und der Feststoffphase (Metallhydride) betrachtet. Massenbilanzen werden für jede Phase geschrieben (Gleichung 2 und 3). Die Wasserstoff- und Metallhydrid-Temperaturen werden als gleich betrachtet, so dass nur ein Energiebilanz für beiden Phasen geschrieben wird (Gleichung 4).

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial}{\partial t} \rho_s = m \quad \text{Gl. (2)}$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \rho_g = -\nabla \cdot \rho_g \mathbf{u} - m \quad \text{Gl. (3)}$$

$$[(1 - \varepsilon) \rho_s c_{ps} + \varepsilon \rho_g c_{pg}] \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho_g c_{pg} (\nabla T) \mathbf{u} - \nabla \cdot (-\lambda_e \nabla T) - m [\Delta H + T(c_{ps} - c_{pg})] \quad \text{Gl. (4)}$$

Dieses System von drei partial differential Gleichungen, kombiniert mit der Beschreibung der Reaktionskinetik (Gleichung 5), Thermodynamik (Gleichung 6), Druckverlust (Gleichungen 7 und 8) und idealem Gasgesetz (Gleichung 9), kann mittels Finite Element Methode umgesetzt werden, um die zeitliche und örtliche aufgelösten Berechnungen von Temperatur T, Wasserstoffdruck p und absorbierte Wasserstoffmenge ρ_s zu ermitteln.

$$m = k_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \ln\left(\frac{p}{p_{eq}}\right) (\rho_{ss} - \rho_s) (1 - \varepsilon) \quad \text{Gl. (5)}$$

$$p_{eq} = 1000 \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) \quad \text{Gl. (6)}$$

$$\mathbf{u} = -\frac{K}{\mu_g} \nabla P \quad \text{Gl. (7)}$$

$$\mu_g = 9.05e^{-6} \left(\frac{T}{293}\right)^{0.68} \quad \text{Gl. (8)}$$

$$\rho_g = \frac{pM}{RT}$$

Gl. (9)

2.2 Definition eines Referenzspeichertanks

Eine Wasserstoffspeicherkapazität von 1 kg (entsprechend etwa 100 km Reichweite) wird für den mit LaNi_5 -Metallhydride ausgefüllte Referenzspeichertank definiert. Unter Berücksichtigung der gravimetrischen Kapazität (1.38 wt%) und Schüttdichte (4140 kg/m^3) von LaNi_5 , 72.3 kg LaNi_5 -Metallhydride werden in einem 17.5 l Tank (1 m Höhe, 14.9 cm Durchmesser) ausgefüllt.

Wasserstoff wird von der Tankoberseite mit einer Temperatur von 293 K und einem Druck von 10 bar geliefert. Die während der Beladung erzeugte Wärme wird aus der lateralen und unteren Seite des Speichertanks mittels Kühlwasser auf eine konstante Temperatur von 293 K abgeführt (Abbildung 1).

Mit den Parametern aus der Tabelle 1 wird eine Beladungszeit von 400 Minuten berechnet. Nach 5 Minuten werden nur 212 g aus dem 1 kg Wasserstoff absorbiert.

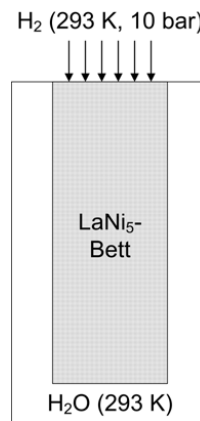


Abbildung 1: Referenzspeicher

Tabelle 1: Parameter für die Modellierung

leere Dichte von LaNi_5 , ρ_{s0}	8280 kg/m ³
gesättigte Dichte von LaNi_5 , ρ_{ss}	8394 kg/m ³
Porosität des Betts, ε	0.5
Wärmekapazität von LaNi_5 , c_{ps}	419 J/kgK
Wärmekapazität von H_2 , c_{pg}	14304 J/kgK
Effektive Wärmeleitung des Betts, λ_e	1.32 W/mK
Wärmedurchgangskoeffizient, U	2500 W/m ² K
Permeabilität des Betts, K	10 ⁻⁸ m ²
Reaktionsenthalpie, ΔH	-30780 J/mol
Aktivierungsenergie, E_a	21179.6 J/mol
Arrheniusfaktor, k_a	59.187 s ⁻¹
Van't Hoff Konstant, A	17.738
Van't Hoff Konstant, B	3704.6

3 Parameterstudie

3.1 Einfluss des Gastransports

Der Einfluss des Gastransports wird bei Variation der Permeabilität des Metallhydridbetts K zwischen 10⁻¹⁸ und 10⁻⁶ m² untersucht. Die Simulationsergebnisse sind in der Abbildung 2 dargestellt. Die Wasserstoffmenge, die nach 5 Minuten in dem Speichertank absorbiert wird, wird als Funktion der Permeabilität gezeichnet.

Die Wasserstoffbeladung steigt mit zunehmender Permeabilität bis zu einem Plateau von maximal 212 g beladenen Wasserstoff nach 5 Minuten, für Permeabilität über 10⁻¹¹ m². Für den Referenzspeicher wurde eine Permeabilität von 10⁻⁸ m² benutzt. Der Gastransport begrenzt somit nicht die Beladungsdynamik des Referenzspeichers.

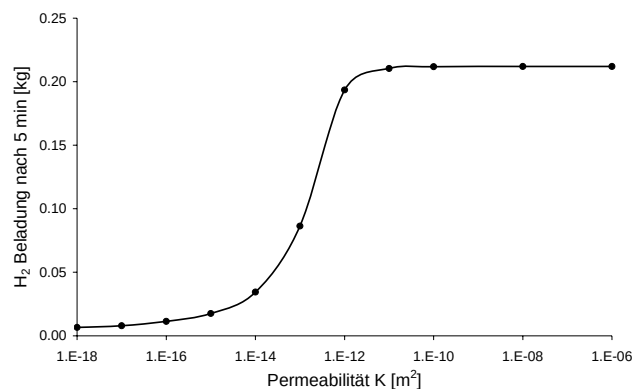


Abbildung 2: Variation der Permeabilität

3.2 Einfluss der Reaktionskinetik

Der Einfluss der Reaktionskinetik wird bei Variation der Aktivierungsenergie E_a zwischen 10 und 40 kJ/mol und des Arrheniusfaktors k_a zwischen 1 und 10000 s^{-1} untersucht. Auf die Abbildung 3 ist die absorbierte Menge von Wasserstoff nach 5 Minuten als Funktion von E_a und k_a dargestellt.

Wie erwartet steigt die Wasserstoffbeladung mit zunehmendem Arrheniusfaktor und abnehmender Aktivierungsenergie. Ähnlich wie für die Permeabilität, der Wert von ca. 220 g beladene Wasserstoff nach 5 Minuten wird nicht überschritten. Die für die Berechnung der Referenzspeicher benutzte Aktivierungsenergie und Arrheniusfaktor von $E_a = 21179.6$ kJ/mol und $k_a = 59.187$ s^{-1} führen schon zu diesen Plateauwerten. Daher ist die Beladungsdynamik des Referenzspeichers durch die Reaktionskinetik auch nicht begrenzt.

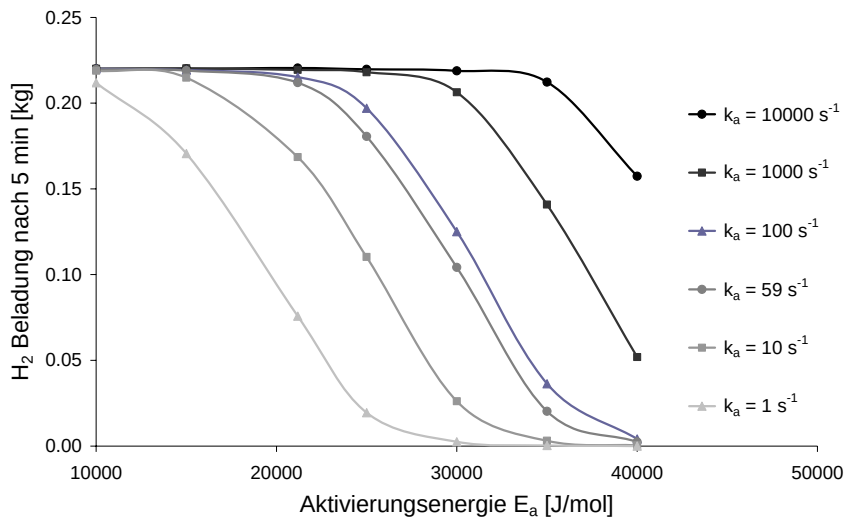


Abbildung 3: Variation der Aktivierungsenergie und des Arrheniusfaktors

3.3 Einfluss des Wärmetransports

Der Einfluss des Wärmetransports wird bei Variation der effektiven Wärmeleitung des Betts λ_e zwischen 1.32 und 80 W/mK und bei Variation des Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Bett und Wasser U zwischen 10 und 100000 W/m^2K untersucht. Die entsprechenden absorbierten Wasserstoffmengen nach 5 Minuten sind in Abbildung 4 dargestellt.

Eigentlich muss die effektive Wärmeleitung λ_e erst erhöht werden, bevor eine positive Wirkung durch eine Zunahme des Wärmedurchgangskoeffizienten U erreicht werden kann. Mit erhöhtem λ_e und U ist es möglich, mehr als 900 g des Wasserstoffs im Speichertank innerhalb 5 Minuten zu absorbieren. In dem Referenzspeicher werden effektive Wärmeleitung von 1.32 W/mK und Wärmedurchgangskoeffizient von 2500 W/m^2K benutzt. Der Wärmetransport

begrenzt daher die Beladungsdynamik des Referenzspeichers. Es ist also notwendig, zuerst die effektive Wärmeleitung des Betts λ_e und dann den Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Bett und Wasser U zu erhöhen, um die Beladungszeit des Referenzspeichers zu reduzieren.

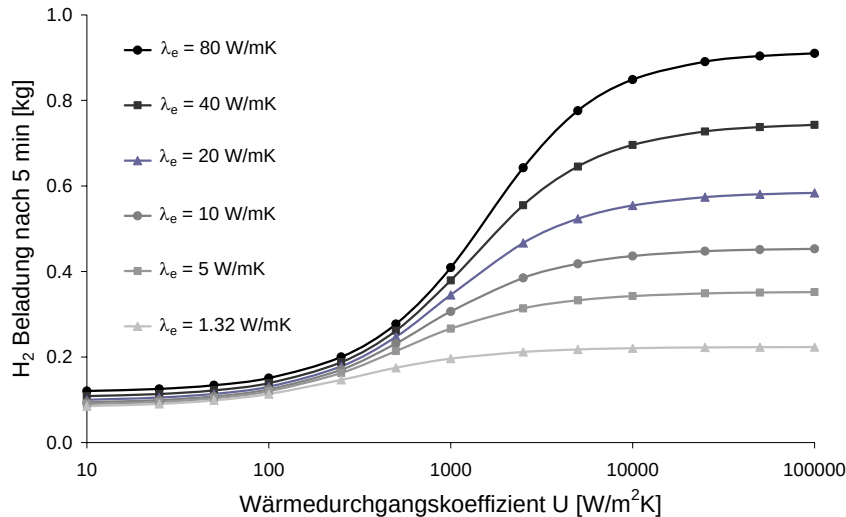


Abbildung 4: Variation der effektiven Wärmeleitung des Betts und des Wärmedurchgangskoeffizienten zwischen Bett und Wasser

4 Auslegungsanpassung

Um den Wärmetransport in dem Metallhydriden Bett und den Wärmetransport vom Bett bis zum Kühlungswasser zu erhöhen, werden technische Auslegungslösungen wie der Zusatz von Aluminiumschaum oder interne Wärmetauscherrohre untersucht [5-8]. Für jede Auslegung werden die entsprechenden absorbierten Wasserstoffmengen nach 5 Minuten berechnet, sowie die gesamte Masse und das Volumen des Speichertanks.

4.1 Zusatz Aluminiumschaum

Der Einfluss von dem Zusatz eines Aluminiumschaums wird bei Variation des volumetrischen Aluminiumanteils im LaNi_5 -Bett zwischen 0 und 0,9 untersucht (Abbildung 5). Wie erwartet nimmt die absorbierte Wasserstoffmenge nach 5 Minuten mit steigendem Al-Anteil (d.h. mit steigender effektiven Wärmeleitung λ_e) zu. Mehr als 900 g des Wasserstoffs im Speichertank innerhalb 5 Minuten werden absorbiert für Al-Anteile über 0,7.

Der Zusatz von Al-Schaum führt aber parallel zu einer starken Erhöhung der Speichermasse und -Volumen. Al-Anteil über 0,7 führen zu unsinniger Speichermasse. Das maximale Volumen erlaubt durch die DOE (Department of Energy)-Ziele (23 L) wird für einen Aluminiumanteil von 0,24 erreicht, welcher als obere Grenze für technische Anwendungen gesetzt wird.

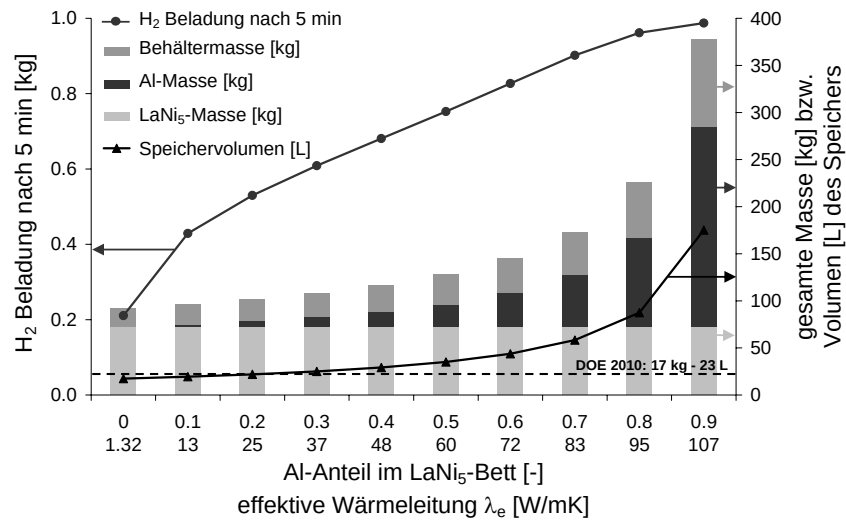


Abbildung 5: Einfluss des Aluminiumschaums auf die Wasserstoffbeladung und auf die Masse und das Volumen des Speichers

4.2 Zusatz interne Wärmetauscherrohre

Der Einfluss von dem Zusatz von 1 bis 9 im Kreis arrangierten internen Wärmetauscherrohren (1 cm Radius auf 1 m Hoch) wird untersucht. Interne Wärmetauscherrohre verbessern hauptsächlich den Wärmetransport vom Bett bis zum Kühlwasser (durch erhöhte Austauschfläche) aber auch den Wärmetransport in dem Metallhydriden Bett (durch kürzere Transportwege). Laut den vorherigen Parameterstudie, hat allerdings der verbesserte Wärmetransport vom Bett bis zum Kühlwasser keine Einfluss auf die Wasserstoffbeladung, solange der Wärmetransport in dem Metallhydrid Bett nicht verbessert wird. Es wird dann erwartet, dass der Zusatz von internen Wärmetauscherrohren nicht so viel bringt wie der Zusatz von Aluminiumschaum.

Die beladene Wasserstoffmenge nach 5 Minuten in dem Speichertank nimmt tatsächlich langsam mit der Anzahl von internen Wärmetauscherrohren zu (Abbildung 6). Mit einer Masse von ungefähr 1.3 kg und einem Volumen von 0.31 l für jede Rohr, ist der Zusatz von bis zu 9 Rohren hinsichtlich der gesamten Speichertankmasse und -Volumen nicht kritisch. Jedoch werden mit 9 internen Wärmetauscherrohren nur 400 g des Wasserstoffs in dem Speichertank nach 5 Minuten beladen. Deshalb kann der Zusatz von internen Wärmetauscherrohren allein keine technische Lösung für eine verbesserte Wasserstoffbeladungsdynamik sein.

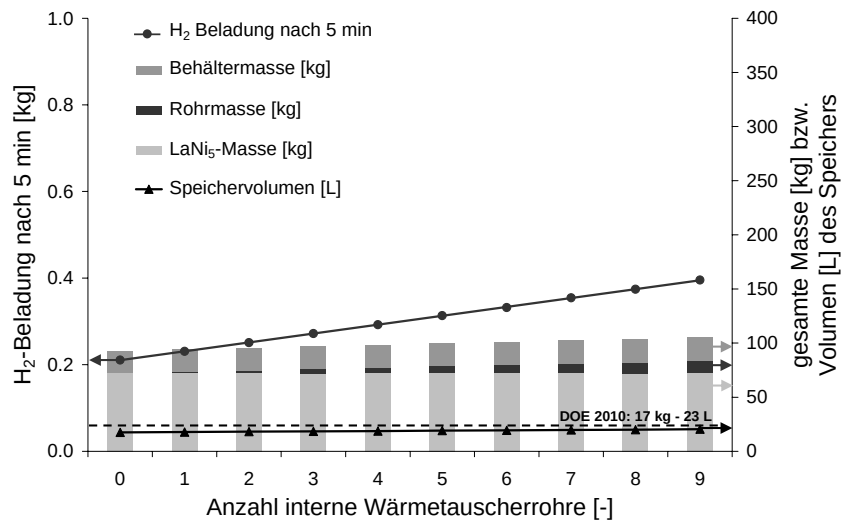


Abbildung 6: Einfluss der internen Wärmetauscherrohre auf die Wasserstoffbeladung und auf die Masse und das Volumen des Speichers

4.3 Kombinierte Auslegung

Eine kombinierte Auslegung von Aluminiumschaum und internen Wärmetauscherrohren wird untersucht, um gleichzeitig den Wärmetransport in dem Metallhydriden Bett (durch Aluminiumschaum) und den Wärmetransport vom Bett bis zum Kühlwasser (durch interne Rohre) zu erhöhen, und damit die Wasserstoffbeladungsdynamik zu verbessern.

Um das maximale durch die DOE-Ziele erlaubte Volumen von 23 l nicht zu überschreiten, wird die kombinierte Auslegung mit 0.2 Aluminiumanteil (20 vol% Aluminium in LaNi₅) und 3 internen Wärmetauscherrohren berechnet. In der Abbildung 7 ist die entsprechende Beladungskurve für diesen Speicher mit der kombinierten Auslegung dargestellt. Die Beladungskurven für den Referenzspeicher, den Speicher mit 3 Rohren und den Speicher mit 20%-Al werden auch gezeigt.

Als erwartet führt der Speicher mit kombinierter Auslegung in kürzeren Wasserstoff Beladungszeiten als die Auslegung mit nur internen Wärmetauscherrohren oder mit nur Aluminiumschaum. Verglichen mit dem Referenzspeicher reduziert der Speicher mit kombinierter Auslegung die Wasserstoff Beladungszeit von 400 Minuten bis zu 15 Minuten, und erhöht den absorbierten Wasserstoff nach 5 Minuten im Speichertank von 212 g bis 698 g.

Eine Kombination zwischen dem Zusatz von Aluminiumschaum und von internen Wärmetauscherrohren ist deshalb die bessere Auslegungsvariante, um die Beladungszeit des Speichertanks zu reduzieren.

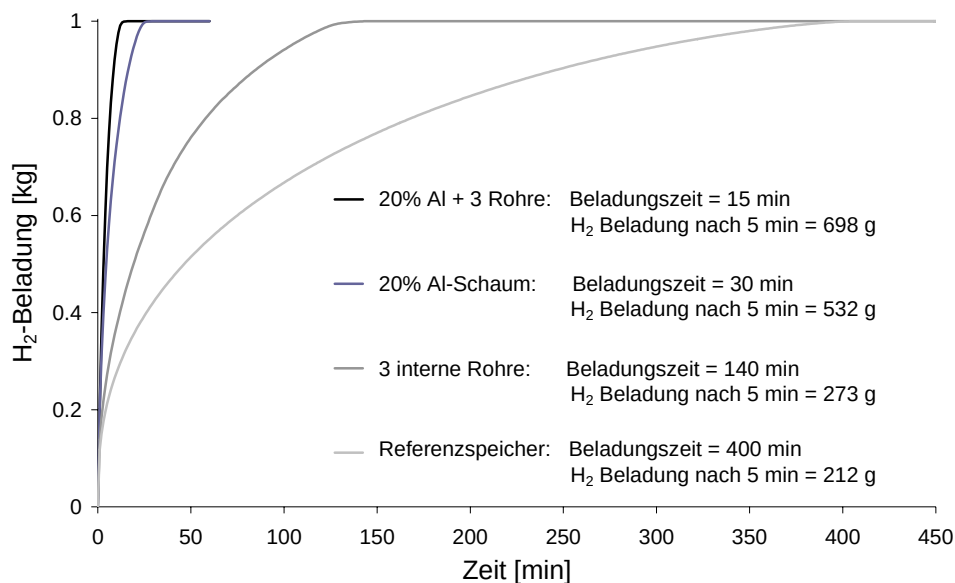


Abbildung 7: Einfluss der Speichertankauslegung auf die Wasserstoffbeladungsdynamik

5 Zusammenfassung

Ein Überblick der verschiedenen Speichertankauslegungen wird in Tabelle 2 dargestellt. Die Masse und das Volumen des Speichertanks werden gezeigt, sowie die Wasserstoff Beladungsdynamik durch die Beladungszeit und die absorbierte Wasserstoffmenge nach 5 Minuten.

Laut der Parameterstudie wird die Beladungsdynamik des Referenzspeichers erst durch den Wärmetransport in dem Metallhydriden Bett und dann durch den Wärmetransport vom Bett bis zum Kühlwasser begrenzt. Verschiedene Auslegungskonzepte wie der Zusatz von internen Wärmetauscherrohren oder von Aluminiumschaum werden deshalb untersucht.

Eine kombinierte Auslegung von 20 vol% Aluminium und 3 Rohre wird untersucht. Verglichen mit dem Referenzspeicher wird die Wasserstoff Beladungszeit von 400 Minuten auf bis zu 15 Minuten reduziert. Das Volumen des Speichers (23 l) mit der kombinierten Auslegung erreicht noch die DOE-Ziele, die Speichermasse (106 kg) bleibt aber ein Problem.

Dies kann durch die Entwicklung neuer Materialien mit verbesserter gravimetrischer Wasserstoffkapazität gelöst werden. Für einen Material mit 5 gew% Wasserstoffkapazität (statt 1.38 gew% für LaNi₅) kann die gesamte Speichermasse zum Beispiel halbiert werden (siehe Tabelle 2).

Mit dieser Arbeit ist es jetzt möglich, die Speichertankauslegung für neulich entwickelte Sorptionsmaterialien anzupassen und deren Potential für technische Anwendungen auszuwerten.

Tabelle 2: Potential für die untersucht Speichertankauslegungen

	Referenz Speicher	Zusatz 3 Rohre	Zusatz 20% Al	kombiniertes Auslegung...	...mit neuem Material	DOE Ziele
H ₂ -Masse	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg
LaNi ₅ -Masse	72.3 kg	72.3 kg	72.3 kg	72.3 kg		
Masse neues Material*					20 kg	
Masse Al-Schaum			6 kg	6 kg	6 kg	
Masse interne Rohre		3.8 kg		4.1 kg	4 kg	
Behältermasse	20.1 kg	20.6 kg	23.3 kg	23.9 kg	24 kg	
Speichermasse	92.4 kg	96.7 kg	101.6 kg	106.3 kg	54 kg	17 kg
Speichervolumen	17.5 l	18.4 l	21.9 l	22.9 l	23 l	23 l
Beladungszeit	400 min	140 min	30 min	15 min	15 min	5 min
H ₂ -Beladung nach 5 min	212 g	273 g	532 g	698 g	700 g	1 kg

* Kapazität: 5 Gew-%, Schüttdichte: 1145 kg/m³, Gleiches λ_e , U, K, k_a , E_a wie LaNi₅

6 Literaturangaben

- [1] U. Mayer, M. Groll and W. Supper: Heat and mass transfer in metal hydride reaction beds: experimental and theoretical results. Journal of the Less Common Metals, Vol. 131, pp. 235-244, 1987
- [2] D.W. Sun and S.J. Deng: Numerical solution of the two-dimensional non-steady heat and mass transfer problem in metal hydrides beds. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 15, pp. 807-816, 1990
- [3] S. Ben Nasrallah and A. Jemni: Heat and mass transfer models in metal-hydrogen reactor. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 22, pp. 67-76, 1997
- [4] A. Demircan, M. Demiralp, Y. Kaplan, M.D. Mat, T.N. Veziroglu: Experimental and theoretical analysis of hydrogen absorption in LaNi₅-H₂ reactors. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, pp. 1437-1446, 2005
- [5] E. S. Kikkinides, M. C. Georgiadis and A. K. Stubos: On the optimization of hydrogen storage in metal hydride beds. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, pp. 737-751, 2006
- [6] B. D. MacDonald and A. M. Rowe: Impacts of external heat transfer enhancements on metal hydride storage tanks. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, pp. 1721-1731, 2006
- [7] F. Laurencelle and J. Goyette: Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 2957-2964, 2007
- [8] G. Mohan, M. Prakash Maiya and S. Srinivasa Murthy: Performance simulation of metal hydride hydrogen storage device with embedded filters and heat exchanger tubes. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 32, pp 4978-4987, 2007

Entwicklung einer standardisierten Befüllprozedur für Fahrzeuge mit Druckwasserstofftanks

Steffen Maus

H₂-Kraftstoffsysteme & Konzeption Infrastruktur
Daimler AG, Kirchheim unter Teck

Abstract

In diesem Artikel wird die Problemstellung der Betankung von Fahrzeugen mit komprimiertem Wasserstoff bei einem Druck von bis zu 87,5 MPa aufgezeigt. Es wird eine von acht Automobilherstellern verabschiedete Prozedur zur Befüllung von Fahrzeugtanks vorgestellt sowie ihre Funktion anhand einer Reihe anwendungsnaher Simulationsrechnungen belegt.

Die Befüllprozedur berücksichtigt Tanksysteme unterschiedlicher Speichermengen von 2 bis 10 kg Wasserstoff, wie sie in künftigen Personenfahrzeugen zu erwarten sind. Darüber hinaus wird der Einfluss der Umgebungsbedingungen und variierender thermischer Anfangszustände des Fahrzeuges einbezogen. Es wird somit eine spezifikationsgemäße Befüllung unterschiedlicher Tanksysteme bei einer Betankungszeit von nicht mehr als 3 min gewährleistet.

1 Rahmenbedingungen für die Betankung von Fahrzeugen

Bei der Entwicklung einer Befüllprozedur für Druckwasserstofftanks stehen zwei Aspekte im Vordergrund. Zum ersten ist die Sicherheit unter allen denkbaren Bedingungen zu gewährleisten, zum zweiten sollen dem Nutzer keine Nachteile gegenüber der Betankung mit konventionellen Kraftstoffen entstehen.

Der zweite Aspekt führt zur Forderung einer maximalen Betankungsdauer von etwa 3 min. Der Sicherheitsaspekt bedeutet, dass die Befüllung unter Beachtung der für die Tanks geltenden Grenzwerte durchgeführt wird [1]. Der Temperaturbereich, in dem Tanksysteme betrieben werden dürfen, ist derzeit auf einheitlich -40°C bis 85°C festgelegt [2]. Die obere Grenze impliziert insbesondere, dass sich das Gas während einer Betankung auf nicht mehr als den angegebenen Wert erhitzen darf. Die untere Grenze limitiert die Vorkühltemperatur, auf die das Gas zur Begrenzung der Aufheizung im Tank gebracht werden kann. Im Folgenden werden ausschließlich 70-MPa-Systeme betrachtet, für die ein Maximaldruck von $1,25 \times 70 \text{ MPa} = 87,5 \text{ MPa}$ nicht überschritten werden darf [3]. Durch Anpassung der entsprechenden Zahlenwerte sind die Aussagen auf Tanksysteme mit anderen Speicherdrücken übertragbar. Die Überschreitung des nominalen Arbeitsdruckes um bis zu 25% darf lediglich zur Kompensation von Temperatureffekten geschehen, die Dichte darf dabei den Schwellwert von 40,22 g/l nicht überschreiten, dem Wert bei 70 MPa und 15°C, der einem Füllgrad (State of Charge, SoC) von 100% entspricht (Gl. (1)).

$$\text{SoC} = \frac{r(p, T) - r(p_0, 15^\circ\text{C})}{r(p_{100}, 15^\circ\text{C}) - r(p_0, 15^\circ\text{C})} \times 100\% \quad (1)$$

mit ρ : Dichte [kg/m³]
 p : Druck [Pa]
 T : Temperatur [K]
 p_0 : Niedrigster Entnahmedruck des Tanks (typ. $p_0 = 0,2 \dots 2$ MPa)
 p_{100} : Nomineller Arbeitsdruck des Tanks (typ. $p_{100} = 70$ MPa)

Der zulässige Betriebsbereich ist in Abbildung 1 dargestellt.

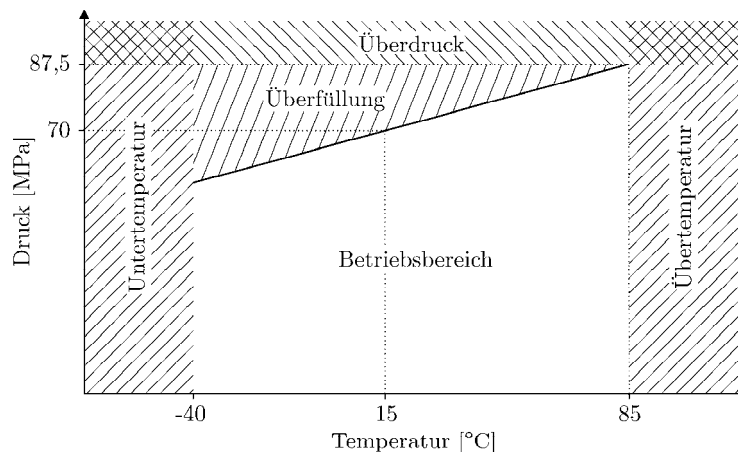


Abbildung 1: Zulässiger Betriebsbereich für 70-MPa-Druckwasserstoff-Tanks

Ein zentraler Aspekt ist die Anwendbarkeit auf alle zu erwartenden Tanksysteme. In erster Linie ist zu berücksichtigen, dass Behälter vom Typ III und Typ IV eingesetzt werden können, die eine unterschiedliche Charakteristik bei der Aufheizung während einer Betankung zeigen. Tanks verschiedener Größe sind zu betrachten, die Bandbreite wird auf eine Speichermenge von 2 bis 10 kg Wasserstoff festgelegt. Dies entspricht etwa der heute in Fahrzeugen vorgehaltenen Kapazität. Darüber hinaus ist zu beachten, dass Tanksysteme zum Teil aus mehreren Einzelbehältern aufgebaut sind und damit eine veränderte Temperaturcharakteristik zeigen. Die genannten Parameter sind für die Tankstelle nicht zugänglich. Darüber hinaus ist der thermische Zustand des Tanksystems vor der Befüllung nicht bekannt. So kann sich dieses beispielsweise während einer Fahrt abkühlen oder durch Parken in der Sonne aufheizen, wodurch sich seine Temperatur deutlich von der Umgebungstemperatur unterscheiden kann. Die Befüllprozedur muss dieser Tatsache Rechnung tragen und derart ausgelegt sein, dass jedes System auch im kritischsten Zustand sicher befüllt wird. Dies gilt ebenso für mögliche Umgebungsbedingungen. Im Weiteren wird ein Außentemperaturbereich von -40°C bis zu 50°C untersucht.

2 Beschreibung der Befüllprozedur

Heutige Tankstellen für Druckwasserstoff arbeiten zumeist nach dem in Abbildung 3 dargestellten Prinzip (siehe auch [4]). Dabei wird über einen anfänglichen Gasstoß der Druck

im Fahrzeugtank bestimmt, wodurch eine präzisere Vorausberechnung der erwarteten Aufheizung des Gases erfolgen kann. Ein weitergehendes einheitliches Vorgehen existiert bisher nicht, weshalb die Resultate im Hinblick auf erreichten Füllgrad und benötigte Zeit äußerst unterschiedlich ausfallen [5].

Im Folgenden wird eine Prozedur vorgeschlagen, in welcher der Betankungsvorgang detaillierter beschrieben wird. Sie kann als Grundlage für ein einheitliches Vorgehen kommender Tankstellen dienen. Derzeit diskutieren zahlreiche Automobilhersteller über die Standardisierung dieses Prozesses [6].

Die Grundlage bildet die Festlegung des einzuhaltenden zeitlichen Druckverlaufes im Fahrzeugtank. Der Massenstrom ist von der Tankstelle derart zu regeln, dass sich ein mittlerer zeitlicher Druckanstieg von 0,5 MPa/s einstellt. Damit ist gewährleistet, dass eine Befüllung von 0 MPa auf den maximal zulässigen Betriebsdruck von 87,5 MPa in nicht mehr als 3 min erfolgt. Darüber hinaus werden Tanks unterschiedlicher Größe in gleicher Zeit befüllt. Eine Überhitzung kleiner Tanks aufgrund zu schneller Betankung wird dadurch ausgeschlossen.

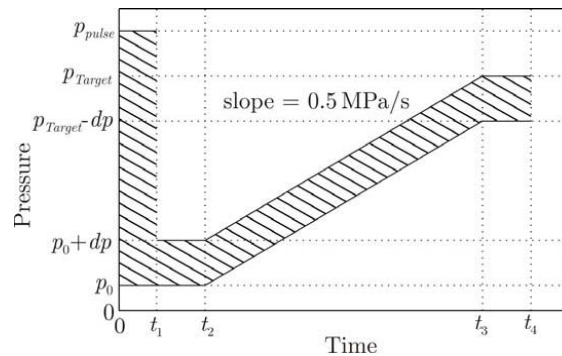


Abbildung 2: Druckkorridor für die 70-MPa-Betankung [3]

Der tatsächliche momentane Druckanstieg kann kurzfristig beliebig schwanken, es ist lediglich zu gewährleisten, dass der an der Betankungskupplung gemessene Druck zu jeder Zeit innerhalb eines durch die Druckanstiegsrate definierten Korridors liegt (Abbildung 2). Das Ziel einer gleichmäßigen Betankung unterschiedlicher Behälter bleibt damit erfüllt und die technische Umsetzung kann weitgehend frei erfolgen. Nähere Erläuterungen zum Druckkorridor und die Werte der Parameter finden sich in [3].

Die maximale Gastemperatur wird über das zuströmende Gas kontrolliert, welches in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur so vorzukühlen ist, dass im Fahrzeugbehälter nicht mehr als 85°C erreicht werden. Bei wärmerer Umgebung ist entsprechend stärker zu kühlen. Die für die Tankstelle nicht zugänglichen Parameter des Fahrzeugtanks wie Größe, Typ und Anfangstemperatur sind über Worst-Case-Annahmen nach oben hin abzugrenzen. Es ist zu beachten, dass die Vorkühltemperatur nicht unter -40°C liegen darf, da sonst Teile des Tanksystems außerhalb ihrer Spezifikation betrieben würden. Bei hohen Umgebungstemperaturen kann diese Einschränkung dazu führen, dass die Vorkühlung nicht

ausreichend ist, um die Einhaltung der 85°C-Grenze zu gewährleisten. In diesem Fall wird die Betankung mit einer entsprechend verminderten Druckanstiegsrate durchgeführt. Eine mögliche Charakteristik für Vorkühltemperatur und Druckanstiegsrate zeigt Abbildung 4.

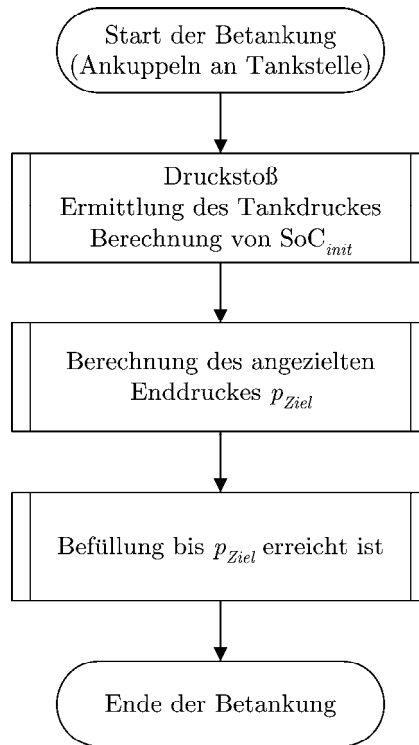


Abbildung 3: Ablauf eines typischen Betankungsprozesses mit Druckwasserstoff

Die dem realen Betrieb zugrunde zu legenden Kurven hängen von der Definition der Worst-Case-Fälle, sowie von der Art und Länge der Rohrleitung zwischen Vorkühleinrichtung und Fahrzeugtank ab. Insbesondere die Wärmeübertragung von der Rohrwand und der Joule-Thomson-Effekt [7] führen zu einem Temperaturanstieg des Gases und machen eine stärkere Vorkühlung notwendig.

Der SoC als Funktion von Druck und Temperatur (Gl. (1)) lässt sich lediglich indirekt überwachen. Bei einer Betankung ohne Datenübermittlung ist für die Tankstelle ausschließlich der Druck im Fahrzeugtank zugänglich, die Temperatur kann nur abgeschätzt werden. Es ist auf Basis geeigneter Annahmen eine Temperaturcharakteristik in Abhängigkeit des Fülldruckes anzunehmen und damit der SoC zu berechnen. Dies kann beispielsweise über ein Kennfeld erfolgen, in dem für ein bestimmtes Tanksystem die

messtechnisch ermittelte Aufheizkurve für verschiedene Anfangsdrücke und Umgebungstemperaturen hinterlegt ist. Die derart bestimmten Werte sind ein Anhaltspunkt, beinhalten jedoch eine relativ große Unsicherheit, da zum einen das tatsächlich betankte Tanksystem eine andere Charakteristik als im hinterlegten Kennfeld zeigen kann und zum anderen die Anfangstemperatur nicht mit der Umgebung übereinstimmen muss. Die Abweichung von der berechneten Temperatur führt dazu, dass der tatsächliche SoC nicht genau mit dem vorausberechneten Wert übereinstimmt. Da die Betankung bis zu einem vorab ermittelten festen Zieldruck p_{Ziel} durchgeführt wird (Abbildung 3), führt eine Endtemperatur, die niedriger als die berechnete liegt, zu einem höheren SoC als angezielt, denn bei p_{Ziel} ist die Dichte in diesem Fall höher als erwartet. Zur Vermeidung von Überfüllungen mit $SoC > 100\%$ ist deshalb p_{Ziel} auf Grundlage eines Wertes $SoC_{Ziel} < 100\%$ zu bestimmen. Die Festlegung von SoC_{Ziel} erfolgt derart, dass für einen Worst Case, bei dem die größtmögliche Abweichung auftritt, gerade $SoC = 100\%$ erreicht wird. Das heißt, jeder Anfangszustand, der günstiger als dieser Fall liegt, führt zu einem $SoC < 100\%$. Die Festlegung des Worst Case muss wiederum von den Fahrzeugherstellern ausgehen.

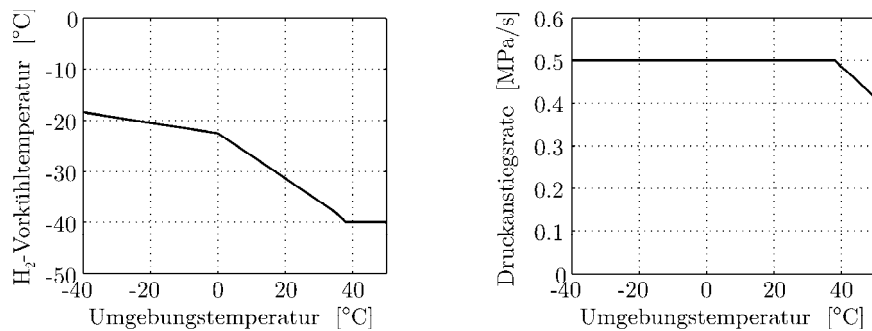


Abbildung 4: Charakteristika von Vorkühltemperatur und Druckanstiegsrate

3 Überprüfung der Befüllprozedur anhand von Beispielen

Für die Tankstelle ist bei nicht aktiver Datenübermittlung lediglich der Druck im Fahrzeugtank zugänglich. Deshalb berechnet sie für eine Betankung in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur und dem anfänglichen Tankdruck einen Zieldruck p_{Ziel} , bis zu dessen Erreichen befüllt wird (Abbildung 3). Der Temperaturverlauf während einer Betankung ist vom Tanksystem abhängig, was bedeutet, dass der erreichte SoC beim Zieldruck variieren kann. Abbildung 5 zeigt dies am Beispiel einer Betankung entsprechend der Füllprozedur nach Abschnitt 2 bei einer Umgebungstemperatur und anfänglichen Tanktemperatur von jeweils 20°C und einem Anfangsdruck von 1,5 MPa. Der Druckverlauf von zwei Systemen A und B (System A: großer Behälter mit Kunststoffliner, System B: kleiner Behälter mit Aluminium-Liner) ist weitgehend gleich, die Gastemperatur am Ende der Betankung differiert jedoch um ca. 16°C [7].

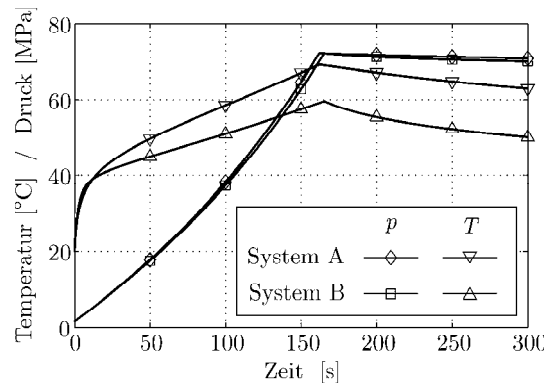


Abbildung 5: Druck- und Temperaturverlauf bei der Betankung verschiedener Tanksysteme [7]

Es wird näher untersucht, wie sich die Tankgeometrien und die Anfangstemperatur der Systeme auf den erreichten SoC auswirken. Dem liegen die folgenden Annahmen zugrunde:

- Die Vorkühltemperatur ist entsprechend Abbildung 4a eingestellt, so dass für System A bei einer Befüllung auf 100% SoC und der angenommenen Maximaltemperatur gerade eine Gastemperatur von 85°C erreicht wird.
- Die Druckanstiegsrate entspricht Abbildung 4b. Eine Befüllung von 0% bis 100% SoC erfolgt unabhängig von der Tankgröße in 3 min mit Ausnahme hoher Umgebungstemperaturen von über 40°C.
- Für die Berechnung des Zieldruckes ist die Aufheizkurve des Systems A hinterlegt.
- Die Tankstelle zielt unter der Annahme, dass die anfängliche Tanktemperatur gleich der Umgebungstemperatur ist, auf einen $\text{SoC}_{\text{Ziel}} = 90\%$. Das bedeutet, System A wird auf einen SoC = 90% betankt, wenn seine Temperatur der Annahme entspricht.

3.1 Einfluss der Behältergeometrie auf den erreichten Füllgrad

Es werden Testbetankungen der beiden Systeme A und B bei unterschiedlichen Anfangsfüllgraden und Umgebungstemperaturen unter der Annahme simuliert, dass die anfängliche Behälter- und Umgebungstemperatur gleich sind.

Abbildung 6 ist zu entnehmen, dass System A in allen Fällen genau den angezielten SoC von 90% erreicht. Dagegen wird System B vor allem bei niedriger Temperatur und niedrigem SoC vor der Betankung (SoC_{init}) um bis zu 4,5% höher befüllt als angezielt. Die Ursache liegt in der besseren Wärmeleitung des Aluminium-Liners und der größeren Oberfläche pro Gasvolumen. Beide Eigenschaften führen zu einer geringeren Erwärmung des Gases und damit zu einer höheren Dichte bei Erreichen des Zieldruckes. Durch die verschiedenen Behältergeometrien allein werden demnach Fehlfüllungen von bis zu 4,5% verursacht, was bei der Auslegung des Zieldruckes zu berücksichtigen ist.

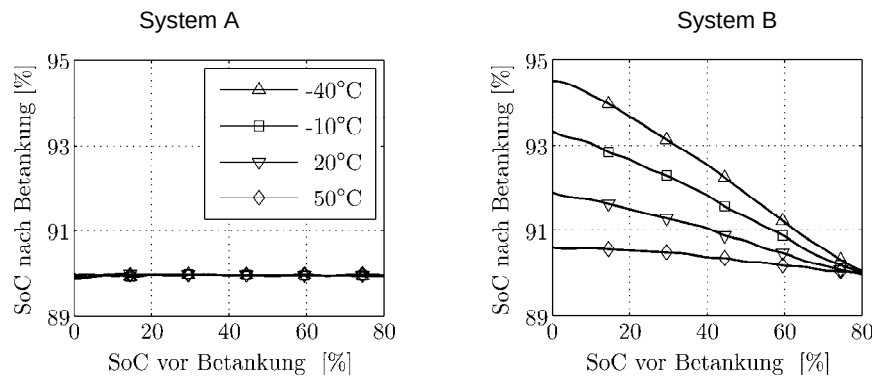


Abbildung 6: Erreichter SoC verschiedener Behälter bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen und Variation der Umgebungstemperatur [7]

3.2 Auswirkung der Behältertemperatur auf den erreichten Füllgrad

Über die Größe und das Material des Behälters hinaus führt die Anfangstemperatur zu einer Abweichung im erreichten SoC. Es werden deshalb für die beiden Systeme A und B Betankungen unter Annahme der höchsten (z.B. nach Parken auf heißem Asphalt) und niedrigsten (z.B. nach Parken in einer kühlen Tiefgarage im Sommer) zu erwartenden Anfangstemperatur berechnet und die Endfüllgrade untersucht.

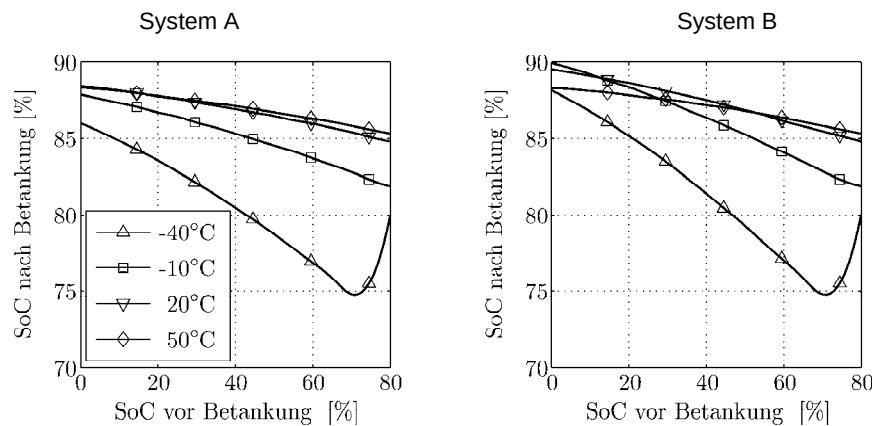


Abbildung 7: Erreichter SoC bei höchster zu erwartender Anfangstemperatur und verschiedenen Umgebungstemperaturen [7]

Eine höhere Anfangstemperatur als die Umgebung führt zu einer schnelleren Erwärmung des Gases als von der Tankstelle vorausgerechnet und zu einem früheren Erreichen des Zieldruckes. Damit liegt der SoC niedriger als erwartet.

Liegt die Anfangs- niedriger als die Umgebungstemperatur, so ist der Effekt auf den SoC gerade umgekehrt (Abbildung 8). Das Gas erwärmt sich langsamer bzw. von einem niedrigeren Niveau aus, womit beim Abschalttdruck bereits eine höhere Dichte erreicht ist. Aufgrund der besseren Wärmeabführung ist dies für das System B stärker ausgeprägt, es wird ein um bis zu 8,5% höherer Füllgrad erreicht.

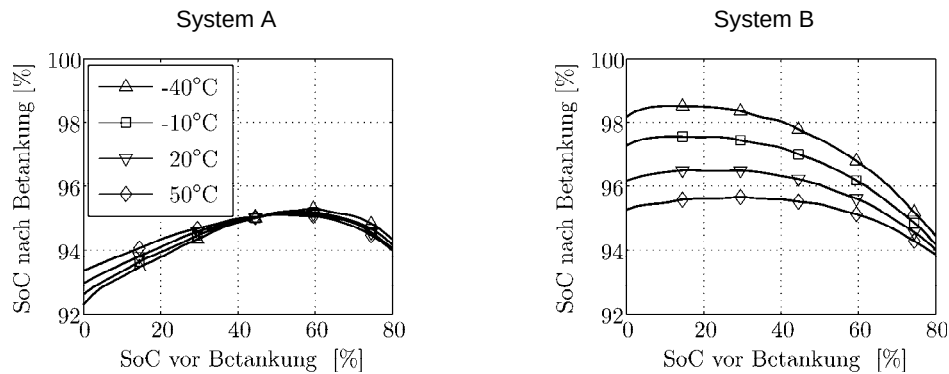


Abbildung 8: Erreichter SoC bei niedrigster zu erwartender Anfangstemperatur und verschiedenen Umgebungstemperaturen [7]

4 Zusammenfassung

Aus den durchgeführten Simulationsreihen lässt sich schließen, dass aufgrund der für die Tankstelle nicht bestimmbar Parameter des zu befüllenden Tanksystems Größe, Materialien und Anfangstemperatur die erreichten Füllgrade um bis zu 24% variieren. Dabei sind Überfüllungen von bis zu 8,5% und Unterfüllungen von 15,5% möglich. Die Grundlage für die Berechnung des Zieldruckes durch die Tankstelle muss deshalb ein SoC_{Ziel} von nicht mehr als $(100-8,5)\% = 91,5\%$ sein, um Überfüllungen mit $SoC > 100\%$ zu vermeiden. Durch die Übertragung der aktuellen Gastemperatur und des Fahrzeugdrucks zur Tankstelle kann diese Bandbreite nahezu auf Null reduziert werden. Die Grenze ist dann lediglich durch die Genauigkeit der im Fahrzeug eingesetzten Sensoren gegeben. Brennstoffzellenfahrzeuge der nächsten Generation werden mit einer Schnittstelle zur drahtlosen Übermittlung der aktuellen Gastemperatur und des Druckes während des Betankungsvorganges ausgerüstet sein [8], womit sich die Bandbreite der erreichten Füllgrade auf 98 bis 100% einschränken lässt.

5 Literaturangaben

- [1] Norm ISO/DIS 15869-1: 2003.
Gaseous hydrogen and hydrogen blends – Land vehicle fuel tanks – Part 1: General requirements
- [2] Norm ISO/DIS 15869.2: 2006.
Gaseous hydrogen and hydrogen blends – Land vehicle fuel tanks – Part 2: Particular requirements for metal tanks
- [3] DaimlerChrysler, General Motors, Ford, Nissan, Honda, Toyota, Volkswagen, Hyundai, Air Liquide, Linde (Hrsg.): Fueling Specification for 70 MPa Compressed Hydrogen Vehicles
http://www.nextenergy.org/industryservices/70MPa_Specification_Docs.asp
(17.08.2007)
- [4] Kountz, Kenneth J. et al.: Computer readable medium having a computer program for dispensing compressed natural gas
Schutzrecht United States Patent No. 5771947 (1998)
- [5] Kirsch, Martin: Charakterisierung und Optimierung des Betankungsprozesses von Brennstoffzellenfahrzeugen
Ulm, Fachhochschule, Fachbereich Produktionstechnik und Produktionswirtschaft, Diplomarbeit, 2005
- [6] Schneider, Jesse: Optimizing the fuelling of hydrogen vehicles
The Fuel Cell Review (2005)
- [7] Maus, Steffen: Modellierung und Simulation der Betankung von Fahrzeugbehältern mit komprimiertem Wasserstoff
Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 879, VDI Verlag Düsseldorf (2007)
- [8] Norm SAE TIR J2799: 2007.
70 MPa Compressed Hydrogen Surface Vehicle Fueling Connection Device & Optional Vehicle to Station Communications

Auslegung von Composite-Hochdruckbehältern für H₂-Speicherung bei 700 bar (im H₂ 700 NRW Projekt)

Jens Krieger, Jörg B. Multhoff

ISATEC GmbH, Aachen

Kurzfassung

Zur Hochdruckspeicherung von Wasserstoff in Fahrzeugen kommen Behälter mit Composite-Umwicklung mit Metall- oder Kunststoff-Liner zum Einsatz. Zur Erreichung der notwendigen Berstdrücke oberhalb von 1645 bar ist eine genaue Berechnung des Verhaltens unter den enormen Belastungen zeit- und kostensparend.

Die Vorauslegung erfolgt analytisch bzgl. der Kappenkontur und Wanddicke. Die Bewicklung wird mittels Wickelsimulation und Abstimmung mit der Produktion fertigungsgerecht gestaltet. Daraufhin wird das Berechnungsmodell erstellt und die Wickelwinkel- und Wanddickenverteilung detailliert nachgebildet. Für den mittragenden Metall-Liner ist zudem die Autofrettage als wichtiger Fertigungsschritt in die Berechnung einzubeziehen. Die Auswertung der Umwicklung erfolgt anhand der Spannungen in Faserrichtung in den hochbelasteten Schichten. Die Spannungsverteilungen werden in einem Diagramm entlang eines achsparallelen Pfades dargestellt. Auf diese Weise können Spannungsspitzen und Ursachen in einer Darstellung abgelesen werden, sodass die Optimierung effizient erfolgen kann. Wenn die optimierten Spannungsverläufe weitgehend ausgeglichen sind, stellt sich auch die gewünschte gleichmäßige Verformung unter Innendruck ein. Für den Liner wird die Spannungsschwingbreite entsprechend den Regelwerken ausgewertet und die Spannungs- bzw. Dehnungsüberhöhungen ebenso in der Optimierung reduziert. In den Arbeiten für das H₂-700-NRW-Projekt konnte die vorgestellte Simulation wesentlich zur Optimierung beitragen. Einige Ergebnisse daraus werden vorgestellt.

1 Einleitung

Die Reduktion der Umweltbelastung beim Betrieb von Kraftfahrzeugen ist in Ballungsgebieten von großer Bedeutung. Mit Wasserstoff betriebene Fahrzeuge, vor allem die zukünftigen Brennstoffzellenfahrzeuge aufgrund ihrer Schadstofffreiheit, sind dafür prädestiniert. Eine wichtige Voraussetzung ist die Speicherung an Bord von Fahrzeugen. Die beiden am weitesten verbreiteten Arten sind die Hochdruckspeicherung und die kryogene Verflüssigung. Weitere Speicherarten werden z.B. in [5] beschrieben. Das Verhältnis von Bauraum bzw. Gewicht zu Reichweite des Fahrzeuges ist bei Flüssigkraftstoffen optimal. Bei der Verflüssigung durch kryogene Speicherung wird ein hoher Isolationsaufwand und eine aktive Kühlmöglichkeit an Bord benötigt, was zu höherem Bauraumbedarf und zusätzlichem Gewicht führt. Zudem sind die technisch realisierbaren Ausführungen mit Permeationsverlusten verbunden [5].

Die Speicherung des gasförmigen Wasserstoffes unter hohem Druck bedarf ebenso eines größeren Bauraumes, macht aber mit Leichtbaubehältern aus Composite-Material große Fortschritte bzgl. des Gewichtes und verliert im Vergleich viel weniger H₂. Bei vielen aktu-

ellen Fahrzeugen wird dies mit 350 bar und teilweise auch beim Zieldruck von 700 bar eingesetzt. Bei der Hochdruckspeicherung gilt es, die Umwicklung aus einem Faser-Kunststoff-Verbund (FKV), auch Composite genannt, möglichst gleichmäßig auszulasten und dadurch Gewicht zu sparen. Diese Optimierung wird durch die Berechnung nach der Finite-Elemente-Methode durchgeführt. Der Kernbehälter (Liner) muss für die Dichtigkeit über die geforderte Lebensdauer (Lastwechselbeständigkeit) zudem so gestaltet sein, dass die Belastung an den Übergangsstellen, wie z.B. Kappe/Anschlussöffnung, möglichst geringe Überhöhungen aufweist.

Das vom Land Nordrhein-Westfalen geförderte Projekt „Entwicklung, Zulassung und Erprobung von 700 bar Druckwasserstofftanks für Fahrzeuganwendungen auf Basis von Edelstahllinern“ startete im Jahr 2002. Die Einzelkomponenten zu einem 700 bar Tanksystem wurden von verschiedenen Firmen entwickelt, dessen Speicher neben der Umwicklung auch als Behältertyp 3 einen mittragenden Liner aufweist. Die Umwicklung aus Kohlefaser-Kunststoff-Verbund hat den Vorteil der hohen Steifigkeit und hält auf diese Weise die Dehnungen im Vergleich zu anderen Faserarten gering. Der Liner ist aus Edelstahl, dadurch kann auf viel Material- und Fertigungserfahrung zurückgegriffen werden.

2 Behälteraufbau

Ein Composite-Behälter ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Umwicklung besteht aus Kreuz- und Umfangslagen, die den Innendruck tragen. Von Pol zu Pol wird mit Kreuzlagen bewickelt, die die Kappe mit einem tragenden Fasergeflecht ausrüsten und im Zylinder die Axiallast aufnehmen. Die Umfangslagen tragen im zylindrischen Bereich die Druckbelastung mit ihrer Faserorientierung in Umfangsrichtung.

Der Kernbehälter bzw. Liner dichtet die Gasfüllung ab und wird gleichzeitig als Grundkörper zum Bewickeln verwendet. Zumindest in einer Kappe wird eine Öffnung am Pol realisiert, um die Befüllung und Entnahme vorzunehmen. Hier ist dann ein Anschlussstück (Fitting) notwendig, um die resultierenden Kräfte auf die Bewicklung der Kappe überzuleiten. Über ein Gewinde wird dann das Ventil oder die Anschlussleitung aufgenommen. Der Übergangsbereich vom Liner auf das Anschlussstück ist für die Lastwechselbeständigkeit von großer Bedeutung.

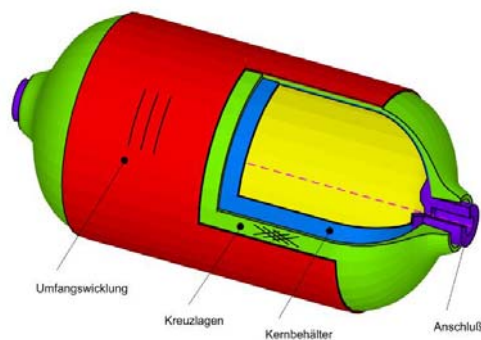


Abbildung 1: Aufbau eines Composite-Hochdruckbehälters

3 Auslegung

Zu Beginn werden die geometrischen Daten wie Füllvolumen (Wassermenge) bzw. Durchmesser sowie Länge gewählt. In der Vorauslegung wird dann die Ausgangskontur der Kappen und die für den Innendruck erforderliche Wanddicke im Zylinderbereich berechnet. In der Auslegung wird dann die Wickelsimulation durchgeführt, um eine praxisnahe Bewicklung mit einer guten Bedeckung der Oberfläche zu erreichen. Zusammen mit der Verteilung der Wickelparameter im Kappenbereich wird im Folgenden eine detaillierte Berechnung nach der Finite-Elemente-Methode (FEM) vorgenommen. Durch diesen Einblick in das mechanische Verhalten kann dann die Optimierung gezielt vorgenommen werden. Zur Überprüfung der Berechnung und für die Abnahme erfolgen Berst- und Lastwechseltests.

3.1 Vorauslegung

Im Rahmen der Vorauslegung wird die Ausgangskontur der Kappen berechnet, siehe Abbildung 2. Die Netztheorie geht davon aus, dass die Fasern im Verbundwerkstoff allein tragen, während die klassische Laminattheorie (engl. CLT) den Matrixeinfluss berücksichtigt. Mit zunehmend steiferer Matrix würde die berechnete Kontur in Richtung Halbkugel für isotropes Material gehen. [3]

Zur Wanddickenbestimmung im Zylinderbereich werden in Umfangs- und Axialrichtung die Kräfte bestimmt und mit einer zulässigen Werkstoffauslastung die Wanddicken bestimmt [4]. Durch das Mittragen eines Metallliners wird eine geringere Wanddicke der Umwicklung möglich.

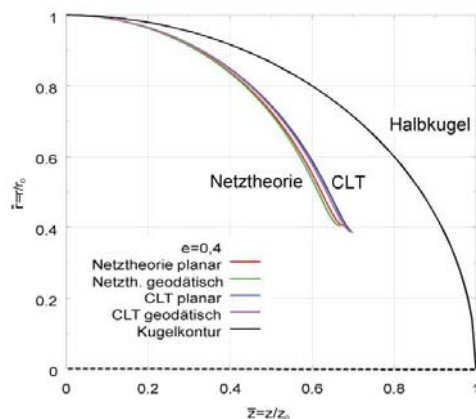


Abbildung 2: Berechnete Kappenkonturen in normierter Darstellung mit Behälterachse als Abzisse [3]

3.2 Wickelsimulation

Als nächster Schritt wird eine Wickelsimulation durchgeführt. In Abbildung 3 ist im linken Teil der erste Umlauf einer Kreuzlage von Pol zu Pol zu sehen. Durch den Vorschub in Umfangsrichtung wird mit den weiteren Umläufen die Bedeckung der Oberfläche durch das Wickelmuster erzielt. In der Bildmitte sind ebenfalls die namensgebenden Kreuzungen zwischen

einzelnen Umläufen zu sehen. Rechts ist eine anschließend gewickelte Lage in Umfangsrichtung zu sehen. Diese Simulation ist mit CADWind durchgeführt worden und auf diese Weise eine ausreichende Bedeckung sowie Herstellbarkeit geprüft.

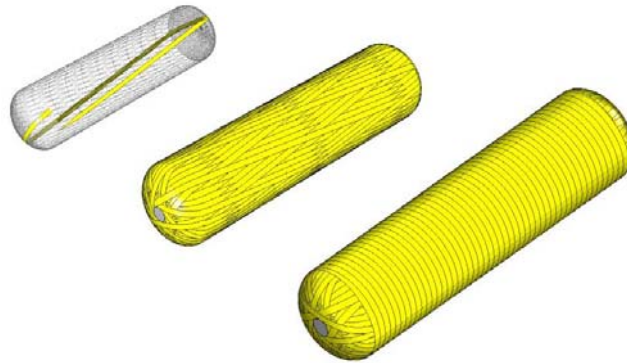


Abbildung 3: Wickelsimulation der Kreuz- und Umfangslagen

Da viele der extrem dünnen Fäden in einem flachen Band gemeinsam gewickelt werden, ergeben sich für die erforderliche Wanddicke einige Dutzend Schichten. Ein entsprechender Lagenaufbau ist in Abbildung 4 dargestellt. Es ist sowohl die Abfolge der Kreuzlagen und Umfangslagen als auch die $+\alpha/-\alpha$ Anordnung der Kreuzlagen zu erkennen.

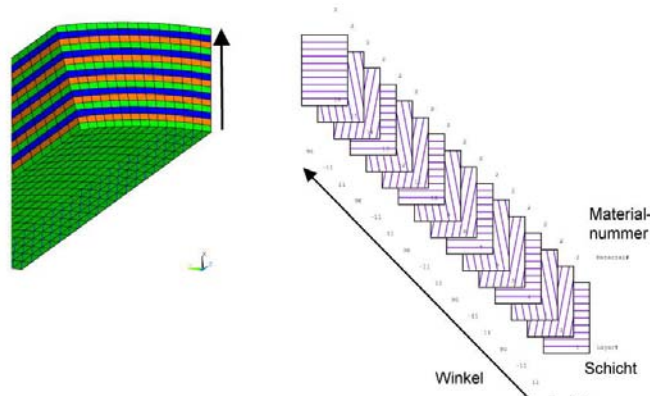


Abbildung 4: Lagenaufbau in mehreren Schichten

Die Abbildung 5 zeigt die Spur eines Bandes im Kappenbereich und den sich vom Äquator bzw. Zylinder zur Polöffnung hin ändernden Wickelwinkel. Diese Wickelwinkelverteilung ist in der Berechnung aufgrund der stark orthotropen Materialeigenschaften [1], mit der in Faserichtung wesentlich höheren Steifigkeit des Laminates als in Querrichtung, zu berücksichtigen.

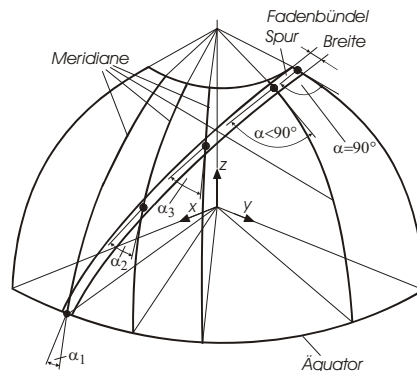


Abbildung 5: Wickelwinkelverteilung im Kappenbereich [3]

Verfolgt man bei den Kreuzlagen vom Zylinder kommend ihren Weg auf der Kappe zum Pol, stellt man eine zunehmende Überlappung der Bänder fest. Dies führt zu einer ansteigenden Wanddicke im Polbereich, wie es auch in der Abbildung 1 zu sehen ist. Diese Wanddickenentwicklung ist für die Steifigkeit der Kappen von großer Wichtigkeit und muss in der Berechnung berücksichtigt werden. [3]

3.3 Berechnung Innendruck

Die Auslegung sollte auf Basis einer detaillierten Modellierung und Berechnung mittels FEM erfolgen. Ein adäquates Berechnungsmodell für einen Behälter ohne Linerdarstellung ist in Abbildung 6 wiedergegeben. In der Umwicklung sind die vielen Schichten in Dickenrichtung zu erkennen. In der Kappe ist die in Richtung Pol zunehmende Wanddicke zu erkennen. Die Wickelwinkelverteilung ist entsprechend Abbildung 5 modelliert.

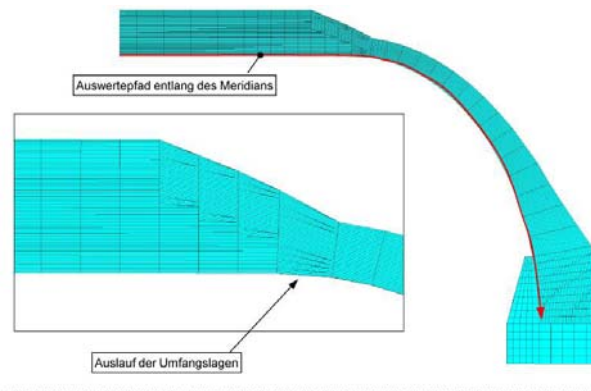


Abbildung 6: Finite-Elemente-Modell eines Beispielbehälters

Die Lastwechsel für einen Behälter entstehen durch die Befüllung bis zum Maximaldruck und durch die fast vollständige Entnahme. Dies führt zu sehr hohen Spannungsschwingbreiten.

Die berechnete Lastfolge eines Typ 3-Behälters ist in Abbildung 7 gezeigt. Im Vergleich zu einem Behälter mit PE-Kunststoffliner kommt durch den mittragenden Metallliner der Lastwechsel des Autofrettierens hinzu. Diese einmalig hohe Belastung führt zum Fließen des Metalls und nach Entlastung im Schritt 2 zu einem Druckspannungszustand.

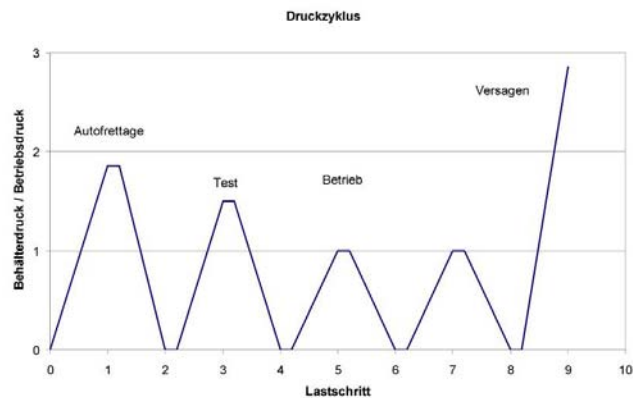


Abbildung 7: Lastfolge eines Typ 3-Behälters

In der nachfolgenden Abbildung ist der Druckspannungszustand eingezeichnet. Die daraus resultierende größere Betriebsschwingbreite im elastischen Bereich des Metalls ist durch den Pfeil mit den zwei Spitzen gekennzeichnet. Der Liner kann aus diesem Grund dünner, also leichter, ausgeführt werden.

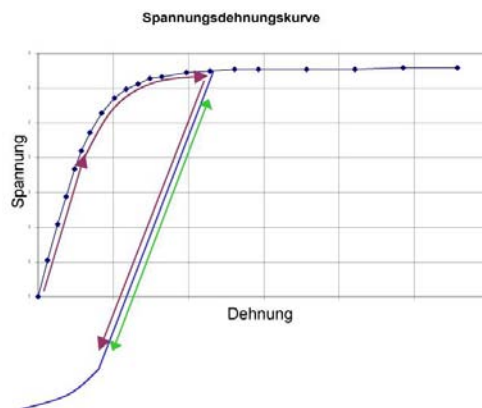


Abbildung 8: Spannungs-Dehnungs-Kurve des Metallliners

3.4 Kritische Stellen

Im Fall des isotropen Materials dehnt sich in Umfangsrichtung ein Zylinder bei gleicher Wanddicke doppelt soviel wie eine Kugel. In einem zylindrischen Behälter mit halbkugeliger Kappe kommt es deshalb zu einer Störung im Übergang, die eine zusätzliche Biegebelas-

tung bedeutet und für die Auslegung bestimmend wird. In Abbildung 9 ist für einen einfachen Composite-Behälter der Spannungsverlauf der Kreuzlagen in Faserrichtung gezeigt und die der Membranspannung überlagerte Biegung gut zu erkennen. Speziell bei Composite-Behältern kann man durch die Gestaltung der Umwicklung und/oder Formänderungen diese Spannungsspitze fast ganz abbauen. Der Auslauf der Umfangslagen hat beispielsweise einen großen Einfluss.

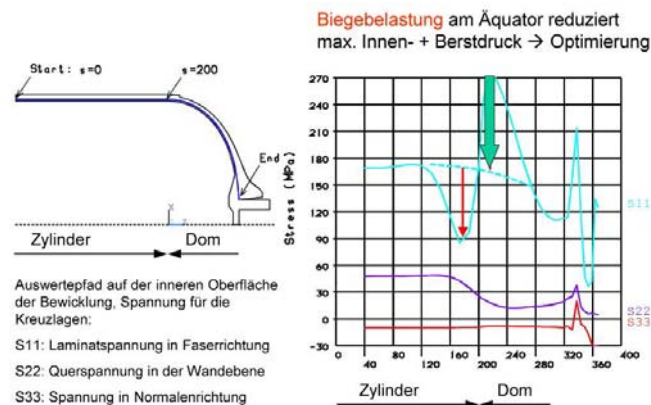


Abbildung 9: Typische Spitzen in der Faserrichtungsspannung in einem Diagramm entlang eines Meridianpfades

Der Übergang in der Kappe vom Liner in das Anschlussstück ist ebenfalls von einer überlagerten Biegung betroffen und der Behälter muss in diesem Bereich optimiert werden. Beim mittragenden Liner des Typ 3-Behälters ist dieser Übergang ebenfalls sehr wichtig, da hier das Anschlussstück mit der Kappe verbunden ist, und er im Falle des NRW 700 Projektes auch eine Schweißnaht aufweist.

4 Ergebnisse

Der Composite-Behälter wird aufgrund des unterschiedlichen Materialcharakters getrennt bzgl. der Bewicklung und des Liners ausgewertet. Die Bewicklung wird vor allem hinsichtlich der Faserrichtungsspannung, des Liners in den Koordinaten- sowie der Vergleichsspannung ausgewertet.

4.1 Umwicklung

Die Bewicklung wird jeweils in der inneren und äußeren Lage der Umfangs- und Kreuzlagen ausgewertet. Der Betrieb bei 700 bar erfordert nach den Regelwerken [2] Berstdrücke von min. 1645 bar. Aufgrund der erforderlichen Wanddicke tauchen bei den Umfangslagen Unterschiede zwischen innerer und äußerer Schicht von ca. 25 % auf, siehe Abbildung 10, diese sind bei der Auslegung zu berücksichtigen. Die Pfaddarstellung erfolgt hier normiert, d.h. die Spannung wird auf den maximalen Wert bezogen, die Koordinate des Meridianpfades wird auf seine Länge bezogen. Der überwiegende Zylinderbereich weist die höchsten Spannungen auf, während die Spannung zum Übergang in die Kappe wunschgemäß zurückgeht.

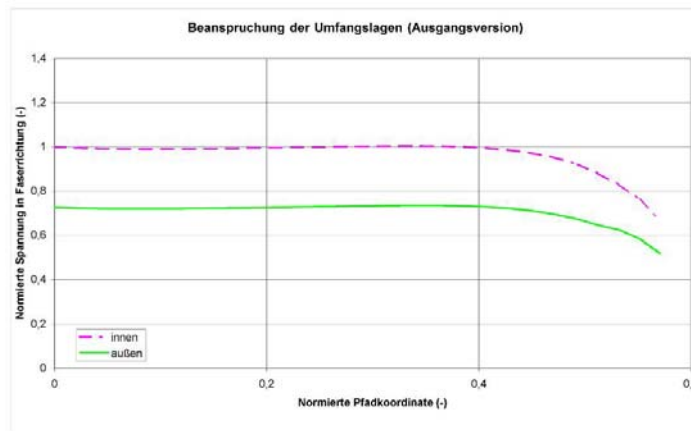


Abbildung 10: Faserrichtungsspannung der Umfangslagen entlang des Meridianpfades (normierte Darstellung; Übergang Zylinder/Kappe bei ca. 0,55)

Die Verteilung der Faserrichtungsspannung der Kreuzlagen ist in Abbildung 11 ebenfalls normiert dargestellt. Im Zylinder ist das Spannungsniveau typischerweise deutlich geringer als in den Umfangslagen und beträgt hier ca. 60 %. Zum Übergang in die Kappe entwickelt sich bei der Pfadkoordinate von ca. 0,55 eine überlagerte Biegebelastung. Diese erreicht in der Kappe sogar einen Spitzenwert von 140 % und die Kreuzlagenwanddicke müsste im gesamten Behälter demzufolge stark erhöht werden.

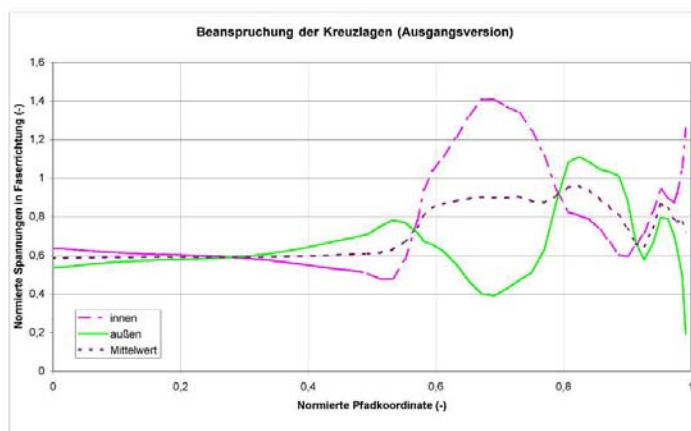


Abbildung 11: Faserrichtungsspannung der Kreuzlagen entlang des Meridianpfades (normierte Darstellung; Übergang Zylinder/Kappe bei ca. 0,55)

Die notwendige Optimierung wurde mittels der FE-Berechnung durchgeführt. Der Spitzenwert konnte auf diese Weise von 140 % auf 85 % reduziert werden, sodass durch diese ausgeglichene Spannungsverteilung minimales Gewicht realisiert werden konnte.

Diese Auswertung der Umwicklung kann in einem Diagramm zusammengefasst werden. Mit der Eintragung vom Übergang Zylinder/Kappe, wie im Vortrag gezeigt, ergibt sich ein umfassender Einblick in das mechanische Verhalten eines Behälters. Auf diese Weise können die Ursachen direkt erkannt und die Optimierung sehr effizient durchgeführt werden.

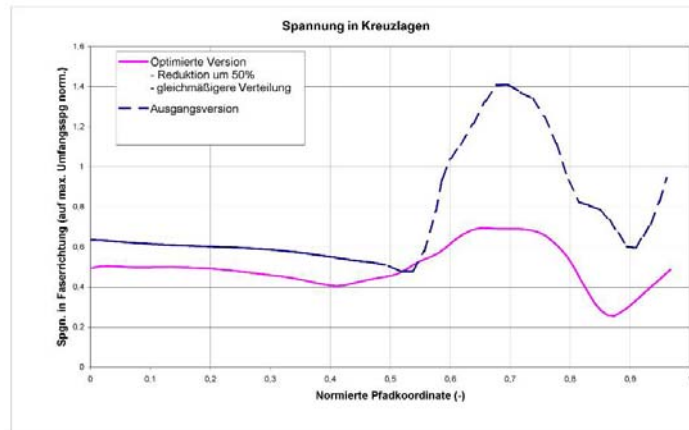


Abbildung 12: Faserrichtungsspannung der inneren Kreuzlagen entlang des Meridianpfades, vor und nach der Optimierung (normierte Darst.; Übergang Zyl./Kappe bei ca. 0,55)

4.2 Liner

Der Behälter Typ 3 wird wegen des Metallliners mit der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Lastfolge berechnet. Durch die hohe Autofrettagebelastung fließt der Liner und nach Druckentlastung im Schritt 2 ergibt sich z.B. an dem Übergang Kappe/Anschlussstück eine Druckspannung. Bei anschließender Innendruckbelastung wird erst der Druckspannungsbereich verlassen und bei weiterer Innendrucksteigerung erfährt der Liner Zugspannungen.

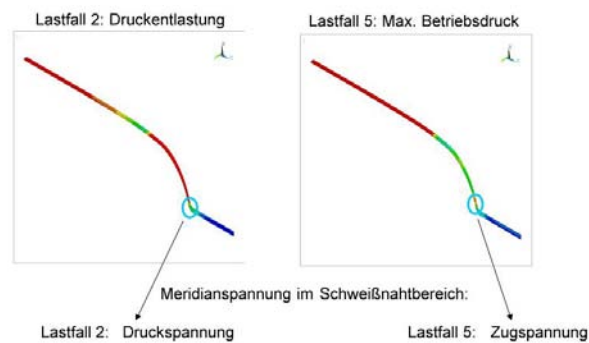


Abbildung 13: Meridianspannungsverteilung des Liners für min. und max. Innendruck

Der hochbelastete Übergang Kappe/Anschlussstück an der dortigen Schweißnaht führte im Projekt zu Undichtigkeiten im Lastwechselversuch, was in Abbildung 14 gezeigt wird.



Abbildung 14: Foto von innen auf den Übergang Liner/Anschlussstück nach Farbeindringtest

5 Zusammenfassung

Die Auslegung des 700 bar Hochdrucktanks wurde im Rahmen des Projektes erfolgreich durchgeführt.

Nach der Vorauslegung bzgl. Wanddicke und Kappenkontur wurde die Umwicklung realitätsnah auf Basis von Wickelsimulation modelliert. Dies wurde dann zur Erstellung des Finite-Elemente-Modells verwendet, das im Dombereich detailliert die Wickelwinkelverteilung jeder Schicht und die Wanddickenänderung hin zur Polöffnung enthält. Die Berechnungen erfolgten für den Kernbehälter (Liner) mit seinem nichtlinearen Materialverhalten. Durch das in der Autofrettage aufgetretene Fließen wurde eine minimale Wanddicke ermöglicht. In der weiteren Lastfolge wurden Testdruck, Betriebs- und Berstdruck analysiert, wobei in den Betriebslastzyklen kein weiteres Fließen auftreten darf.

Die Auswertung der Umwicklung erfolgte schichtweise und anhand der Spannungsverteilungen in Faserrichtung. Werden diese in einem Diagramm entlang eines Meridianpfades zusammen mit dem Übergang Zylinder/Kappe aufgetragen, sind die Zusammenhänge ablesbar und die Optimierung erfolgt zielgerichtet. Die Dickwandigkeit der Umwicklung macht 25 % Spannungsunterschied in den Umfangslagen aus und wird mit diesem FE-Modell berücksichtigt. Mit dessen Hilfe konnte auch im Kappenbereich die mehr als 40 %-ige Überlastung der Kreuzlagen abgebaut werden. Der Übergang Kappe/Anschlussstück des Liners ist, vor allem geschweißt, hinsichtlich Lastwechselbeständigkeit sehr wichtig.

6 Literaturangaben

- [1] Betten, J.: Kontinuumsmechanik. 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg, 2001
- [2] European Integrated Hydrogen Project (EIPHP): GRPE Informal Group: Hydrogen/Fuel Cell Vehicles, Draft ECE Compressed Gaseous Hydrogen Regulation, Revision 12b, www.eihp.org, 12 Oct 2003.
- [3] Krieger, J.: Auslegung und Berechnung von Hochdruckbehältern aus Faserverbundkunststoff. Dissertation, Lehr- u. Forschungsgebiet Mathematische Modelle in der Werkstoffkunde, RWTH Aachen, 2003.
- [4] Multhoff, J.B., Krieger, J.: Design of Composite Pressure Vessels Using Finite Element Analysis. Proceedings of Filament Winding Congress, Brussels, 2005.
- [5] Züttel, A.: Hydrogen storage methods, Review, Naturwissenschaften 91, Springer-Verlag Heidelberg, S. 157-172, 2004.

StorHy – Wasserstoffspeichersysteme für automotiv Anwendungen

**Volker Strubel^a, Guido Bartlok^a, Angelika Bertalanic^a, Günter Krainz^a,
Georg Mair^b, Florent Montignac^c, Jiri Muller^d, Josef Zieger^e**

^aMAGNA STEYR Fahrzeugtechnik AG & Co KG, Österreich,

^bBundesanstalt für Materialforschung, Deutschland,

^cCommissariat à l'Énergie Atomique, Frankreich,

^dInstitute for Energy Technology, Norwegen; S. Colom, Air Liquide, Frankreich

^eDaimler AG, Deutschland

Kurzfassung

Die Speicherung von Wasserstoff in Fahrzeugen gilt als Schlüsseltechnologie für die Nutzung von Wasserstoff als zukünftigem automobilen Kraftstoff. Das im 6. Rahmenprogramm von der Europäischen Kommission geförderte Projekt „StorHy“ hat sich zum Ziel gesetzt, robuste, sichere und effiziente Wasserstoffspeichertechnologien für den Fahrzeugeinsatz zu entwickeln. Ausgehend von den Anforderungen der Automobilindustrie und der Endkunden an alternative Kraftstoffsysteme werden die drei Hauptrichtungen der Wasserstoffspeicherung, die Speicherung von komprimiertem gasförmigem Wasserstoff, die Speicherung von flüssigem Wasserstoff sowie die Untersuchung neuer Materialien für die Speicherung von Wasserstoff in Feststoffen beschrieben. Des Weiteren werden die Sicherheitsaspekte beleuchtet und die Kriterien für die Beurteilung der verschiedenen Technologien diskutiert. Zum Abschluss erfolgt ein Ausblick auf weitere Aktivitäten, die erforderlich sind, um zukünftig die Wasserstoffspeicherung im automotiven Umfeld zu platzieren.

1 Hauptziele und Struktur des Projekts

Die Speicherung von Wasserstoff ist eine Schlüsseltechnologie für die umfassende Nutzung von Wasserstoff als Energieträger. Allerdings erfüllt noch keine der gegenwärtigen Speichertechnologien alle Anforderungen der Hersteller und Endkunden. Daher hat sich das Integrierte Projekt StorHy im 6. Rahmenprogramm der Europäischen Kommission zum Ziel gesetzt, robuste, sichere und effiziente mobile Wasserstoffspeichersysteme zu entwickeln, welche für Fahrzeuge mit Brennstoffzelle oder Verbrennungskraftmaschine geeignet sind.

Die Forschungsaktivitäten umfassen ein weites Spektrum an Wasserstoff-Speichertechnologien (Speicherung als komprimiertes Gas, kryogene Flüssigkeit oder in Festkörpern), wobei der Fokus auf automobilen Anwendungen gerichtet ist. Dadurch sollen wirtschaftliche und zugleich umweltfreundliche Lösungen für alle drei Speichertechnologien entwickelt werden. Diese Speichersysteme müssen in großen Stückzahlen herstellbar sein und gleichzeitig kommerziellen Erfordernissen, wie z. B. Kostenziele, Energiedichte und Zuverlässigkeit genügen. In diesem Zusammenhang stellt die Realisierung einer ausreichenden

Speichermenge an Wasserstoff ein technologisches Hauptziel dar, um zukünftig auch mit Wasserstofffahrzeugen Reichweiten von mehr als 500 km zu realisieren.

Um diese anspruchsvollen Ziele zu erreichen, arbeiten 34 Partner (5 Automobilhersteller, 15 Forschungsinstitute und 14 Zulieferer) aus 13 Ländern der Europäischen Union seit März 2004 transnational im IP StorHy zusammen. StorHy befindet sich zum Zeitpunkt der Berichtserstattung bereits im letzten Projektjahr. Dem Konsortium steht bis zum Projektende (August 2008) ein Gesamtbudget von 18,7 Mio. Euro zur Verfügung, inkl. einer EU-Förderung in Höhe von 10,7 Mio. Euro.

2 Auswahl einiger wesentlicher Projektergebnisse

2.1 Subprojekt Users

Das Teilprojekt *SP Users* umfasst führende Automobilhersteller Europas und hat zum Ziel, Anforderungen für mobile Wasserstoffspeichersysteme in Fahrzeugen zu definieren. *SP Users* hat die StorHy Ziele für den Zeitpunkt 2010 gemäß Tabelle 1 definiert und diese einem jeweils vorher definierten Referenzsystem entsprechend dem Stand der Technik für die drei Speichertechnologien gegenübergestellt.

Tabelle 1: StorHy Hauptziele für 2010

Parameter	Einheit	StorHy Ziele 2010
Reichweite	km	600
Gespeicherte Wasserstoffmasse	kg	6 - 10
Systembezogene gravimetrische Energiedichte	kWh/kg Gew. %	2,0 6
Systembezogene volumetrische Energiedichte	kWh/l kg H ₂ /100l	1,5 4,5
Betriebstemperaturen	°C	-40 to +85
H ₂ - Betankungsmassestrom	kg H ₂ /min	1,2
H ₂ - Abgabemassestrom (max.)	g H ₂ /sec	2,0 BZ 5,5 VKM
Minimaler Druck	MPa	0,6
Permeation	H ₂ Ncm ³ /h pro l internes Volumen	1
H ₂ -Verlust (Boil-off)	g/h pro gespeichertes kg H ₂	1

2.2 Subprojekt Pressure Vessel

Diese Subprojekt zielt darauf ab, einen leichten Speicherbehälter inklusive der ergänzenden Nebensysteme zu entwickeln, der komprimiertes Wasserstoffgas bei einem Druck von bis zu 70 MPa einlagert. Im Projekt wurden zunächst zahlreiche polymere Linermaterialien, wie Polyethylen und metallbeschichtete Polyamide, bis zu 70 MPa bezüglich Permeation getestet sowie das Verhalten verschiedener Stähle in Bezug auf Wasserstoffversprödung untersucht. Außerdem wurde der einschlägige Produktionsprozess zur Linerherstellung

verbessert. Hierbei konnte ein thermoplastischer Liner auf Basis von Polyamid mit signifikant verbesserten Permeationseigenschaften hergestellt werden (Abbildung 1).



Abbildung 1: Kunststofflinerprototypen (Quelle: CEA)

Für konventionelle duroplastische Hochdruckbehälter auf einem Kunststoff- oder Metallliner wurde ein innovatives Nasswickelverfahren für die Massenproduktion von Speichern entwickelt, das mit zwei Innovationspreisen prämiert wurde. Kernkomponente des Prozesses ist eine Mehrkopfwickelanlage, die eine gleichzeitige Ablage von 7 Faserbündeln gestattet (Abbildung 2).

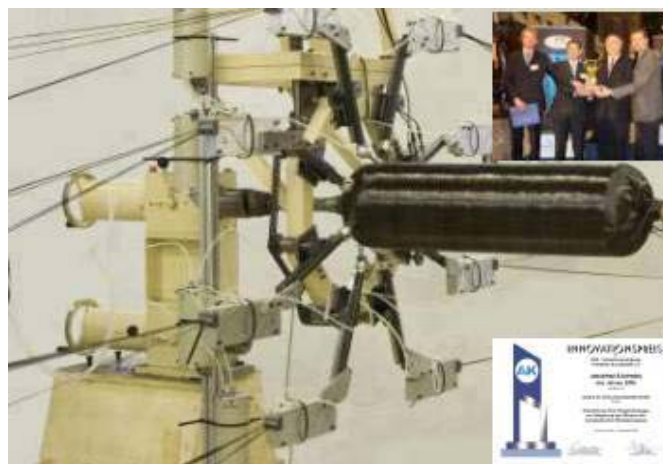


Abbildung 2: Detailansicht der prämierten Mehrkopfwickelanlage (Quelle: IVW)

Für die Optimierung des Betankungsprozesses mit Betankungsdrücken bis zu 85 MPa war die Entwicklung sowohl von Betankungskomponenten wie auch H₂-Tankstellen-seitiger Technologien notwendig. Es wurden spezielle Hochdruckkomponenten entwickelt, z. B. eine 70 MPa H₂-Betankungskupplung (Abbildung 3). Als weitere spezifische Betankungskomponenten wurden 70 MPa Prototypen von tankstellenseitigen Abrissicherungen bzw. Linear-Ventile konstruiert und gefertigt.



Abbildung 3: Prototypen- links 70 MPa H₂-Betankungskuplung und rechts Abrissicherung (Quelle: WEH)

Das konkrete Ziel, einen 150 Liter Tank in weniger als 4 Minuten zu befüllen, wurde mittels spezieller Tankprozeduren erreicht. Die Herausforderung dabei ist die maximale H₂-Füllgeschwindigkeit in den Tank zu erreichen und gleichzeitig die Überhitzung der Speicherbehälterstruktur auf Grund der quasi-adiabaten Kompression zu vermeiden. Hierbei wurden zwei Tankprozesse untersucht: ein Kaltgasfüllprozess, bei dem Wasserstoffgas mit Hilfe von tiefkaltem Flüssigstickstoff vorgekühlt wird, und ein Warmgasfüllprozess, bei dem zunächst flüssiger Wasserstoff komprimiert wird und anschließend bei hohem Druck in den Speicherbehälter verdampft.

2.3 Subprojekt Cryogenic Storage

Kryogene Tanksysteme speichern Wasserstoff in flüssiger Form bei sehr tiefen Temperaturen (ca. 20 K, -253 °C) und relativ niedrigen Drücken (0,2 MPa bis max. 1,0 MPa). Heutige Flüssigwasserstoff-Speichersysteme bestehen aus doppelwandigen zylindrischen Edelstahlbehältern. Als Speicherraum für den kryogenen Wasserstoff dient der Innentank. Dieser wird von einem Außenbehälter umhüllt. Der Außenbehälter dient zur Aufnahme der thermischen Isolation und der Anbindung an das Fahrzeug. Sowohl die verwendeten Werkstoffe wie auch die minimalen Wandstärken von Innentank und Behälter sind praktisch vorgegeben. Für die Speicherung von ca. 9 kg Wasserstoff ergibt sich ein Tankgewicht von über 170 kg. Wegen des niedrigen Arbeitsdruckes bieten Kryobehälter das Potential für neue Speichergeometrien, die leichter an Fahrzeugbauräume angepasst werden können.

Die *SP Cryogenic Storage* entwickelt neue, komplex geformte Tankwandstrukturen und -materialien für Flüssigwasserstoff-Speichersysteme, die eine deutliche Gewichtsreduktion versprechen. Die Forschungsaktivitäten sind insbesondere auf Materialauswahl, Design und Fertigungs- und Montageprozesse der Behälterwandstrukturen fokussiert. Im Rahmen des Projekts entstehen kompakte Leichtbau-Wasserstoffspeicher, die z. B. aus faserverstärkten Verbundwerkstoffen und/oder Leichtmetall bestehen und auf kostengünstigen und leistungsfähigen Produktionstechnologien basieren sollen, um zukünftig eine effiziente Massenproduktion zu ermöglichen.

Entsprechend spezifischer Vorgaben des *SP Users* wurden für einen komplex geformten Flüssigwasserstoffspeicher verschiedene Designkonzepte entwickelt, um einen vorgegebenen fiktiven Bauraum optimal zu nutzen. Damit verbunden waren Untersuchungen

und die Vorauswahl der Designelemente, Materialien und Fertigungstechnologien für den realen Aufbau eines solchen Wasserstoffspeichersystems.

Der in Abbildung 4 dargestellte Außenbehälter, der weniger als 18 kg wiegt, basiert auf den im ersten Projektjahr definierten Spezifikationen und besteht aus kohlefaserverstärktem Kunststoff (CFK), der durch ein vakuumunterstütztes Harzinjektionsverfahren VARI (Vacuum Assisted Resin Infusion) auf einem Strukturliner aufgetragen wurde. Dafür mussten spezielle Fertigungsvorrichtungen geschaffen werden. Der Strukturliner an sich besteht aus dünnem Aluminiumblech, das seine Formgebung durch sog. „spin forming“ erhielt.



Abbildung 4: Prototyp-Außenbehälter aus faserverstärktem Kunststoff mit Transportgestell (Quelle: SP Cryo)

Der zylindrische Innentank wiegt weniger als 14 kg und verfügt über Designelemente, wie sie für einen komplex geformten Tank erforderlich sind. Dieser Prototyp setzt sich zusammen aus zwei CFK-Endkappen, zwei rückseitig verklebten CFK-Halbschalen und einer mehrfachen CFK-Umwicklung im zylindrischen Bereich. Die gesamte äußere Oberfläche wurde anschließend durch chemische und galvanische Beschichtung mit Kupfer überzogen. Die im Projekt entwickelte Kupferbeschichtung dient als Permeationssperre und soll das thermische Isolationsvakuum zwischen Innentank und Außenbehälter vor Wasserstoff und nachteiliger Ausgasung des CFK schützen.

Das insbesondere an Hand der zylindrischen Prototypen erworbene Wissen wird in der letzten Projektphase dazu genutzt, ein virtuelles 3D-Modell eines komplex geformten Flüssigwasserstoff-Leichtbautanks zu erstellen (Abbildung 5). Mittels innovativer Leichtbaukonzepte können bis zu 18 Gewichtsprozent gravimetrischer Energiedichte und 4 kg H₂/100 l volumetrischer Energiedichte auf Systemebene realisiert werden (Abbildung 8).

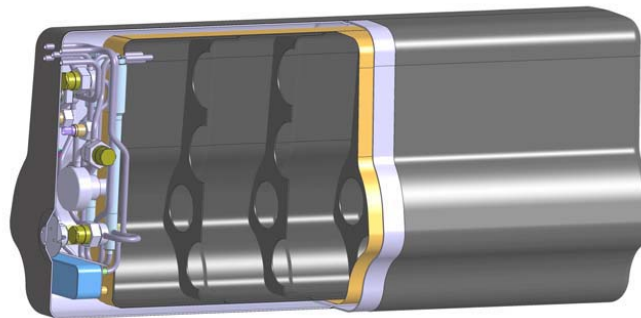


Abbildung 5: 3D-Modell des komplex geformten Flüssigwasserstoff-Speichersystems (Quelle: SP Cryo)

2.4 Subprojekt Solid Storage

Für die Wasserstoffspeicherung in Festkörpern konzentriert sich das Projekt StorHy auf komplexe Alanate. Die Untersuchungen sind auf die Erhöhung der Wasserstoffspeicherdichte sowie auch die Hydrierungs-/Dehydrierungs-Kinetik ausgerichtet. Desweiteren werden der Produktionsprozess für größere Mengen des Speichermaterials und deren Anwendung in einem Demonstrationstank untersucht.

Zu Beginn wurden Anstrengungen unternommen, um die Nutzung von Na-Alanaten und Mg-Alanaten (Abbildung 6) weiter zu entwickeln. Auf Grund ihres Potentials von mehr als 5 Gewichtsprozent Energiedichte bezogen auf das Speichermaterial erschienen sie vielversprechend. Die Untersuchungen zeigten allerdings, dass $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ auf Grund der nachteiligen thermodynamischen Eigenschaften (ein zu geringer Übergang der Enthalpie von etwa 2 kJ/mol bei Wasserstoffabgabe bei niedrigen Temperaturen und die Anforderung von Gleichgewichtsdrücken im Bereich von einigen kbar zur Rehydrierung bei Umgebungstemperatur) kein brauchbares Material für ein reversibles (automobiles) Wasserstoffspeichersystem ist.

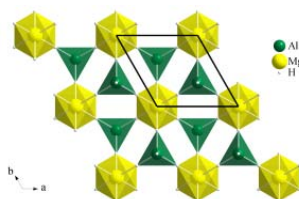


Abbildung 6: Struktur von Magnesium-Alanat (Quelle: IFE)

Daher konzentrierte man sich ab dem dritten Projektjahr auf die Untersuchung von neuen gemischten Alanat-Systemen, die auf Aluminium, Alanaten und / oder Hydriden von Alkalien und metallischen Erdalkalien-Elementen basieren. Durch reaktives Mahlen von Kombinationen dieser Substanzen unter hohem Druck war es möglich, ausgewählte

Kationen – substituierte Mg-Alanat Derivate (Li, Na, K, Ca) zu erzeugen, die auf tetra- und hexa-Hydriden basieren. Bis dato konnten allerdings keine neuen reversiblen Alanate mit hohen spezifischen Energiedichten identifiziert werden

Voraussetzung für die automobilen Anwendung der im *SP Solid* entwickelten Materialien wäre die Skalierbarkeit der Produktionsprozesse für die Großserienfertigung. Hierzu gab es zielgerechte Aktivitäten, welche auch die Konstruktion, die Fertigung und die Prüfung von zweckmäßigen Funktionstanks berücksichtigten. Der Fokus wurde insbesondere auf folgende Arbeitsinhalte gelegt:

- Evaluierung des Konzeptes zur Hochskalierung der Produktion von Alanaten,
- Konstruktion und Entwicklung eines Labortesttanks (0,5 kg Alanat-Material),
- Konstruktion und Entwicklung eines großen Tanks.

Es wurden der Alanat-Labortank fertig gestellt (Abbildung 7) und Vorversuche durchgeführt. Gleichzeitig wurde auch ein erster Konstruktionsentwurf für größere Tanks vorgestellt.



Abbildung 7: Labortesttank für Alanatmaterial (Quelle: GKSS)

Darüber hinaus wurde eine Serie von chemischen Sicherheitstests an dotiertem Natrium-Aluminium-Hydrid-Pulver unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, um den Austritt des Pulvers z. B. im Falle eines Unfalls in trockener Luft, feuchter Luft und Wasser sowie mit und ohne externe Zündquellen zu simulieren.

2.5 Subprojekt Sicherheitsaspekte und Anforderungen (SAR)

Die technischen Entwicklungsaktivitäten der drei Speichertechnologien werden von Sicherheitsstudien und prenormativer Forschung im *Subprojekt SAR* begleitet.

Das allgemeine Sicherheitsniveau von Bordspeichersystemen wird zur Zeit mittels, in einem deterministischen System definierter Testabläufe validiert, z. B. entsprechend dem auf Wasserstoff bezogenen Entwurf UN WP 29 GRPE rev. 12b. Das Ziel dieser Tests ist die Prüfung auf isolierte Zielwerte. Die gewonnene Information liefert nur die Grundlage für die Entscheidung, ob ein Speichersystem „bestanden“ oder „nicht bestanden“ hat. Einige dieser Zielwerte basieren auf einzelnen vorgegebenen Sicherheitsfaktoren, wie z.B. der Berstfestigkeit oder einer zu erreichenden Lastwechselzahl.

Dieser Zulassungsprozess stellt eine der Hürden zur Erfüllung des globalen Ziels der Markteinführung leichter, wettbewerbsfähiger und sicherer Wasserstoffspeichersysteme dar. Als ein Ansatz zur Überwindung dieser Hürde und gleichzeitigen Erhöhung der

Designflexibilität wurde von SP SAR der sog. „Probabilistische Ansatz“ (PA) vorgeschlagen. Dieses Sicherheitskonzept ist vergleichbar mit bereits existenten Bewertungsverfahren für komplexe technische Anlagen mit erhöhtem Risikopotential für die öffentliche Sicherheit, wie z. B. die Risikobewertung von Nuklearkraftwerken oder Flugzeugen. Es gibt aber einen entscheidenden Unterschied zwischen dem neuen PA und bereits verwendeten Bewertungsverfahren. Der neue PA könnte für zukünftige Großserienproduktionen, z. B. von Kraftstoffspeichersystemen, angewandt werden. Die Grundlage sollen statistische Daten aus zerstörenden Prüfungen, die in der Absicherungsphase durchgeführt werden, sein, aus denen eine spezifische probabilistische Datenbank aufgebaut werden soll.

Im Endeffekt bewertet der PA die generelle Ausfallswahrscheinlichkeit des Gesamtsystems. Dies erlaubt ein Vorgehen ohne einzelne vorgegebene Sicherheitsfaktoren, wie sie derzeit verwendet werden, wobei das Sicherheitsniveau aber gleich bleibt bzw. sogar erhöht wird. Für den Anfang wird es allerdings notwendig sein, durch Validierung isolierter probabilistischer Anforderungen die Weichen für den PA zu stellen. Eine abschließende Bewertung, ob und unter welchen Bedingungen der PA in der automotiven Praxis umsetzbar ist, kann nur in Folgevorhaben und nach intensiver internationaler Diskussion mit allen Akteuren getätigt werden

Bei der Analyse des Crashverhaltens wurden in einer Gesamtfahrzeug–Finite-Elemente-(FE) Simulation interessante Ergebnisse erzielt. Verschiedene Unfallsituationen wurden simuliert, um die Aufprallenergie an den Speicherbehältern zu bestimmen. Die Ergebnisse daraus sind für Aufpralltests von Speicherzylindern notwendig und identifiziert die ideale Position für das Speichersystem im Fahrzeug.

2.6 Subprojekt Evaluation

Ziel des Subprojekts Evaluation ist eine Gesamtbewertung aller in StorHy entwickelten Wasserstoffspeichertechnologien mit Hilfe eines einheitlichen Bewertungsansatzes. Technische Leistungsfähigkeit, Kosten, Risiken, Umweltbelastung und gesellschaftliche Akzeptanz der Wasserstoffspeichertechnologien werden dabei berücksichtigt.

Ein erster Vergleich der gravimetrischen Energiedichten von Tanks, die dem Stand der Technik entsprechen, mit den in StorHy entwickelten C-H₂ Tanks wurde erstellt (Abbildung 8). Die höchsten gravimetrischen Dichten ergeben sich bei 70 MPa Hochdruckbehältern, die für größere Mengen Wasserstoff und hohe innere Volumina (160 l) konzipiert sind. Die 70 MPa StorHy Typ IV Druckbehälter von CEA erreichen gravimetrische Energiespeicherdichten von ca. 5 Gewichtsprozent, was etwas höher ist als die veröffentlichten Werte anderer Typ IV Behälter. Auf Systemebene wird eine maximal erreichbare gravimetrische Energiespeicherdichte von 4 bis 4,5 Gewichtsprozent abgeschätzt.

Mittels eines geeigneten Kostenabschätzungsmodells wurde eine erste Bewertung für eine Großserienfertigung vorgenommen, die Kosten von etwa 400 € pro gespeichertem Kilogramm Wasserstoff für ein C-H₂ Speichersystem ergaben. Eine genauere Analyse bestätigte anschließend, dass insbesondere die hohen Preise für Kohlefasern die Kosten der C-H₂ Speichersysteme bedingen. Tatsächlich erfordert der derzeit geltende Sicherheitsfaktor von 2,35 den Einsatz von ungefähr 10 kg Kohlefasern je Kilogramm gespeichertem

Wasserstoff. Bei einer Kostenannahme für Kohlefasern von ca. 30 €/kg ergeben sich allein durch den Einsatz dieses Materials Kosten in der Höhe von 300 € pro Kilogramm gespeichertem Wasserstoff.

3 Resümee

Die Speicherung von Wasserstoff in Fahrzeugen gilt als Schlüsseltechnologie für die Nutzung von Wasserstoff als zukünftigem automobilen Kraftstoff. Das im 6. Rahmenprogramm von der Europäischen Kommission geförderte Projekt „StorHy“ hat sich zum Ziel gesetzt, robuste, sichere und effiziente Wasserstoffspeichertechnologien für den Fahrzeugeinsatz zu entwickeln. Im Rahmen des Projektes konnten deutliche Fortschritte hinsichtlich innovativen Wasserspeichertechnologien erzielt werden. In Abbildung 8 sind die StorHy-Fortschritte der Wasserstoff-Speichertechnologien bezüglich ihrer systembezogenen Energiedichte durch Pfeile veranschaulicht. Allerdings wurden auch Grenzen der Optimierung deutlich, die durch physikalisch/chemische Eigenschaften einerseits, aber auch die regulatorische Rahmenbedingungen anderseits bestimmt sind.

Die Hochdruckspeicherung von Wasserstoff bei 70 MPa ist sicherlich die derzeit am weitesten ausgereifte Technologie für einen nahen Markteintritt. Gravimetrische Energiedichten bis zu ~ 4,5 Gewichtsprozent und volumetrische Energiedichten von ~ 2,4 kg H₂/100 l sind auf Systemebene erreichbar (Abbildung 8). Eine weitergehende Optimierung und Kostenreduktion erfordert zukünftig ein tieferes Verständnis des Alterungs- und Versagensverhaltens der Kohlefaserkomposit-Strukturen und der Liner sowie die Entwicklung geeigneter Simulations- und Modellierungskonzepte. Insbesondere zur Industrialisierung und Kostenreduktion sind neue, innovativen Konzepte für die Fertigung von Materialien, Druckbehältern, Komponenten und Modulen erforderlich.

Gegenwärtig zeigt die kryogene Wasserspeicherung die höchsten Potentiale zur Erzielung hoher Energiedichten. So können mittels innovativer Leichtbaukonzepte bis zu 18 Gewichtsprozent und 4 kg H₂/100 l auf Systemebene erzielt werden. Die StorHy Ergebnisse zeigen ebenfalls das Potential einer verbesserten Fahrzeugintegration eines Freiform-Tankdesigns auf. Die verbleibenden technischen Herausforderungen der L-H₂ Speichertechnologie, wie die extrem hohen Permeationsanforderungen zur langfristigen Gewährleistung des Vakuums im Isolationsraum und insbesondere die Reduktion der Abdampfraten, machen weitere Innovationsanstrengungen notwendig. Die Kombination des neuen hoch effizienten Wasserstoffverbrennungsmotors mit einer kryogenen Speicherung eröffnet interessante Perspektiven für zukünftige Wasserstofffahrzeuge.

Im Bereich der Feststoffspeicherung erfüllt derzeit noch Speichermaterial die automobilen Anforderungen. Große Anstrengungen im Bereich der Grundlagenforschung sind hier notwendig, um (wenn möglich) neue Speichermaterialien mit verbesserter Energiedichte, Kinetik und thermodynamischem Verhalten zu identifizieren und im zweiten Schritt die Umsetzung in eine automotive Speichertechnologie zu erreichen. Ein kurz- oder mittelfristiger Einsatz von Feststoffspeichern in Automobilanwendungen ist daher derzeit nicht realistisch.

Als Fazit bedarf es weiterhin hoher F&E Anstrengungen, um die Wasserstoffspeichertechnologien automotiv erfolgreich umzusetzen.

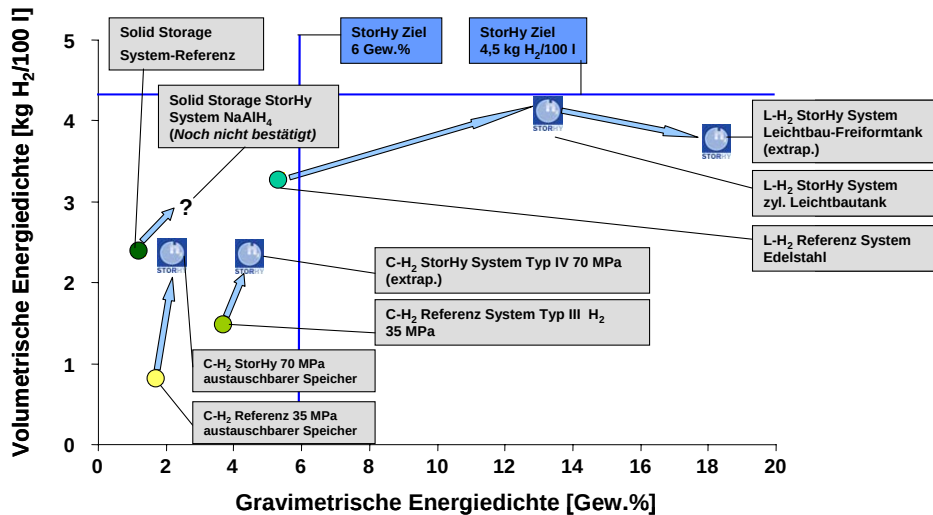


Abbildung 8: Vergleich der Speichertechnologien bezüglich der systembezogenen spezifischen Energiedichten [1]

4 Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Europäischen Union für die gewährte finanzielle Unterstützung im Rahmen des Verbundprojektes „StorHy“ (Vertragsnummer: SES6-CT-2004-502667).

5 Referenzen

- [1] V. Strubel et al., StorHy Progress Report Presentation at HFP Technical Review Days 2007, Brüssel, 2007
- [2] "Publishable Executive Summaries" der StorHy Jahresberichte

Vergleich von Energieverbrauch und Treibhausgas-emissionen verschiedener Mobilitätsszenarien mit Optiresource[®]

Jörg Wind^a, Peter Froeschle^a, Sebastian Schatt^a, Giorgio Gabba^b,
Marco Piffaretti^b

^aDaimler AG, D-73230 Kirchheim/Teck

^bProtoscar SA, CH-6821 Rovio, Schweiz

Kurzfassung

Es wurde eine Software (Optiresource[®]) für die Analyse und Visualisierung von Energieketten und -szenarien (Energieverbrauch, Treibhausgasemissionen und Anteil fossiler Energie) für den Straßenverkehr entwickelt. Das Programm hat zwei Modi (Abfrage und Szenario), die einerseits den Vergleich des Energieverbrauchs und der THG-Emissionen verschiedener Energieketten und andererseits den Gesamtenergieverbrauch und die gesamten THG-Emissionen eines bestimmten für den Straßenverkehr gewählten Szenarios berechnen. Der Szenariomodus verdeutlicht die Effekte der Einführung alternativer Treibstoffe und Antriebe auf den Energieverbrauch und die Emissionen. Die Ergebnisse hängen von den jeweiligen Eingangsdaten ab, insbesondere von der Zusammensetzung der Fahrzeugflotte, den Fahrzyklen und den jährlichen Fahrleistungen je Fahrzeug. Obwohl bezüglich dieser Parameter Vereinfachungen notwendig sind, kann die Software generelle Effekte aufzeigen. Wir haben Optiresource[®] im ersten Ansatz dazu verwendet um in einem vereinfachten Szenario verschiedene Optionen für die Zukunft des Straßenverkehrs, wie z.B. die Einführung von BTL, Ethanol, hybridisierten Fahrzeugen oder Brennstoffzellenfahrzeugen zu untersuchen. Man erkennt, dass es in der Verminderung von Energiebedarf und THG-Emissionen deutliche Unterschiede gibt. Bei Annahme des gleichen Anteils für jede alternative Technologie (20% aller Fahrzeuge werden durch die jeweilige Alternative ersetzt) zeigt sich, dass Wasserstoff bei Verwendung in Brennstoffzellenfahrzeugen zu den größten Reduktionen im Vergleich zum Basisszenario führt, während die Einführung von Hybridfahrzeugen einen deutlich kleineren Effekt hat.

1 Einleitung

Die Sicherheit der Versorgung mit Kraftstoffen, die Luftverschmutzung und der Klimawandel sind die Hauptgründe für die Notwendigkeit zur Einführung alternativer Kraftstoffe und Antriebssysteme für den Straßenverkehr. Zurzeit werden dafür eine große Zahl verschiedener Lösungsansätze entwickelt, von denen einige schon „auf der Straße“ sind. Aufgrund der Vielfalt der Kraftstoff- und Antriebsoptionen ist es schwierig, die Effekte der verschiedenen Lösungsansätze auf den Energieverbrauch, die Umwelt und das Klima zu ermitteln. In der Vergangenheit sind schon einige Studien zu den Themen Energieverbrauch und THG-Emission durchgeführt und veröffentlicht worden. Aufgrund der Komplexität der Materie ist es allerdings nur Experten möglich, die Ergebnisse solcher Studien zu

interpretieren. Des Weiteren zeigen Ergebnisse, die eine bestimmte Lösung anhand eines einzelnen Fahrzeuges beleuchten, noch nicht die vollständigen Auswirkungen der Einführung der Technologie auf. Um das Verständnis für solche Effekte zu verbessern hat sich Daimler entschieden, eine Software zu entwickeln, mit der sowohl die Visualisierung einzelner Energieketten als auch der Aufbau von Mobilitätsszenarien möglich ist.

Die Software verwendet als Datengrundlage für Energieverbrauch und THG-Emissionen die Ergebnisse bereits fertig gestellter Well-to-Wheel-Studien (WtW). In der ersten Version ist der Großteil der Daten der Studie EUCAR/CONCAWE/JRC-WTW-study [1] entnommen. Diese beinhaltet jedoch nicht alle Optionen, sodass weitere Daten von der Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH erzeugt und in Optiresource[®] integriert wurden.

Die Software kann entweder dazu verwendet werden, einzelne Energieketten miteinander zu vergleichen, oder den Einfluss neuer Treibstoff- und Antriebsoptionen auf den Gesamtenergieverbrauch und die Treibhausgasemissionen zu ermitteln.

Weitere Informationen zum Thema Optiresource[®] sind auf der Website <http://www.optiresource.org> zu finden. Außerdem befindet sich eine öffentlich zugängliche Version des Abfragemodus von Optiresource[®] auf der Website von Daimler unter <http://www.daimler.com> [3].

2 Softwarebeschreibung und Datenquellen

Die Philosophie von Optiresource[®]-Car ist, bereits vorhandene Daten in eine speziell dafür aufgebaute Datenbank zu integrieren mit speziellem, zweisprachigem (englischem und deutschem) Interface für verschiedene Nutzer. Die Datenbank zusammen mit dem User Interface stellt das WtW System dar. Die Daten, die für die Berechnungen verwendet wurden, entstammen zum Großteil der Studie "Well-to-Wheel Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context" [1], Version 2b (Mai 2006), durchgeführt von EUCAR and CONCAWE in Kooperation mit dem European Joint Research Center. Pfade, die dort nicht berücksichtigt wurden, wurden von LBST unter Verwendung der E3database berechnet. Alle Daten der Studie und der zusätzlichen Berechnungen wurden in die Datenbank zur Visualisierung aufgenommen. Damit enthält die Datenbank die Definitionen der verschiedenen Pfade Well-to-Wheel (WtW) und Tank-to-Wheel (TtW) anhand der Größen Energieverbrauch, Treibhausgasemissionen und aller anderen verfügbaren Parameter.

Der Nutzer kann eine Abfrage der Datenbank durchführen und erhält als Ergebnis die Visualisierung der absoluten oder relativen Werte von Verbrauch, THG-Emissionen, etc. für die verschiedenen Pfade. Die Art und Weise, wie diese Abfrage ausgeführt wird, hängt vom Nutzer und der Programmversion ab, die Datenbasis ist dabei immer dieselbe. Die Datenbank speichert und verarbeitet die Daten, das User Interface bestimmt, wie die Abfrage durchgeführt wird und die Daten dargestellt werden.

2.1 Spezifikationen

Optiresource® hat folgende Anforderungen an Hard- und Software:

- PC mit Windows 2000/XP
- USB Anschluss
- Die Bibliothek des Microsoft .Net Framework muss auf der Festplatte installiert sein.
- Die Ausführung des Programms erfolgt direkt vom USB-Stick, das Programm kann nicht auf der Festplatte installiert oder von dort ausgeführt werden.

2.2 Systemarchitektur

Das System hat zwei Hauptbestandteile, die Datenbank und das User Interface, die beide auf speziell entwickelter Software basieren. Das System unterstützt zwei Sprachen und hat zwei Arbeitsmodi:

- Abfragemodus
- Szenariomodus.

Im Abfragemodus kann der Nutzer verschiedene Energiepfade in Bezug auf Energieverbrauch und THG-Emissionen vergleichen. Das Ergebnis wird als Energie und THG-Emissionen je Pfad dargestellt, wobei allerdings der Einfluss des jeweiligen Pfades auf Energieverbrauch und THG-Emissionen für eine bestimmte Region oder ein Land nicht ermittelt werden kann.

Für diesen Zweck wurde der Szenariomodus entwickelt. Hier kann der Nutzer Annahmen über den Primärenergiemix, die Fahrzeugflotte, technische Verbesserungen etc. machen und den Einfluss auf den Gesamtenergieverbrauch und die Treibhausgasemissionen ermitteln.

2.3 Abfragemodus

Der Nutzer wählt die Größen aus, die er sehen möchte (Energie, THG oder beide in der ersten Programmversion), den Zeitraum, auf den sich diese Größen beziehen (derzeit 2002 oder 2010) und die Energieketten. Um die Energieketten auszuwählen kann der Nutzer einen oder mehrere Primärenergien und/oder einen oder mehrere Umwandlungsprozesse, einen oder mehrere Treibstoffe und/oder einen oder mehrere Antriebssysteme auswählen. Es ist möglich, alle Ketten mit einem einzigen Befehl auszuwählen. Die Reihenfolge, mit der die Auswahl getroffen wird, ist dabei egal. Das System blendet automatisch nur die möglichen Optionen zur Auswahl ein, wobei sich „möglich“ dabei auf die Auswahl in den vorherigen Schritten bezieht. Am Ende der Abfrage werden die Ergebnisse als Balkendiagramm dargestellt. Das System ist so ausgelegt, dass verschiedene geographische Regionen integriert und ausgewertet werden können.

Am Ende der Abfrage ist zu definieren:

- Die Größe oder die Größen für die Darstellung der Ergebnisse, aufgeteilt in Größen mit Bezug zur Technologie (z.B. MJ/km, l/km, etc.) oder mit Bezug zu politischen/sozialen Fragen (z.B. g CO₂/km, Auswirkungen auf die Gesundheit/das Ökosystem etc.).
- Die Art der Darstellung, d.h. Darstellung als absolute oder relative Werte (%).

Die Ergebnisse der Abfrage können ausgedruckt oder direkt in Excel oder Powerpoint exportiert werden. Außerdem gibt es die Möglichkeit, WtT und TtW getrennt darzustellen. Das Abfragelevel, das oben dargestellt ist, ist die vollständigste Art der Abfrage und für professionelle Nutzer bestimmt. Für Laien steht ein graphisches Interface mit einfacherer Abfrage zur Verfügung.

2.4 Szenariomodus

In diesem Modus definiert der Nutzer den Primärenergiemix, die Zusammensetzung der Fahrzeugflotte (Typ, Fahrleistung etc.), den technischen Entwicklungsstand und eine geographische Region. Alternativ dazu können fertige Szenarien geladen und modifiziert werden. Als Ergebnis erhält er Größen mit Technologiebezug (z.B. MJ/km, l/km, etc.) und oder politischem/sozialem Bezug (z.B. g CO₂/km, Auswirkungen auf die Gesundheit/das Ökosystem etc.) und andere verfügbare Daten zum Vergleich mit anderen Szenarien.

3 Beschreibung der analysierten Szenarien

3.1 Basisszenario und Reality Check Szenario

Für die Zusammenstellung von Szenarien für den zukünftigen Straßenverkehr wird zunächst ein Basisszenario benötigt anhand dessen geprüft werden kann, inwieweit die Ergebnisse die tatsächliche Situation widerspiegeln. Im Anschluss daran kann man zukünftige Szenarien mit dieser Basis vergleichen. Detaillierte Daten über die Zusammenstellung der Fahrzeugflotte, insbesondere bezüglich Fahrzeugtypen und Antriebskonzepte für verschiedene Regionen der Welt, sind allerdings nicht immer vorhanden. Theoretisch ist es möglich, ein Basisszenario mit einer detaillierten Unterscheidung in Fahrzeugkategorien (z.B. Kompaktklasse, Mittelklasse, Oberklasse etc.) und einer Einteilung in Diesel- und Benzinfahrzeuge in jeder Klasse zu erstellen. Während für die derzeit bestehende Fahrzeugtechnologie alle technischen Daten wie Kraftstoffverbrauch und THG-Emissionen vorhanden sind, werden diese Daten bei der Erstellung zukünftiger Szenarien allerdings auch je Antriebstechnologie benötigt. Da nur eine begrenzte Zahl von Fahrzeugen (z.B. Brennstoffzellenfahrzeuge) oder nur eine begrenzte Auswahl von Fahrzeugtypen (z.B. Hybridfahrzeuge) bisher gebaut worden sind, ist es nicht möglich, die Fülle der notwendigen Daten (z.B. Kraftstoffverbrauch und THG-Emissionen) zu ermitteln.

Deshalb haben wir uns entschieden, alle Szenarien zu vereinfachen. Eine weitere Vereinfachung ist die Annahme der gleichen jährlichen Fahrleistung für alle Antriebe, während die tatsächliche Fahrleistung von Dieselfahrzeugen meist höher ist als die von Benzinfahrzeugen. Das Basisszenario besteht aus 50 Millionen Fahrzeugen der Kompaktklasse mit einer jährlichen Fahrleistung von 12.000 km pro Jahr und Fahrzeug. Als

Drittes ist außerdem der Fahrzyklus vereinfacht: es wurde angenommen, dass alle Fahrzeuge immer im Neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ) betrieben werden. Der Anteil von Diesel PKW im Basisszenario ist 23%, der von Benzin PKW 77%. Andere Antriebssysteme sind in diesem Szenario nicht betrachtet. Tabelle 1 zeigt ausführlich die Parameter, die für dieses Szenario ausgewählt wurden.

Für den Reality Check wurde wieder Optiresource[®] verwendet. Die Inputdaten wurden dabei aus einer Veröffentlichung des DIW [2] entnommen und sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 1: Liste der Parameter für das Basisszenario

Fahrzeug-Typ	jährliche Fahrleistung	Fahrzeugzahl	Fahrzyklus	Antriebs-system	Kraftstoff
Kompakt-klasse	12.000	38,5 Mio. (77%)	NEFZ	Ottomotor (PISI)	Benzin aus Rohöl
Kompakt-klasse	12.000	11,5 Mio (23%)	NEFZ	Dieselmotor (DICI mit Partikelfilter)	Diesel aus Rohöl

Tabelle 2: Liste der Parameter für das Reality Check Szenario

Fahrzeug-Typ	jährliche Fahrleistung	Fahrzeugzahl	Fahrzyklus	Antriebs-system	Kraftstoff
Kompakt-klasse	10.900	36,0 Mio (79%)	NEFZ	Ottomotor (PISI)	Gasoline from crude oil
Kompakt-klasse	19.500	9,6 Mio (21%)	NEFZ	Dieselmotor (DICI)	Diesel from crude oil

3.2 Alternative Szenarien

Zurzeit befinden sich eine Vielzahl von verschiedenen Optionen für den Straßenverkehr in der Zukunft in der Diskussion von denen manche zu einem gewissen Grad auch schon entwickelt und „auf der Straße“ sind während sich andere noch in der Entwicklung befinden. Deshalb haben wir im Folgenden vier verschiedene zukünftige Szenarien untersucht. In jedem Fall wurden 20% des Fahrzeugbestandes im Basisszenario durch eine neue Kraftstoff- oder Antriebslösung ersetzt.

Tabelle 3: Liste der Parameter für das Basisszenario

Antriebstechnik	Treibstoff	Szenarien (Anteile verschiedener Antriebstechnologien und Treibstoffe)								
		Basis Sze- nario	20% Hybride	20% Ethanol	20% BTL	20% BZ-Fz. CH2, Wind	20% BZ-Fz. CH2, Erdgas	20% BZ-Fz. LH2, Erdgas	20% ICE LH2, Erdgas	20% Elektro Wind
Ottomotor	Benzin (Erdöl)	77%	67%	67%	67%	67%	67%	67%	67%	67%
Diesel	Diesel (Erdöl)	23%	13%	13%	13%	13%	13%	13%	13%	13%
Ottomotor hybridisiert	Benzin (Erdöl)	-	10%	-	-	-	-	-	-	-
Diesel hybridisiert	Diesel (Erdöl)	-	10%	-	-	-	-	-	-	-
Ottomotor	Ethanol (Weizen)	-	-	20%	-	-	-	-	-	-
Diesel	BTL (Holz)	-	-	-	20%	-	-	-	-	-
Brennstoffzelle Hybrid	H2 (Wind)	-	-	-	-	20%	-	-	-	-
Brennstoffzelle Hybrid	CH2 (Erdgas)	-	-	-	-	-	20%	-	-	-
Brennstoffzelle Hybrid	LH2 (Erdgas)	-	-	-	-	-	-	20%	-	-
Ottomotor	LH2 (Erdgas)	-	-	-	-	-	-	-	20%	-
Li-Ion Batterie und Elektromotor	Strom (Wind)	-	-	-	-	-	-	-	-	20%

Die untersuchten alternativen Szenarien sind:

- 20% aller Fahrzeuge sind Hybridfahrzeuge, je 10% Diesel und Benzin
- 20% aller Fahrzeuge werden mit Ethanol betrieben
- 20% aller Fahrzeuge werden mit Biomass-to-Liquid-Kraftstoff (BTL), also Synthesekraftstoff aus Biomasse, betrieben
- 20% aller Fahrzeuge sind Brennstoffzellenfahrzeuge mit Druckwasserstoff aus Windstrom
- 20% aller Fahrzeuge sind Brennstoffzellenfahrzeuge mit Druckwasserstoff aus Erdgas
- 20% aller Fahrzeuge sind Brennstoffzellenfahrzeuge mit Flüssigwasserstoff aus Erdgas
- 20% aller Fahrzeuge sind H2-Verbrenner mit Flüssigwasserstoff aus Erdgas
- 20% aller Fahrzeuge sind batterieelektrische Fahrzeuge, betrieben mit Windstrom

Die Details sind in Tabelle 3 dargestellt.

4 Ergebnisse

4.1 Energieverbrauch und Treibhausgasemissionen für das Reality Check Szenario

Wie oben bereits erwähnt, wurden einige Vereinfachungen beim Aufbau der Szenarien gemacht. Vereinfachende Annahmen erzeugen immer Ungenauigkeiten, weshalb Genauigkeit und Aussagekraft der Modelle zunächst durch einen Vergleich mit den realen Daten für den Straßenverkehr in Deutschland im Jahr 2005 verglichen wurde. Tabelle 4 zeigt einen Vergleich der mit Optiresource[®] erhaltenen Daten mit den veröffentlichten.

Tabelle 4: Vergleich der Ergebnisse aus Optiresource[®] mit realen Werten für Deutschland

	Gesamtenergie- verbrauch für PKW (TtW) (MJ)	Energie- verbrauch pro 100 km (TtW) (MJ/100km)	Gesamte THG- Emissionen für PKW (TtW) (Tonnen)	THG-Emissionen pro km (TtW) (g_{CO2eq}/km)
Daten für PKW in Deutschland 2005	1.48 x 10 ¹²	255	110 x 10 ⁶	189
Ergebnisse aus Optiresource[®] im vereinfachten Szenario für Deutschland 2005	1.22 x 10 ¹²	210	92 x 10 ⁶	158

Der Vergleich zeigt, dass sich die Daten sowohl für den Energieverbrauch als auch die Treibhausgasemissionen, jeweils TtW, zwischen dem Optiresource[®] Szenario und den realen Daten in der Größenordnung von 15% unterscheiden. In Anbetracht der Vereinfachungen der Eingangsdaten und der Benutzung nur eines Fahrzeugtyps ist die Abweichung relativ klein. Die Tatsache, dass die Ergebnisse aus Optiresource[®] kleiner sind als die tatsächlichen Werte lässt sich durch das verschiedene Alter der Fahrzeuge erklären. In Optiresource[®] wurden Fahrzeuge der Kompaktklasse aus 2002 verwendet während die Fahrzeuge, die tatsächlich auf deutschen Straßen unterwegs sind, eine breite Altersverteilung aufweisen. Daher und durch die Abweichung des tatsächlichen Fahrverhaltens vom NEFZ ergeben sich ein etwas erhöhter Kraftstoffverbrauch und erhöhte THG-Emissionen. In der Summe stimmen die Ergebnisse aus Optiresource[®] recht gut mit den realen Werten überein.

4.2 Vergleich der Ergebnisse des Basisszenarios mit den alternativen Szenarien

Abbildung 1 zeigt den Energieverbrauch und die Treibhausgasemissionen für die gesamte Flotte von 50 Mio. PKW in den verschiedenen Szenarien. Aufgrund der angenommenen Vereinfachungen zeigen die Ergebnisse nicht die exakten, in der Realität erreichten Werte, machen aber generelle Trends deutlich. Aufgrund der Unterschiede in Fahrzeugzahl und

Fahrleistung zwischen dem Basisszenario und dem Reality Check Szenario weichen die beiden Ergebnisse voneinander ab. Im Basisszenario liegt der Gesamtenergieverbrauch von 50 Mio. PKW bei 1.28×10^{12} MJ, die TGH-Emissionen bei 97.4 Mio. t CO_{2eq}, jeweils in der Betrachtung Well-to-Whell (WTW).

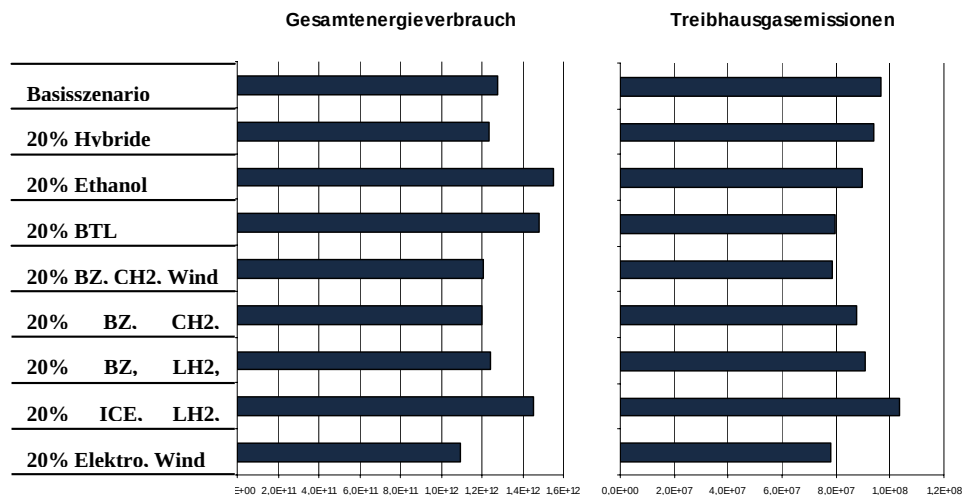


Abbildung 1: Gesamtenergieverbrauch und THG-Emissionen für die untersuchten Szenarien

Ergebnisdiskussion:

- Die Einführung von 20% hybridisierter Fahrzeuge führt zwar zu einer Verminderung von Energieverbrauch und THG-Emissionen, jedoch sind die Effekte relativ gering.
- Der Betrieb von 20% der Fahrzeugflotte mit Ethanol (Ersatz von 10% der Dieselfahrzeuge durch methanolbetriebene Benzinfahrzeuge und Betrieb von 10% der Benziner durch Ethanol) führt zu einer merklichen Reduktion der THG-Emissionen bei deutlicher Erhöhung des Gesamtenergieverbrauchs, berechnet aus dem Rohmaterial (hier Weizen).

Der Betrieb von 20% der Fahrzeuge mit BTL hat eine noch größere Senkung der Emissionen zur Folge, führt aber auch zu einem erhöhten Energieverbrauch in ähnlicher Größenordnung wie bei Ethanol. Bei BTL ist wie bei den meisten Biokraftstoffen eine Nutzungskonkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion zu beachten. Das Potential für Biokraftstoffe ist begrenzt.

- Ersetzt man 20% der Fahrzeuge durch Brennstoffzellenfahrzeuge, die mit Druckwasserstoff aus Windenergie betrieben werden, ergibt sich die positivste Energie- und THG-Bilanz wenn man von batterieelektrischen Antrieben absieht. Als Primärenergie für die Bilanz wird dabei der aus Windkraft erzeugte Strom verwendet [1].

- Der Betrieb oben genannter Brennstoffzellenfahrzeuge mit Druckwasserstoff aus Erdgas weist eine ähnlich gute Gesamtenergiebilanz auf (die Erzeugung von H₂ aus Strom bzw. Erdgas besitzt ähnliche energetische Wirkungsgrade), führt aber naturgemäß zu höheren THG-Emissionen.
- Werden die Brennstoffzellenfahrzeuge mit flüssigem Wasserstoff versorgt so verschlechtert sich die Energiebilanz um den zur Verflüssigung benötigten Anteil. Je nach Erzeugung der dazu benötigten Elektrizität erhöht sich dadurch auch der Treibhausgasausstoß.
- Zu den schlechtesten Werten sowohl für den Gesamtenergieverbrauch als auch für die Treibhausgasemissionen in dieser Auswahl gelangt man durch die Verwendung von flüssigem Wasserstoff im Verbrennungsmotor. Dies ist bedingt durch die sehr viel geringere Effizienz des verbrennungsmotorischen im Vergleich zum Brennstoffzellenantriebsstrang.
- Im Vergleich am besten verhält sich ein batterieelektrischer Antrieb (hier mit Li-Ion Batterie). Durch den Wegfall eines Umwandlungsschrittes (Wegfall der Produktion und Umsetzung von Wasserstoff) erhöht sich die Effizienz des Antriebsstranges auch noch im Vergleich zur Brennstoffzelle. Zurzeit allerdings sind sowohl die volumetrische als auch die gravimetrische Speicherdichte von Batterien noch unzureichend, sodass sich eine zu geringe Reichweite der Fahrzeuge im Vergleich zu den anderen Optionen ergibt.

5 Schlussfolgerungen

Es wurde gezeigt, dass der Szenario Modus von Optiresource® ein gutes Werkzeug für den Vergleich und die Bewertung verschiedener Szenarien für den Straßenverkehr in der Zukunft ist. Es ist prinzipiell möglich, ausführliche Daten zu Antriebstechnologien, Treibstoffen und Fahrzeugtypen einzuführen und darzustellen. Die Daten jedoch sind zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht verfügbar, weshalb die betrachteten Szenarien zurzeit noch beträchtliche Vereinfachungen enthalten.

Trotzdem zeigen die mit Optiresource® ermittelten Ergebnisse sehr gute Übereinstimmung mit realen Werten. Es wurde ein Vergleich verschiedener Energiepfade und Antriebstechnologien angestellt und die Ergebnisse dazu ermittelt. Der Vergleich der verschiedenen Szenarien macht den Nutzen der Software deutlich und zeigt klar auf, welche Antriebstechnologien und Treibstoffe das Potential besitzen, einen spürbaren Effekt zur Verminderung des Energiekonsums und des Treibhausgasausstoßes zu erzielen, und damit einen signifikanten Beitrag zu Umwelt- und Klimaschutz zu leisten.

6 Literaturangaben

- [1] R. Edwards, J.-F. Larivé , V. Mahieu, P. Rouveiolles: Well-to-Wheel Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context, 2006,
<http://ies.jrc.ec.europa.eu/wtw.html>
- [2] D. Kalinowska, H.Kuhfeld, U. Kunert: Rückgang von Fahrleistung und Kraftstoffverbrauch im Jahr 2005, anhaltender Trend zum Diesel-Pkw, Weekly Report of DIW No. 32, Berlin, 2006
- [3] see: <http://www.daimler.com/go/optiresource>

Danksagung:

Die Autoren bedanken sich für wertvolle Beiträge zur Entwicklung der Optiresource® Software und zu den Szenariokalkulationen bei Prof. Bernd Höhle und Martin Vallon.

Ökoeffizienzanalyse technischer Pfade für die regenerative Bereitstellung von Wasserstoff als Kraftstoff

Alexander Stubinitzky

The Linde Group – Linde Gas Division – Hydrogen Solutions, Pullach

Kurzfassung

Die Bewertung innovativer Pfade für eine regenerative Wasserstoffherzeugung unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit, im Spannungsfeld einer energetisch/ökologisch- und ökonomisch optimierten Nutzung verfügbarer Rohstoffe, erfordert methodisch nachvollziehbare Bewertungsmechanismen. Dies war Motivation um die Leitlinie der Nachhaltigkeit im Kontext der Energieversorgung respektive Kraftstoffherzeugung zu interpretieren und zu operationalisieren. Durch Adaption des Konzeptes der Ökoeffizienzanalyse gelang schließlich die gleichwertige Betrachtung der energetisch/ökologischen- und ökonomischen Bewertungsdimension, für ausgewählte regenerative Wasserstoffherzeugungs- und Referenzpfade, unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit.

1 Einleitung

Auf globaler Ebene wird das Bedürfnis nach Mobilität derzeit primär durch Nutzung der fossilen Ressource Erdöl gedeckt. Neben der Tatsache einer begrenzten Verfügbarkeit von fossilem Rohöl, erfordert die zunehmende Erkenntnis eines anthropogenen Klimawandels, die signifikante Reduktion von Treibhausgasen und folglich die reduzierte Nutzung von fossilen Energieträgern. Deshalb besteht auf Seiten der deutschen- und europäischen Politik prinzipieller Konsens, über die Notwendigkeit einer Integration regenerativer Rohstoffe in den Bereich der Mobilität [1]. In diesem Kontext kommt dem Energieträger Wasserstoff eine interessante Rolle zu. So ermöglicht Wasserstoff aufgrund der vielfältigen Optionen für dessen Erzeugung, die Integration unterschiedlichster regenerativer Rohstoffe in den Bereich der Mobilität. In Kombination mit dem effizienten Energiewandler Brennstoffzelle, kann durch Einsatz des energetisch hochwertigen Energieträgers, die signifikante Reduktion an Endenergiebedarf für die Bereitstellung von Mobilität gelingen. Regenerativ hergestellt, ist es durch den Einsatz von Wasserstoff als Kraftstoff perspektivisch möglich, sowohl lokale Emissionen, wie CO, NO_x etc. zu vermeiden, und gleichzeitig die Emissionen an mobilitäts-spezifischen Treibhausgasen deutlich zu reduzieren.

Für eine nachhaltige Erzeugung des Energieträgers wird unter anderem der Einsatz regenerativer Elektroenergie diskutiert, besonderer Fokus liegt derzeit jedoch beim Einsatz biogener Rohstoffe, welche aus ökonomischer Perspektive sehr viel versprechend erscheinen. Von besonderem Interesse ist hierbei, dass Wasserstoff aus einer Vielzahl von Biorohstoffen mit unterschiedlichsten Eigenschaften gewonnen werden kann. Folglich kann Wasserstoffgas in einer multidimensionalen Mobilitätszukunft eine äußerst interessante Rolle spielen. Technologien für eine regenerative Erzeugung des Energieträgers sind kommerziell noch nicht verfügbar, sondern befinden sich derzeit noch im Forschungs- und Entwicklungs- respektive

Demonstrationsstadium. Von entscheidender Bedeutung für die Bewertung und Einordnung potentieller regenerativer H_2 Pfade, ist die Kenntnis über die Wertigkeit der Technologien aus Perspektive der Nachhaltigkeit. Dies ist umso mehr von Bedeutung, als dass sich bezüglich der Verfügbarkeit regenerativer Rohstoffe, welche für die Kraftstofferzeugung zur Verfügung stehen, aufgrund zahlreicher konkurrierender Nutzungsoptionen, eine Verknappung im Bilanzraum Deutschland abzeichnet. Die Analyse der Vorzüglichkeit – und somit der „Nachhaltigkeit“ – eines Kraftstoffpfades, im Spannungsfeld einer energetisch/ökologisch und ökonomisch optimierten Nutzung des regenerativen Rohstoffs, erfordert methodisch nachvollziehbare Bewertungsmechanismen.

Diesbezüglich in der Literatur verfügbare Bewertungsansätze lassen jedoch oftmals den Bezug zum Konzept einer nachhaltigen Entwicklung [2] vermissen, betrachten die energetisch/ökologische und ökonomische Bewertungsdimension oftmals unabhängig voneinander und zeichnen sich darüber hinaus durch eine unpraktikable Vielzahl an Kennzahlen aus [3]. Dies ist Motivation um im Weiteren die Leitlinie der Nachhaltigkeit [2] im Kontext der Kraftstofferzeugung zu interpretieren und methodisch zu operationalisieren, und somit für die Bewertung ausgewählter Wasserstoff Erzeugungspfade verfügbar zu machen. Ferner wird für eine integrierte Betrachtung der energetisch/ökologischen und ökonomischen Bewertungsdimension, das Konzept der Ökoeffizienzanalyse an vorliegenden Kontext adaptiert. Zur Einordnung der betrachteten biogenen- und elektrolytischen H_2 Erzeugungspfade gegenüber alternativen regenerativen Kraftstoffpfaden, erfolgt im Weiteren die zusätzliche Integration definierter Biokraftstoffpfade in die relative Betrachtung.

2 Nachhaltigkeit

Ausgehend von der allgemeinen Charakterisierung des Leitbildes der „Nachhaltigen Entwicklung“ [2], wird im Weiteren der Begriff der Nachhaltigkeit im Bezug auf die Energieversorgung für das Teilsystem der Energieressourcen- und Umweltnutzung interpretiert und operationalisiert. Zusammen mit dem Verständnis von durch Wissenszuwachs möglichem technischem Fortschritt, sind die beiden Hauptsätze der Thermodynamik hierbei von entscheidender Bedeutung [4]. Die beiden Hauptsätze liefern kein Maß für die Messung von Nachhaltigkeit, bilden jedoch im Weiteren die Ausgangsbasis für die naturwissenschaftliche Betrachtung und methodische Operationalisierung des Leitbildes der Nachhaltigkeit.

Die wesentliche Aussage des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik beinhaltet, dass Leben, der Aufbau und die Nutzung lebenserhaltender- und lebensfördernder Strukturen unumgänglich mit der Entwertung von Energie – und somit von Arbeitsfähigkeit, sowie mit der Entwertung von Materie und Stoffdissipation respektive Stoffzerstreuung verbunden ist. Leben und die notwendige Befriedigung von Bedürfnissen geht also zwangsläufig einher mit dem Verbrauch von arbeitsfähiger Energie und verfügbarer Materie. Aus Perspektive der Energieversorgung kommt es im Sinne der Nachhaltigkeit demnach darauf an, die technisch-wirtschaftlich nutzbare Ressourcenbasis bzw. den aus ihr gewinnbaren Nutzen durch technischen Fortschritt, durch Verfügbarmachung neuer Energiebereitstellungsmöglichkeiten (technische Arbeitsfähigkeit) und Rohstoffe (verfügbare Materie) zu erweitern, sowie die Umweltbelastung durch Stoffdissipation als auch die Ressourcennutzungsintensität der Energiebereitstellung zu reduzieren [4]. Schließlich ist es aber der Stand der Technik, welcher wesent-

lich die technisch-wirtschaftlich nutzbare Energie- und Rohstoffbasis bestimmt. Zusammenfassend lassen sich folgende Thesen für Nachhaltigkeit in der Energieversorgung formulieren [5]:

- Die Nutzung erneuerbarer Energieressourcen darf auf Dauer nicht größer sein als ihre Regenerationsrate
- Energiebedingte Stoffeinträge in die Umwelt sollen auf Dauer die Regenerations- und Assimilationsfähigkeit der natürlichen Stoffkreisläufe nicht übersteigen
- Die Nutzung vorratsbegrenzter Ressourcen erfordert als Gegenleistung eine Ausweitung der technisch-wirtschaftlich verfügbaren Ressourcenbasis → Ziel: Kontinuität & Ausweitung verfügbarer Arbeitsfähigkeit & Materie
- Forschung und Entwicklung im Bereich der Energieversorgung bilden die Basis für Innovationen mit dem Ziel, der Ausweitung der technisch-wirtschaftlich nutzbaren Rohstoffbasis zur Bereitstellung von Energiedienstleistungen
- Die haushälterische Nutzung von Ressourcen - inklusive ökonomischer Ressourcen - ist ein zentraler Aspekt von Nachhaltigkeit

2.1 Energetische Wertschöpfung

In Anlehnung an obige Ausführungen zu einer möglichen Interpretation des Leitbildes der Nachhaltigkeit aus naturwissenschaftlicher Sicht, wird mittels des Berechnungsalgorithmus der „Energetischen Wertschöpfung“ die methodische Operationalisierung des Teilsystems der Energieressourcen- und Umweltnutzung realisiert. Das ökonomische Effizienzprinzip des sorgsamsten Umgangs mit allen Ressourcen bildet gemeinsam mit den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik die Grundlage, für den Berechnungsalgorithmus der Energetischen Wertschöpfung, und die auf Basis dieses Algorithmus abgeleiteten Kenngrößen.

Die Diskussion des Berechnungsalgorithmus erfolgt im Weiteren beispielhaft für die abgeleitete Kenngröße „Energetische Wertschöpfung an Mobilität“ E_{Mob} (Abbildung 1). So werden für die Bestimmung der bilanziellen Größe E_{Mob} der endenergetisch bewertete Verbrauch an fossilen Rohstoffen (Endenergieverbrauch & stoffgebundener Energieverbrauch) entlang der Prozesskette [6], bei der eigentlichen Nutzung regenerativer Rohstoffe, unter Berücksichtigung des jeweiligen exergetischen- und stofflichen Substitutionsfaktors, bilanziell vom physischen Kraftstofftrag subtrahiert. Der exergetische- und stoffliche Substitutionsfaktor ist als Faktor zu interpretieren, welcher den spezifischen Bedarf an erzeugter Endenergie, für die physisch und funktionell gleichwertige Substitution der verbrauchten Endenergie fossilen Ursprungs, respektive des endenergetisch bewerteten stofflichen- und stoffgebundenen Verbrauchs fossilen Ursprungs beschreibt. Weiterhin wird die ganzheitliche Schadschöpfung entlang der gesamten Prozesskette endenergetisch bewertet und bei der Berechnung der Kenngröße E_{Wert} berücksichtigt. Hierfür wird zusätzlich jener Energiebedarf bilanziell vom physischen Kraftstofftrag subtrahiert welcher erforderlich ist, um die entlang der Prozesskette auftretende Schadschöpfung zu vermeiden. Im vorliegenden Fall werden diesbezüglich ausschließlich Treibhausgasemissionen berücksichtigt, die Definition des Energiebedarfs zur Vermeidung von Emissionen an CO_2 erfolgt auf Basis des Energiebedarfs für die Abtrennung und Speicherung von CO_2 (CCS).

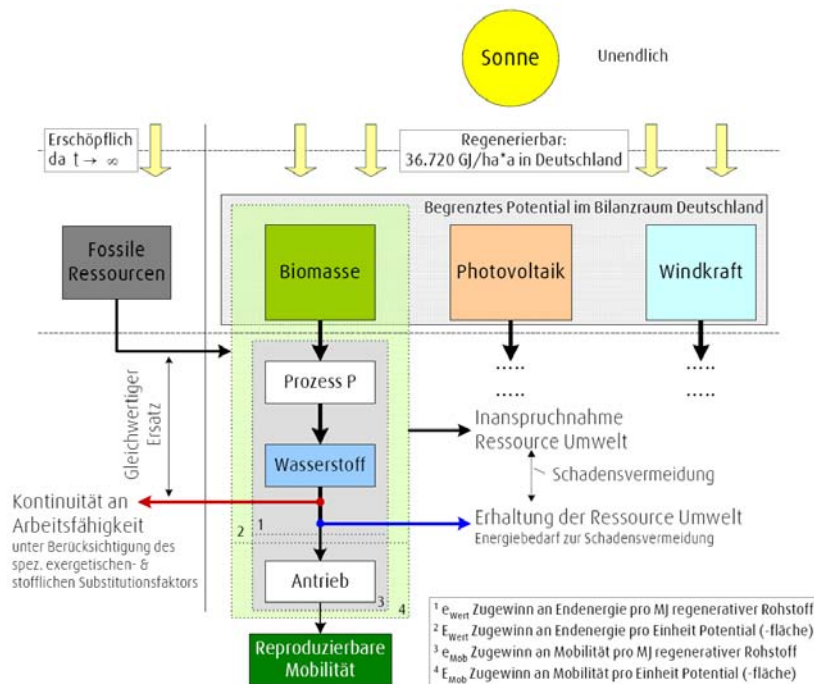


Abbildung 1: Struktur des Berechnungsalgorithmus der Energetischen Wertschöpfung

Die nach Abzug des Endenergiebedarfs zur Sicherung der „Kontinuität an verfügbarer Arbeitsfähigkeit“ sowie für die „Erhaltung der Ressource Umwelt“ schließlich verfügbare Endenergie, stellt den aus Sicht des Gesamtenergiesystems reproduzierbaren Zugewinn an Endenergie (Kraftstoff) mittels eines Kraftstoffpfades, bei der Nutzung regenerativer Rohstoffe, aus der operationalisierten Perspektive der Nachhaltigkeit dar - Kenngröße E_{Wert} bezogen auf die Einheit Potentialfläche [MJ/ha*a]. Wird der so ermittelt bilanzielle Kraftstoffsertrag schließlich mit dem spezifischen Verbrauch (MJ/100 km) [7] des kraftstoffspezifischen Antriebssystems multipliziert, so ergibt sich die „Energetische Wertschöpfung an Mobilität“ E_{Mob} - pro Einheit an Potentialfläche (km/ha*a). Dividiert man nun den Zugewinn an Mobilität pro Einheit an Potentialfläche durch die flächenspezifisch „geerntete“ regenerative Energie, so ergibt sich die „spezifische energetische Wertschöpfung an Mobilität“ e_{Mob} (km/MJ_{KRA}), welche die im Weiteren eigentlich interessante Kenngröße darstellt. Der eingeführte Berechnungsalgorithmus mitsamt seinen abgeleiteten Kenngrößen ermöglicht die quantitative Bewertung des relativen Potentials einer jeden Technologiekette, aus Sicht des Gesamtenergiesystems, für den Ausbau der technisch nutzbaren regenerativen Ressourcenbasis, zur reproduzierbaren Bereitstellung von Endenergie respektive von Energiedienstleistungen - hier: Mobilität.

2.2 Monetäre Bewertung

Der haushaltärische Umgang mit Ressourcen ist unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit von genereller Bedeutung. So ist es auch Ziel einer auf Nachhaltigkeit abzielenden Energiepoli-

tik, die Bereitstellung von Energiedienstleistungen zu möglichst geringen Kosten - unter Berücksichtigung von externen Kosten der Umweltinanspruchnahme - zu realisieren [4]. Folglich werden im Weiteren für die monetäre Bewertung der evaluierten Kraftstoffpfade, neben den betriebswirtschaftlichen Vollkosten zur Kraftstoffherstellung, auch jene monetären Aufwendungen in die wirtschaftliche Betrachtung integriert, welche sich aus der Inanspruchnahme der Ressource Umwelt, auf Basis der Schadensvermeidung ergeben.

Analog zur energetischen Bewertungen von Emissionen an $\text{CO}_{2\text{Äq}}$ werden im Weiteren ausschließlich jene extern Kosten bei der monetären Bewertung berücksichtigt, welche sich aus den entlang der Prozesskette kumuliert erfassten Emissionen an $\text{CO}_{2\text{Äq}}$ ergeben. Als entscheidende monetäre Kennzahl wird die Kenngröße der „mobilitätsspezifischen Herstellkosten“ k_{spez} eingeführt, die unter Berücksichtigung der Internalisierung der Kosten für die CO_2 Vermeidung (auf Basis von CO_2 Zertifikatepreisen - EU-ETS) jene Kosten beschreibt, welche für die Herstellung des auf 100 km verbrauchten Kraftstoffs anfallen.

2.3 Ökoeffizienzanalyse

Ein wesentlicher Anspruch des Leitbildes der Nachhaltigkeit ist die gleichberechtigte und gleichwertige Betrachtung der drei Dimensionen des Leitbildes, Ökologie, Ökonomie und Soziales [2]. Im vorliegenden Kontext der ausschließlichen Berücksichtigung des Teilsystems der Energieressourcen- und Umweltnutzung, bei der Bewertung verschiedenster regenerativer Kraftstoffpfade, ist es durch den prinzipiellen Ansatz der Ökoeffizienzanalyse möglich, die energetisch/ökologische Dimension gleichberechtigt zur ökonomischen Dimension in die Bewertung zu integrieren. Somit findet die soziale Komponente als dritte zentrale Dimension von Nachhaltigkeit keine direkt messbare Berücksichtigung.

In der Literatur finden sich verschiedene definitorische Ansätze zur Begrifflichkeit „Ökoeffizienz“, was eine jeweils unterschiedliche Interpretation der Thematik „Ökoeffizienz“ erfordert [8]. Im vorliegenden Kontext wird die Ökoeffizienz in Anlehnung an den „nachhaltigen Ansatz“ [8] als Konzeption verstanden, welche die Ressourcenproduktivität einer Technologiekette, bei der Nutzung energetisch/ökologischer- und ökonomischer Ressourcen zur Schaffung eines Mehrwertes – hier der Energiedienstleistung Mobilität – beschreibt. Konkret werden zur Ermittlung der Ökoeffizienz eines jeweiligen Kraftstoffpfades, der reproduzierbare Zugewinn an technischer Arbeitsfähigkeit (Mobilität) bei der Nutzung regenerativer Rohstoffe, quantifiziert durch die oben eingeführte Kenngröße e_{Mob} , in das Verhältnis (Quotientenbildung) der dafür erforderlichen ökonomischen Aufwendungen (Kenngröße k_{spez}) gesetzt. Dies hat zur Folge, dass ein Kraftstoffpfad, welcher aus Sicht der Nutzungseffizienz regenerativer Rohstoffe (e_{Mob}) weniger vorteilhaft abschneidet, diesen Nachteil durch eine effizientere Nutzung ökonomischer Ressourcen (k_{spez}) ausgleichen kann.

Die graphische Darstellung des eingeführten Bewertungskonzeptes erfolgt in der Ökoeffizienzmatrix, in welcher die beiden Kenngrößen e_{Mob} und k_{spez} normiert gegeneinander aufgetragen werden. Zur Normierung dienen die entsprechenden Kennzahlen der Weizenganzpflanzennutzung, für die Erzeugung von 1st.- und 2nd Gen Ethanol. Die Ökoeffizienzanalyse ermöglicht somit die relative Bewertung und Einordnung der regenerativen Kraftstoffpfade aus der operationalisierten Perspektive der Nachhaltigkeit

3 Evaluierte H₂ Erzeugungs- und Referenzpfade

Für eine regenerative Wasserstofferzeugung werden ausgewählte biogene- als auch elektrolytische Erzeugungspfade analysiert. Der Schwerpunkt liegt bei der Analyse potentieller biogener H₂ Produktionspfade. Zur Abgrenzung der relativen Wertigkeit der regenerativen Wasserstoffpfade gegenüber alternativen regenerativen Kraftstoffpfaden, erfolgt die Integration ausgewählter Biokraftstoffpfade in die relative Betrachtung.

3.1 Wasserstoff aus Biomasse

Für eine direkte Wasserstofferzeugung aus Biomasse werden im Weiteren ausschließlich folgende, thermochemische Konversionsverfahren analysiert:

- H₂ aus holzartiger Biomasse (z.B. KUP) - mittels allotherme Wirbelschichtvergasung; hierbei entsteht ein wasserstoffreiches Synthesegas. Ein dem Vergaser nachgeschalteter CO-Shift Reaktor ermöglicht H₂ Ausbeuten von bis zu 90 kg H₂/t Trockenmasse. Derartige Prozesse befinden sich derzeit in der Entwicklungs- respektive Demonstrationsphase
- H₂ aus halmgutartiger Biomasse (Stroh) – durch dezentrale Schnellpyrolyse mit anschließender zentraler Flugstromvergasung [9] und nachgeschaltetem CO-Shift Reaktor – bei zwischengeschaltetem Transport der flüssigen- und festen Produkte der Schnellpyrolyse. Ein ähnliches Konzept befindet sich derzeit in der Demonstrationsphase
- H₂ aus Biomethan – mittels konventioneller Methan Dampf Reformierung. Nach Aufbereitung von Biogas (aus bspw. Energiemais) zu Biomethan und Einspeisung in das Erdgasnetz, kann das am Standort der SMR virtuell aus dem Erdgasnetz entnommene Biomethan, in H₂ umgewandelt werden; diese Prozesse sind Stand der Technik

3.2 Elektrolytische Wasserstofferzeugung aus regenerativer Elektroenergie

Für die H₂ Erzeugung aus regenerativer Elektroenergie sind diverse Konzepte vorstellbar, welche sich insbesondere im kontinuierlichen- versus einem diskontinuierlichen Bezug von regenerativer Elektrizität unterscheiden [5]. Im vorliegenden Fall erfolgt die repräsentative Analyse der elektrolytischen H₂-Erzeugung aus Photovoltaikstrom und Strom aus Onshore Windkraftanlagen, auf Basis des so genannten EEG Modells [5], in einem alkalischen Druckelektrolyseur (30 bar). Hierfür wird angenommen, dass nach dem Erneuerbaren Energien Gesetz (EEG) vergüteter PV- und Onshore Windkraftstrom, virtuell am Ort der Nachfrage aus dem öffentlichen Stromnetz durch den H₂ Hersteller entnommen, und für die H₂ Erzeugung genutzt wird. Diesbezüglich wird festgelegt, dass der anlegbare Preis für PV- und Onshore Windkraftstrom im entsprechenden Betrachtungsjahr der Vergütung nach EEG entspricht, welche eine im Betrachtungsjahr neu in Betrieb genommene Anlage nach derzeitigem Stand [10] erhalten wird. Zusätzlich werden Kosten für Netzentgelte, Steuern etc. berücksichtigt. Die Realisierung einer derartigen Konstellation setzt eine entsprechende Liefervereinbarung zwischen dem Stromlieferanten und dem H₂-Produzenten voraus und ermöglicht theoretisch bis zu 8.000 oder gar mehr Volllaststunden des Elektrolyseursystems.

3.3 Biogene Referenzpfade

Alternativ können geeignete Biorohstoffe auch für die Herstellung von weiteren Biokraftstoffen genutzt werden. Für eine vergleichende Einordnung der Biowasserstoff- und auch elektrischen Wasserstofferzeugung, werden folgende Biokraftstoffpfade in vorliegende Ökoeffizienzanalyse integriert: RME (bei energetischer Verwertung der Nebenprodukte Glycerin und Rapsschrot), Ethanol aus der Weizenganzpflanze (Korn zu 1st Gen. Ethanol – bei energetischer Verwertung der Nebenprodukte (Biogaserzeugung), Stroh zu 2nd Gen. Ethanol), Biomethan aus Energiemais, BtL aus Pappel und Stroh.

4 Ökoeffizienzanalyse

Im Weiteren erfolgen die Bewertung der evaluierten H₂-Pfade sowie die Einordnung gegenüber den biogenen Referenzpfaden, auf Basis oben eingeführter Bewertungsmethodik.

4.1 Modellierung

Im Kontext der ganzheitlichen Prozesskettenanalyse stellt sich im Falle des jeweiligen Konversionsprozesses zunächst die Frage, ob die erforderliche Prozessenergie zur Konversion und gegebenenfalls Konditionierung (H₂-Verflüssigung oder -Komprimierung), bilanziell fossilen- oder regenerativen Ursprungs anzunehmen ist, oder ob gar eine energetisch autarke Versorgung des Konversionsprozesses gegeben ist. Um die aufgezeigten H₂- und Referenzpfade auf Basis gleicher Randbedingungen gegenüberzustellen, werden im Weiteren der Bilanzraum der eigentlichen Konversion (und ggf. Konditionierung) aller analysierten Prozessketten, entweder bilanziell jeweils mit fossiler- (Variante FPE) oder regenerativer Prozessenergie (Variante RPE) versorgt, respektive als dritte Variante (Variante APE) prozess-energetisch autark dargestellt. Der entsprechende Einfluss auf die energetisch/ökologische- und ökonomische Bewertung der jeweiligen Prozesskette, wird gleichwertig über die Algorithmen zur Berechnung der beiden Kenngrößen e_{Mob} & k_{spez} erfasst [5].

Weiterhin von prinzipieller Bedeutung für die Bilanzierung ist das definierte Referenzjahr, denn einige Parameter welche in die ganzheitliche Bilanzierung einfließen sind zeitlichen Änderungen unterworfen, wie beispielsweise der Anteil an regenerativem Strom im Netzstrom oder der kumulierte Energieaufwand zur Herstellung von Photovoltaikanlagen.

Durch stochastische Modellierung mittels des Risikoanalysetools Crystal Ball® werden statistische Unsicherheiten als auch Unsicherheiten aufgrund von erforderlichen Abschätzungen im Hinblick auf die zeitdynamische Entwicklung einzelner Parameter, in die Prozesskettenbilanzierung und somit in die Ökoeffizienzanalyse integriert.

4.2 Ergebnisse

Auf Basis obiger Überlegungen erfolgt in Abbildung 2 zunächst die zeitdynamische Betrachtung der Ökoeffizienz einer jeden Prozessketten, für die Variante FPE, am Beispiel der beiden Referenzjahre 2010 und 2030. In Abbildung 3 wird schließlich für das gewählte Referenzjahr 2020 die Ökoeffizienz der Flüssigwasserstoffpfade sowie der biogenen Referenzpfade, für die drei definierten Varianten der Prozessenergieversorgung dargestellt.

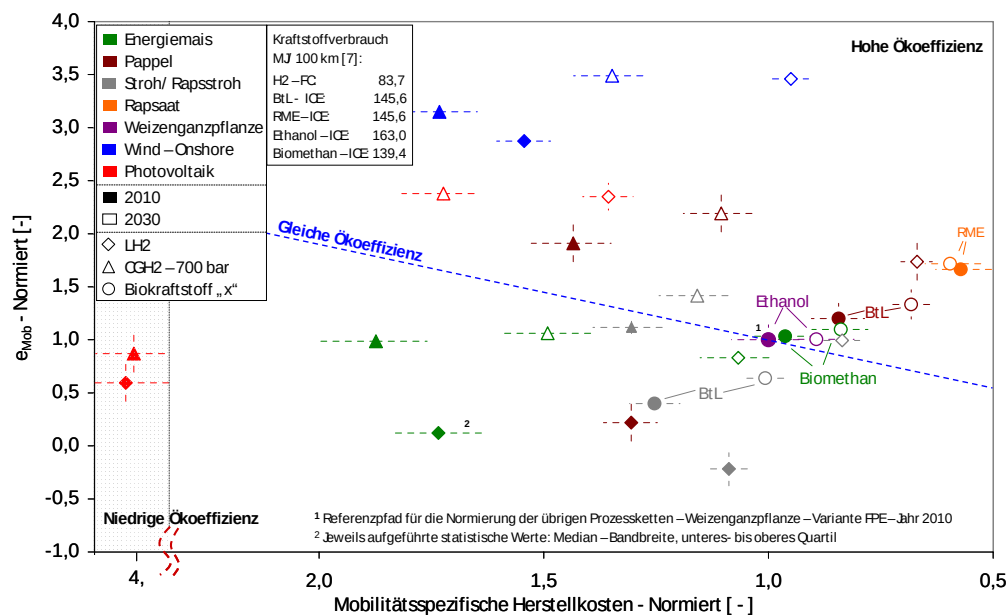


Abbildung 2: Ökoeffizienz Matrix – Variante FPE – Betrachtungsjahre 2010 & 2030

Als Fazit der Betrachtung von Abbildung 2 ist festzustellen, dass sich insbesondere für die betrachteten H₂-Erzeugungspfade, aber auch in geringerem Maße für die biogenen Referenzpfade, über die Jahre eine signifikante Verbesserung der jeweiligen Ökoeffizienz ergibt. Dies ergibt sich insbesondere aus dem Umstand, dass die primärenergetische Zusammensetzung von Netzstrom über die Zeit einen steigenden Anteil an regenerativer Primärenergie (KRA) aufweist. So führt ein höherer Anteil an KRA, und folglich ein geringerer Anteil an fossiler Primärenergie im Netzstrom gemäß obiger Definition dazu, dass eine entsprechend geringere Menge an erzeugtem Kraftstoff für die physisch und funktionell gleichwertige Substitution der verbrauchten Endenergie fossilen Ursprungs bilanziell aufgewandt werden muss. Somit ergibt sich vor allem für die H₂-Pfade – aufgrund des hohen Strombedarfs für die H₂-Herstellung – eine über die Zeit günstigere energetisch/ ökologische Bilanzierung. Ein weiterhin positiver Einfluss auf die energetisch/ökologische Bewertungsdimension ergibt sich für alle Pfade aus der prognostizierten energetischen Optimierung der Mineraldüngerherstellung, welche im weltweiten Masstab derzeit zumeist noch in alten und aus heutiger Perspektive energetisch ineffizienten Anlagen erfolgt.

Bei weiterer Betrachtung von Abbildung 2 ist schließlich festzustellen, dass die H₂-Erzeugung aus Energiemais für 2010 als auch perspektivisch für 2030, eine geringere Ökoeffizienz als der Pfad zur Normierung (Ethanolherzeugung aus der Weizenganzpflanzennutzung) aufzeigt. Anders verhält es sich im Falle des H₂ aus Pappel Pfades, welcher unter den Biowasserstoffpfaden vor dem H₂ aus (Raps-) Stroh-Pfad und dem H₂ aus Energiemais-Pfad, die höchste Ökoeffizienz aufweist. So ist - mit Ausnahme des LH2 Pfades im Jahr 2010 - die Wertigkeit des H₂ aus Pappel Pfades günstiger als jene der Technologieketten zur

Normierung. Ferner ist im Jahr 2030 die Ökoeffizienz der LH2- und CGH2 Erzeugung aus Pappel und Stroh jeweils tendenziell identisch. Die höhere energetische Wertschöpfung des CGH2 Pfades wird jeweils durch günstigere Herstellkosten der LH2-Erzeugung kompensiert.

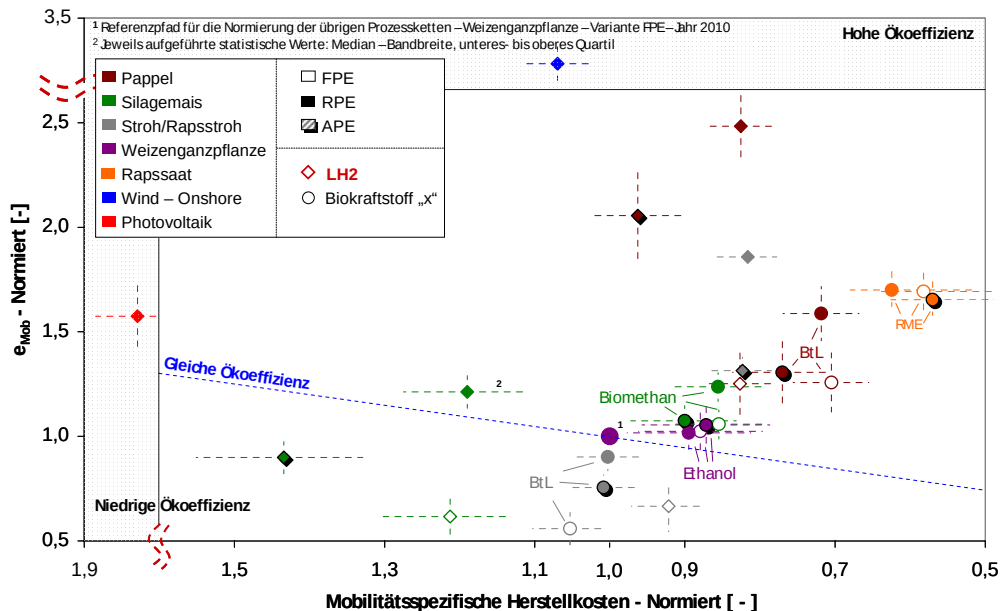


Abbildung 3: Ökoeffizienz Matrix – Variante FPE, RPE & APE – Betrachtungsjahr 2020

Interessant ist die perspektivische Entwicklung der elektrolytischen Wasserstoffherzeugung, welche für H₂ aus Windkraft in Betrachtungsjahr 2030 die höchste Ökoeffizienz aller evaluierten Pfade aufweist. Diesbezüglich ist festzustellen, dass die LH2 Bereitstellung aus Strom, für den analysierten PV- und Onshore Windkraft Pfad, aufgrund geringerer Herstellkosten im Jahr 2030 eine höhere Ökoeffizienz aufweist, als die beiden entsprechenden CGH2 Pfade. Im Jahre 2010 zeigt die Technologieketten zur RME Erzeugung die generell höchste Ökoeffizienz, gefolgt von Wind-H₂ und BtL aus Pappel.

Bei Betrachtung von Abbildung 3 fällt auf, dass die Variante der regenerativen Prozessenergieversorgung erwartungsgemäß die jeweils ökoeffizienteste Konzeption der Kraftstoffherzeugung darstellt, was nicht nur für das abgebildete Referenzjahr 2020, sondern auch die beiden übrigen - nicht abgebildeten - Betrachtungsjahre 2010 und 2030 gültig ist [5]. Von besonderer Bedeutung ist in diesem Kontext allerdings die Tatsache, dass die mobilitätsspezifischen Herstellkosten der Kraftstoffpfade in der Variante RPE, ähnlich den entsprechenden Herstellkosten in der Variante FPE sind. Dies bedeutet, dass sich zwar höhere Kosten für den Bezug von regenerativer Prozessenergie ergeben, die Mehrkosten gegenüber fossiler bzw. konventioneller Prozessenergie jedoch in etwa den Mehrkosten der monetarisierten Treibhausgasemissionen der Variante FPE entsprechen.

5 Fazit

Die Ökoeffizienzanalyse aus der operationalisierten Perspektive der Nachhaltigkeit zeigt, dass die ganzheitliche Bewertung regenerativer H_2 -Erzeugungspfade eine hohe Sensitivität gegenüber dem Betrachtungsjahr aufweist. So ergibt sich über die Zeit eine signifikante Steigerung der Ökoeffizienzen der regenerativen H_2 Pfade. Weiterhin ist die „unterstützende“ Nutzung von Prozessenergie regenerativen Ursprungs aus Perspektive der Ökoeffizienz erwartungsgemäß prinzipiell zu favorisieren. Der Vergleich der Biowasserstoffpfade mit den biogenen Referenzpfaden hat gezeigt, dass Biowasserstoff auf Basis des definierten Konzeptes der Ökoeffizienz, wettbewerbsfähig ist zu alternativen Biokraftstoffpfaden. Unter den Biowasserstoffpfaden ergibt sich für H_2 aus holzartiger Biomasse (Pappel) die kurz- (CGH2) bis mittelfristig höchste Ökoeffizienz. Wasserstoff aus Onshore Windkraft bietet langfristig aus Sicht der Ökoeffizienz ein interessantes Potential.

Der ermittelte Zugewinn an Mobilität auf Basis der rohstoffspezifischen Betrachtung (Kenngröße e_{Mob}) kann schließlich Grundlage sein, um makroskopische Potentialabschätzungen für das Gesamtenergiesystem - Bilanzraum Deutschland - zu realisieren. Ferner lassen sich auf Basis der rohstoffspezifisch ermittelten Klassifizierung der Kraftstofferzeugungspfade, Handlungsempfehlungen für eine „Optimierung“ des verfügbaren Potentials einer Rohstoffkategorie, respektive bezüglich einer verfahrenstechnischen Adaption des entsprechenden Prozesses auf jene Rohstoffkategorien, welche in größeren Mengen für eine energetische Verwertung verfügbar sind, ableiten:

6 Literaturangaben

- [1] BMELV: Roadmap Biokraftstoffe – gemeinsame Strategie BMU/BMELV. 2007
- [2] Endbericht der Enquete Kommission: Nachhaltige Energieversorgung unter den Bedingungen der Globalisierung und der Liberalisierung. Drucksache 14/9400, 2002
- [3] Petrovic, T. J., Wagner, H. J.: Sind die neuen Entwicklungslinien der Energietechnik nachhaltig?. Ruhr Universität Bochum, LEE, 2003
- [4] Voß, A.: Nachhaltigkeit als umfassendes Entwicklungsziel. Uni Stuttgart, IER, 2000
- [5] Stubinitzky A.: Ökoeffizienzanalyse technischer Pfade für die regenerative Bereitstellung von H_2 als Kraftstoff. Dissertation TU München, LfE, unveröffentlicht, 2008
- [6] VDI: VDI Richtlinie 4600. Düsseldorf, 1997
- [7] Joint Research Center (HRSG.): Well to Wheel Analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context. European Commission, 2007
- [8] Schmidt, I., Czymnek, F.: Betriebliches Umweltmanagement – Bewertung der Ökoeffizienz von Produkten und Verfahren. E.U. Verlag, 2003
- [9] FZKA: Kraftstoff, Strom und Wärme aus Stroh und Waldrestholz. Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 7170, 2007
- [10] Nitsch, J.: Ausbau erneuerbarer Energien im Stromsektor bis zum Jahr 2020. DLR, ZSW, WI, Stuttgart, Wuppertal, 2005

H₂ & BZ Aktivitäten im Rahmen des German-Chinese Sustainable Fuel Partnership (GCSFP)

Wang Binggang^a, Ulrich Schüller^b, Jürgen Garche^c

^aCATARC, Beijing,

^bProjektkoordinator GCSFP,

^cDWV, Berlin

Kurzfassung

Der Artikel gibt einen Überblick über die Aktivitäten des „German Chinese Sustainable Fuel Partnership“ (GCSFP), das durch die chinesische und deutsche Regierung mit dem Ziel gegründet wurde, alternative und nachhaltige Versorgungs- und Technologiekonzepte auf dem Mobilitätssektor zu erarbeiten und durch die Errichtung von Pilotanlagen und den Aufbau und den Betrieb von Fahrzeugflotten die Anwendung von Biokraftstoffen, synthetischen Kraftstoffen und Wasserstoff im Verkehrsbereich zu demonstrieren.

Die Arbeiten konzentrieren sich auf die Schwerpunkte Biokraftstoffe, Synthetische Kraftstoffe (BTL, CTL, GTL) und Wasserstoff. Im Bereich Wasserstoff werden Projekte zur Marktvorbereitung und zu Grundlagen bearbeitet werden.

1 Einleitung

Das anhaltend hohe Wirtschaftswachstum in der VR China führt zu einer stark wachsenden Nachfrage nach Transport und Mobilität. Die zunehmenden Verkehrsleistungen stellen dabei große Anforderungen an die Energie-Versorgungssicherheit sowie an den Klima- und Umweltschutz. Gleichzeitig ist die Lösung dieser Aufgaben eine große Chance für die deutsche Industrie.

Vor diesem Hintergrund unterzeichneten am 1.12.2003 das Bundesministerium für Verkehr, Bau- und Wohnungswesen der Bundesrepublik Deutschland (BMVBW, das heutige BMVBS) und das Ministerium für Wissenschaft und Technik der VR China (MOST) eine gemeinsame Regierungserklärung, mit dem Ziel alternative und nachhaltige Versorgungs- und Technologiekonzepte auf dem Mobilitätssektor zu erarbeiten und durch die Errichtung von Pilotanlagen und den Aufbau und den Betrieb von Fahrzeugflotten die Anwendung von Biokraftstoffen, synthetischen Kraftstoffen und Wasserstoff im Verkehrsbereich zu demonstrieren. Diese Ziele werden in dem „German Chinese Sustainable Fuel Partnership“ (GCSFP) verfolgt.

Auf deutscher Seite arbeiten an dem Projekt neben der Bundesregierung (vertreten durch das BMVBS) Unternehmen aus der Automobilbranche (BMW AG, Daimler AG, Robert Bosch GmbH, VDO Automotive AG, Volkswagen AG), der Mineralölbranche (Deutsche BP AG, Deutsche Shell Holding GmbH, Total Deutschland GmbH), der chemischen Industrie (Süd-Chemie AG) sowie aus dem Anlagenbau (Choren Industries GmbH, Lurgi AG, Uhde GmbH) als Industriepartner aktiv mit. Begleitende Partner sind der Deutsche Wasserstoff und Brennstoffzellen Verband (DWV), der Verband der Automobilindustrie (VDA) und der Mineralölwirtschaftsverband (MWV).

Projektkoordinator der deutschen Seite ist Herr Ministerialdirektor a.D. Ulrich Schüller. Zur organisatorischen Unterstützung haben die deutschen Partner die Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena) beauftragt.

Auf chinesischer Seite begleitet das China Automotive Technology and Research Center (CATARC) inhaltlich und organisatorisch im Auftrag der chinesischen Regierung die Gestaltung und Umsetzung der GCSFP. Das CATARC verfügt als Technologie- und Forschungszentrum über langjährige und umfangreiche Erfahrungen im Automobilsektor. Weitere chinesische Partner, welche durch die Regierungserklärung in die Partnerschaft eingebunden sind und sich in Zukunft aktiv in das Projekt einbringen, sind die Chinese Academy of Science, die China Association for Hydrogen Energy, das China Biomass Development Centre sowie die China Communications and Transportation Association. Projektkoordinator der chinesischen Seite ist Herr Prof. Dr. Wang Binggang (CATARC).

Der strategische Ansatz der GCSFP von der Herstellung von Biokraftstoffen, synthetischen Kraftstoffen und Wasserstoff über die Distribution und schließlich deren Einsatz birgt zahlreiche Synergievorteile für die beteiligten Partner. So ist die Kooperation von Bundesregierung, Anlagenbauunternehmen, Mineralöl- und Chemieunternehmen und Automobilherstellern Garant für eine optimale Abstimmung und kompetente Etablierung der systemnotwendigen Prozesse. Nachhaltige Energie- und Mobilitätslösungen sollen im Rahmen verschiedener praktischer Demonstrationen in der VR China der Öffentlichkeit bekannt gemacht werden. Die Signalwirkung von erfolgreichen Demonstrationen solcher Zukunftsoptionen ist geeignet, die politische und gesellschaftliche Akzeptanz sowie die Verbreitung von alternativen Kraftstoffen und entsprechenden Technologien und Fahrzeugen deutscher Herkunft in China zu verstärken und zu befördern.

Die inhaltliche Arbeit des GCSFP erfolgt in Projekten (siehe dazu Abschnitt 2).

Einen Überblick über die GCSFP Struktur gibt die folgende Abbildung:

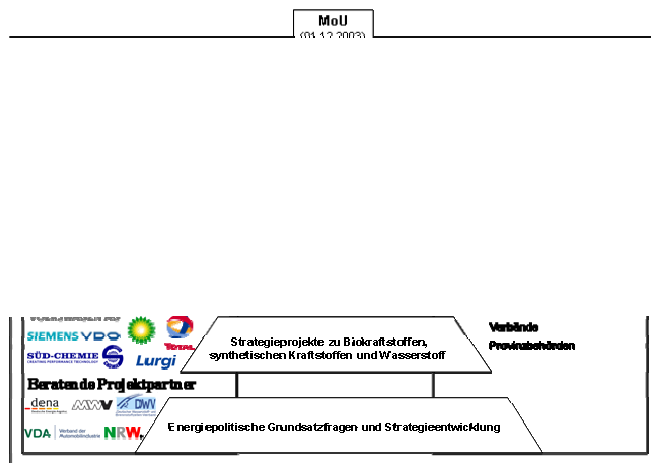


Abbildung 1: Struktur des GCSFP

2 GCSFP Schwerpunkte

Im Rahmen des GCSFP wurden und werden die folgende Projekte bearbeitet:

Projekt 0 ist ein Grundlagen- und Strategiprojekt. Es stellt die inhaltliche Klammer für die weiteren Teilprojekte dar. Im Strategiprojekt 0 werden auf der Grundlage gemeinsam ermittelter Daten zur Entwicklung der Energie- und Verkehrsbedarfe Konzepte über mögliche Kraftstoffpfade in China herausgearbeitet. In Szenarien sollen die zentralen Rahmenbedingungen berücksichtigt und die Bedeutung, die Kosten und der Nutzen verschiedener Kraftstoffoptionen dargestellt werden.

Projekt 1 legt den Fokus auf die strategische Positionierung synthetischer Kraftstoffe in der Energiepolitik der VR China gerichtet. Im Hinblick auf spätere Anwendungen wird unter Berücksichtigung alternativer Produktionskonzepte Einigkeit über die Vorbereitung von Pilotanlagen erzielt. Dies beinhaltet auch eine Standortbetrachtung der geplanten Anlagen sowie die Entwicklung einer Umsetzungsstrategie.

Projekt 2 baut auf den Ergebnissen von Projekt 1 auf und hat die Errichtung von Pilotanlagen zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen zum Ziel. Dafür werden aussichtsreiche Technologieoptionen und optimale Rohstoffe zur Kraftstoffproduktion analysiert. Des Weiteren wird die Prüfung des Investitionsinteresses zum Aufbau entsprechender Anlagen seitens Regierung und Energieindustrie erfolgen.

Projekt 3 verfolgt die Entwicklung einer nachhaltigen H₂-Strategie und verankert den Wasserstoff in der Energiepolitik der VR China. Diese Entwicklung beinhaltet auch die Auswahl der für Demonstrationsprojekte optimalen Erzeugungspfade (Well-To-Tank, Well-To-Syn/Sundiesel-Plant). Für die weiteren Teilprojekte werden in diesem Rahmen auch Konzepte für die H₂-Bereitstellung erarbeitet.

Projekt 4 wird aufbauend auf den Ergebnissen aus Projekt 3 Fragen der Realisierung einer H₂-Produktion bearbeiten. Bestandteile dieses Teilprojektes sind dabei die Prüfung der Attraktivität von H₂ für den automobilen Einsatz, die Analyse aussichtsreicher Technologieoptionen sowie eine aktive Empfehlung für die Auswahl dieser Optionen. Weiterhin soll das Investitionsinteresse für die Infrastruktur und den Produktionsanlagenbau seitens Regierung und Energieindustrie sondiert und bewertet werden.

Projekte 5 hat den Aufbau sowie der Betrieb von repräsentativen Fahrzeugflotten als Ziel. Mit ihnen sollen Erfahrungen mit alternativen Kraftstoffen, synthetischen Biokraftstoffen und Wasserstoff gesammelt und die Eignung dieser Technologien der Öffentlichkeit demonstriert werden.

Über die beschriebenen Teilprojekte hinaus wird im Rahmen der GCSFP an einem Jatropa-Umsetzungsprojekt in Zusammenarbeit mit der Provinz Guizhou gearbeitet.

Ausgehend von diesen Projekten wird man sich in der Zusammenarbeit auf die folgenden Schwerpunkte konzentrieren:

Biokraftstoffe

Strategische Planung und Erfahrungsaustausch zur Entwicklung von Biokraftstoffen in China und Deutschland, Erarbeitung von technischen Standards und Normen für Biokraftstoffe

insbesondere für ihre Beimischung zu konventionellen Kraftstoffen unter Berücksichtigung entsprechender europäischer Normen, Demonstration und Produktion von Biokraftstoffen.

Synthetische Kraftstoffe (BTL, CTL, GTL)

Strategische Planung und Erfahrungsaustausch über die Entwicklung von synthetischen Kraftstoffen in China und Deutschland, Produktion von synthetischen Kraftstoffen, technische Zusammenarbeit im Bereich der CO₂-Reduzierung und – Sequestrierung, Sicherstellung von hohen Qualitätsstandards für synthetische Kraftstoffe, Demonstrationsprojekte mit Fahrzeugflotten zur Anwendung von synthetischen Kraftstoffen

Wasserstoff

Vorausschauende strategische Untersuchungen zum Thema Wasserstoff in China und Deutschland insbesondere im Hinblick auf die Herstellung von Wasserstoff unter Einsatz erneuerbarer Energien, Entwicklung von Technologien zur Herstellung von Wasserstoff durch Gasreformierung sowie Entwicklung und Demonstration von Brennstoffzellen- und Fahrzeugtechnologien.

3 Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Projekte

Zu diesem Schwerpunkt fand vom 20-25.05.07 in Berlin ein *Chinese-German H₂&FC Workshop* mit dem Ziel statt des Informationsaustausches zum state-of-the-art in beiden Ländern und zur Ausarbeitung von Themen für die Kooperation im H₂ und BZ-Bereich.

Die folgenden potentiell interessanten Kooperationsthemen wurden identifiziert:

- Regulations, codes, and standards, including safety regulations
- Testing procedures, measuring methods
- Education and training
- R&D hydrogen storage materials
- Batteries for electromobility
- Dynamik of PEMFC.

In der Folgezeit wurden durch weitere Kontakte zu drei Themen die inhaltlichen Schwerpunkte soweit ausgearbeitet, dass auf einem zweiten gemeinsamen Workshop (Kick-off) am 20. Februar 2008 in Essen drei 3 MoUs unterzeichnet werden konnten. Ein Überblick zu diesen drei Themen ist im Folgenden gegeben.

3.1 Analysis of the legal framework for a hydrogen infrastructure in China, as prerequisite for a harmonisation of the European/German and Chinese regulations

Content

- General Chinese legal system etc.
- Legal framework in China for hydrogen and fuel cell powered vehicles and infrastructure
- Legal framework in Europe/Germany for hydrogen and fuel cell powered vehicles and infrastructure
- Harmonisation of the of the Regulations China – Europe/Germany
- Results and Conclusions
 - Recommendations for MOST and BMVBS
 - Next steps / outlooks
 - Needed Authorities

Partners

China: Tsinghua University Beijing

Germany: EnergieAgentur NRW

3.2 Investigations of the Dynamic Behavior of Automobile PEMFC Stacks

Aim

Improvement of the dynamic and durability of PEMFC stacks for transportation. The durability is too low caused by the dynamic demand.

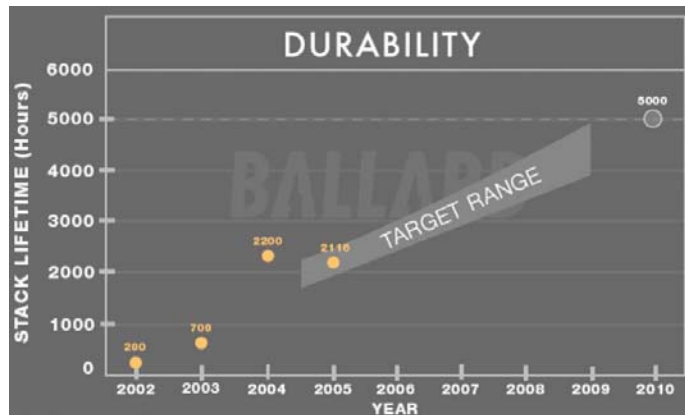


Abbildung 2: Development of the durability of automotive PEMFC stacks (Ballard)

Content

- Development of online measurement methods for “dynamic parameters”
- Study of the influence of rate and amplitude and start/stop of the load change on “dynamic parameters”
- Optimization of the PEMFC flow-field for fast load changes
- Assembling of optimal stacks and their testing under dynamic loads

Partners

China: Dalian Institute for Chemical Physics

Germany: ZSW Baden-Württemberg

3.3 Joint Chinese-German Study *Vehicle Batteries*

Aim

Analyse of the state of battery development in China, Germany and the world. Analyse and comparison of battery testing procedures (electrical performance, safety). Recommendations for joint projects. Batteries for the in the following Figure shown vehicle will be discussed.

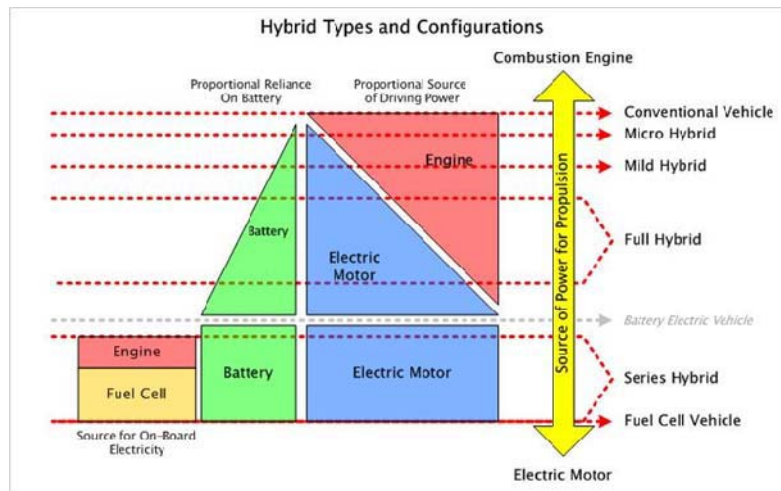


Abbildung 3: Development Scheme of the use of the battery in different vehicles

Content

- 1 – Class of electric vehicle with the battery demand
- 2 – Battery testing conditions
 - a - electrical performance
 - b - safety
- 3 – Battery development in China
- 4 – Battery development in Germany
- 5 – Battery development worldwide
- 6 – Energy supply for EVs
- 7 – Recommendations for joint projects

Partners

China: China Electronics Technology Group, No. 18th Research Institute
 Germany: Hoppecke
 RWTH Aachen, ISEA
 FCBAT

Drei weitere Projekte wurden auf dem Essener Workshop diskutiert und z.T. inhaltlich soweit vorangebracht, dass auch hier in Kürze MoUs abgeschlossen und die Arbeit nach weiterer Präzisierung begonnen werden kann.

3.4 Hydrogen Energy and Fuel Cells Codes and Standards

Aim

Assist China in leaving the concept of mandatory standards and reaching a concept of framework regulations like Europe. Assist China in learning the benefits of working with international standards (ISO, IEC) and implementing them also nationally. This project will be carried out in close coordination with the regulation project (3.1)

Partners

China: CARTARC (for the time being)

Germany: Ludwig-Bölkow-Systemtechnik

3.5 Hydrogen Storage Materials

Aim

To find new solid state H_2 –Storage materials, which meet a H_2 storage capacity of about 6 wt% in a joint project.

Potential H_2 -storage material routes are shown as follows:

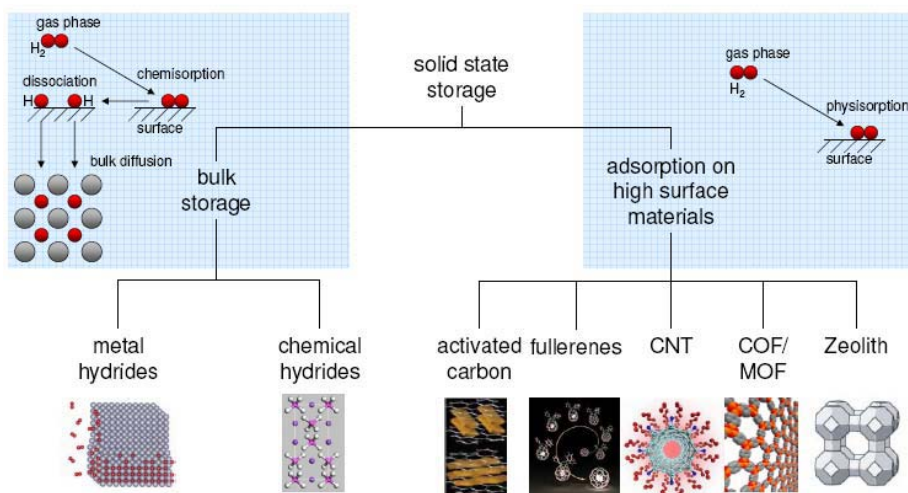


Abbildung 4: Solid State Hydrogen Storage Materials

Partners

China: GRINM Beijing
Germany: Forschungszentrum Karlsruhe
MPI Mülheim/Ruhr
FhG, FAW Dresden
VW (consultative)

3.6 Technical and scientific measuring and testing methods for hydrogen energy and fuel cell technologies**Aim**

To coordinate technical and scientific measuring and testing methods for better comparison and joint developments for fuel cells, hydrogen infrastructure and ICEs.

Partner

China: tbd
Germany: FC: ZBT Duisburg
H₂ infrastructure: Total
ICE: BMW

4 Zusammenfassung

Sechs unterschiedliche H₂- und BZ Themen aus dem marktvorbereitenden Bereich und dem Grundlagenbereich werden gemeinsam bearbeitet werden. Zusätzlich sollen zeitversetzt auch Projekte im Bereich der Wasserstoffherstellung und der Aus- und Weiterbildung initiiert werden.

Die Unterstützung der Regierungen beider Staaten für das GCSFP und damit die H₂&BZ Projekte schafft übergreifende Rahmenbedingungen, die die gemeinsame Einführung der H₂- und Brennstoffzellen-Technologie entscheidend begünstigen werden.

Strategien des kostenoptimierten Aufbaus einer Wasserstoff-Infrastruktur in Nordrhein-Westfalen

Andreas Pastowski^a, Thomas Grube^b

^aWuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie, Wuppertal

^bInstitut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3),
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich

Kurzfassung

Die Vision einer klimafreundlichen zukünftigen energetischen Nutzung von Wasserstoff ist untrennbar mit dessen Erzeugung auf der Basis erneuerbarer Energie verknüpft. Für einen Übergangszeitraum kann der Rückgriff auf in Industrieprozessen erzeugten Wasserstoff sinnvoll sein. Dies gilt insbesondere dann, wenn für diesen Wasserstoff ansonsten keine ausreichenden Nutzungen zur Verfügung stehen. Da Wasserstoff bereits für vielfältige Zwecke erzeugt wird, bietet es sich für eine zukünftige stationäre und mobile energetische Nutzung an, hinsichtlich Erzeugung, Verteilung und Nutzung an vorhandene Infrastrukturen anzuknüpfen. Dies erlaubt die Erschließung von Synergien und begünstigt damit den Aufbau früher Infrastrukturen bei geringeren Kosten. In NRW liegt mit dem Rhein-Ruhr-Raum nicht nur ein Ballungsraum, der sich für Standorte energetischer Pioniernutzungen von Wasserstoff anbietet. Vielmehr sind in diesem Raum auch Industrien konzentriert, die Wasserstoff erzeugen und nutzen und hierzu bereits über die nötigen Infrastrukturen verfügen.

Der Beitrag bietet eine Einführung in dieses Thema und stellt erste Ergebnisse der vom Land NRW geförderten Studie „Strategien des kostenoptimierten Aufbaus einer Wasserstoff-Infrastruktur in Nordrhein-Westfalen“ vor.

1 Einführung

Die Dominanz des Verbrennungsmotors als Antriebsaggregat in Kraftfahrzeugen wird zunehmend infrage gestellt. Das Paradigma des Verbrennungsmotors beruht vor allem auf kostengünstigen mineralischen Kraftstoffen, die in der Vergangenheit die Entwicklung marktfähiger Alternativen für den Antrieb von Kraftfahrzeugen unterdrückt haben. Da die globale Ölförderung offenbar ihrem Scheitelpunkt zustrebt (peak oil) [1], was neben der wachsenden globalen Nachfrage die Preise fossiler Energieträger steigen lässt, ist diese Dominanz ins Wanken geraten. Hinzu kommen klimapolitische Anforderungen an den Verkehr, ernsthaft zur Minderung von Treibhausgasen beizutragen.

Technisch sind die Möglichkeiten bei Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren limitiert: Zwar existieren teilweise nennenswerte Potenziale zur Effizienzsteigerung bei Kraftfahrzeugen [2], jedoch sind vergleichbare technische Lösungen zur Minderung der Emissionen, wie sie im stationären Bereich mit der Abscheidung und Einlagerung von CO₂ (Carbon Capture and Storage, CCS) zumindest denkbar sind [3], an Kraftfahrzeugen mit kohlenstoffhaltigen Kraftstoffen technisch nicht umsetzbar. Zugleich erweist sich der Versuch, mittels biogener

Kraftstoffe die Knappheits- und Klimaprobleme zu entschärfen zumindest für die erste Generation dieser Kraftstoffe als problembeladen. Offenbar fördert der Druck der zusätzlichen energetischen Nachfrage auf die vorhandenen Anbauflächen die Abholzung von Regenwäldern und den Anstieg der Nahrungsmittelpreise [4].

Vor dem Hintergrund dieser Entwicklungen und Anforderungen ist die Einführung eines elektrischen Antriebsstrangs mit Brennstoffzellen und regenerativ erzeugtem Wasserstoff keine kurzfristig wirksame Patentlösung, sondern eher eine mittel- bis langfristig interessante Option. Ein solches Antriebskonzept erlaubt nicht nur die vollständige Eliminierung der vom Verbrennungsmotor bekannten klassischen Luftschadstoffe und den Verzicht auf die zu deren Begrenzung notwendige Emissionsminderungstechnik. Vor allem wird es als Schlüssel dafür angesehen, den bislang zu fast 100 Prozent vom Erdöl abhängigen Straßenverkehr klimaneutral auszugestalten.

2 Brennstoffzellenfahrzeuge und Wasserstoff – Flankierung eines neuen Marktes

Vor dem beschriebenen energiewirtschaftlichen und klimapolitischen Hintergrund stellt sich die Frage, welche Schritte heute erforderlich sind, um die Weichen für diese Langfristaufgabe adäquat zu stellen. Eine der größten Herausforderungen einer Umstellung des Straßenverkehrs von fossil basierten Kraftstoffen auf den Antrieb mit Wasserstoff ist die Bereitstellung entsprechender Mengen von regenerativer Energie für die H₂-Produktion oder zumindest die CO₂-neutrale Erzeugung des Wasserstoffs. Allerdings gibt es klimapolitische Gründe, mit regenerativ erzeugtem Strom eher fossile Brennstoffe im Bereich der stationären Nutzung zu substituieren, um damit den Nutzen für das Klima zu maximieren.

Dieses nachvollziehbare Argument erkennt aber womöglich die dynamischen Effekte einer Produktion von Brennstoffzellenfahrzeugen für den Massenmarkt, die eine deutlich beschleunigte Weiterentwicklung der Brennstoffzellentechnik auch für stationäre Anwendungen verspricht. Zudem betreten mit der Mineralölwirtschaft und den Kraftfahrzeugherstellern zusätzliche Akteure das Spielfeld der regenerativen Energieerzeugung, die sonst vermutlich kaum zu mobilisieren wären, was letztlich mehr Kapital und innovatives Potenzial in diesen Bereich lenkt.

Da die Fortschritte bei Brennstoffzellen-Fahrzeugen gegenüber ersten Modellen mit ihrer Raumangebot und Zuladung dominierenden Antriebstechnik deutlich sichtbar sind, rückt der Zeitpunkt für größere Flottenversuche mit seriennaher Technik in greifbare Nähe. Für solche Versuche ist eine Mindestausstattung mit Infrastrukturen zur Erzeugung und Distribution von Wasserstoff unerlässlich. Für eine spätere marktbreite Einführung ist überdies ein Szenario zu entwerfen, wie schrittweise die erforderliche flächendeckende Versorgungs- und Betankungsinfrastruktur bereitgestellt werden kann.

Für die sehr frühe Markteinführungsphase mit größeren Flottenversuchen steht ein räumlich ausgewogenes Verhältnis zwischen der jeweils limitierten Zahl der Tankstellen und der eingesetzten Fahrzeuge im Mittelpunkt. Dies soll eine hinlängliche Auslastung der ersten Tankstellen und deren räumliche Nähe zu den Standorten dieser Flotten gewährleisten. Dabei stellt sich auch die Frage der Zukunftsfähigkeit eines Standortes für die Zeit nach der möglichen Beendigung einzelner Flottenversuche. Zudem ist die Nähe zu vorhandenen Quellen von Wasserstoff vorteilhaft, sofern nicht die vollständige Vision der regenerativen

Erzeugung von Wasserstoff an einem Standort demonstriert werden soll und hierfür die Kette der Erzeugung und Verteilung ohnehin vollständig neu geschaffen werden muss.

Aus Kostengründen empfiehlt es sich, den Schwerpunkt bei der Wasserstoffversorgung der frühen Einführungsphase auf die Nutzung vorhandener Erzeugungskapazitäten und Infrastrukturen zu legen, sofern solche in nennenswertem Umfang vorhanden sind. Infrastrukturen wie etwa Rohrleitungsnetze zur Verteilung von Wasserstoff stellen einen potenziellen Kristallisationskern für den Aufbau einer umfassenden Verteilungsinfrastruktur dar, da diese erweitert und mittels zusätzlicher einspeisender Quellen ergänzt werden können. Überlegungen und Planungen in diese Richtung setzen voraus, dass eine Bestandsaufnahme der vorhandenen Erzeugungskapazitäten von Wasserstoff und der dazu genutzten Infrastrukturen erfolgt.

3 Industriewasserstoff als Basis einer frühen Infrastruktur

Entgegen teilweise verbreiteten Annahmen ist der Umgang mit Wasserstoff als chemischem Grundstoff und Energieträger industrieller Alltag. Nennenswerte Quellen und Nutzungen lassen sich vor allem im Bereich der Chlorproduktion sowie der Raffinerien und Kokereien ausmachen. Daneben wird Wasserstoff teilweise durch die Reformierung von Erdgas gewonnen, um als chemischer Grundstoff in anderen Produktionen eingesetzt zu werden. Im Falle der Herstellung von Chlor fällt der Wasserstoff bei der Elektrolyse als Nebenprodukt von hoher Reinheit an, sieht man von Quecksilberbeimischungen beim veralteten Amalgamverfahren ab. Aktuelle Entwicklungen in der Verfahrenstechnik zeigen aber Möglichkeiten auf, die Chlorproduktion zukünftig bei deutlicher Energieeinsparung ohne den Anfall von Wasserstoff betreiben zu können [5].

In den vielfältigen Stoffströmen der Raffinerien spielt Wasserstoff sowohl als Nebenprodukt als auch als Einsatzstoff eine Rolle. Wegen der rückläufigen Qualität des zu verarbeitenden Rohöls mit weniger leichtflüchtigen Bestandteilen und des Bedarfs an Wasserstoff für die Entschwefelung von Kraftstoffen entwickelt sich bei den Raffinerien mittel- bis langfristig eher ein Wasserstoffbedarf als das Potenzial, größere Mengen an externe Abnehmer weiter zu geben [6]. Dies würde natürlich von einem Rückgang beim Absatz konventioneller Kraftstoffe beeinflusst, der jedoch in der frühen Einführungsphase vernachlässigt werden kann.

Bei der Koksproduktion entsteht ein wasserstoffhaltiges Kokereigas (rd. 60% H₂-Gehalt), das teilweise zum Beheizen der Koksöfen Verwendung findet und das als aufbereitetes Produkt in den von Kohle und Stahl geprägten Regionen in Form von Stadtgas historisch den Kern der heutigen Versorgung mit Erdgas gelegt hat. Die Zahl der Kokereien in Deutschland ist in den letzten Jahrzehnten jedoch u.a. durch das Elektrostahlverfahren und den Rückgang der Kokskohleförderung gesunken. Zudem wird das Kokereigas bei den in Hüttenwerke integrierten Kokereien bereits in vielfältiger Weise genutzt.

Trotz dieser für das zukünftige Angebot an industriellem Wasserstoff eher negativen Tendenzen sind die in diesen Industrien auf absehbare Zeit vorhandenen Mengen an Wasserstoff groß genug, um damit einige H₂-Tankstellen so lange betreiben zu können, bis eine umfassende Infrastruktur für Wasserstoff auf der Basis regenerativer Energien aufgebaut ist. Zudem können womöglich recht bald neue Quellen von Wasserstoff wie etwa die Aufbereitung von Abwässern erschlossen werden [7].

4 Verfügbarkeit von Industriewasserstoff in Europa und NRW

Im Rahmen des EU-Projektes Roads2HyCom ist unter anderem eine Bestandsaufnahme für Wasserstoff als industriellem Nebenprodukt erstellt worden [8]. Gehäuft finden sich entsprechende Anlagen in Europa vor allem im Bereich des Großraums der so genannten "Banane", die sich von Schottland über Nordfrankreich, die BeNeLux-Länder und NRW bis nach Süddeutschland erstreckt (siehe Abbildung 1).

Damit bestehen für einige Regionen in Europa und darunter nicht zuletzt für Deutschland und NRW bereits beträchtliche Kapazitäten zur Produktion von Wasserstoff. Allerdings ist nur ein kleiner Teil dieser Menge für die Nutzung in Brennstoffzellen verfügbar zu machen. Vor allem die Produktion von Wasserstoff zu dessen Verwendung als Input industrieller Prozesse wird allenfalls im Rahmen bestehender Reservekapazitäten zur Verfügung stehen. Besonders interessant sind die Standorte, an denen Wasserstoff bei großer Reinheit als Nebenprodukt entsteht und (teilweise) einer energetischen Nutzung in Kraftwerken und für Prozesswärme zugeführt oder mangels anderer Nutzungsmöglichkeiten zeitweilig über Dach abgelassen wird. In diesen Fällen kann der Wasserstoff einer höherwertigen Nutzung zugeführt werden und zu relativ geringen Kosten für Modellversuche mit Brennstoffzellen-Fahrzeugen zur Verfügung stehen.

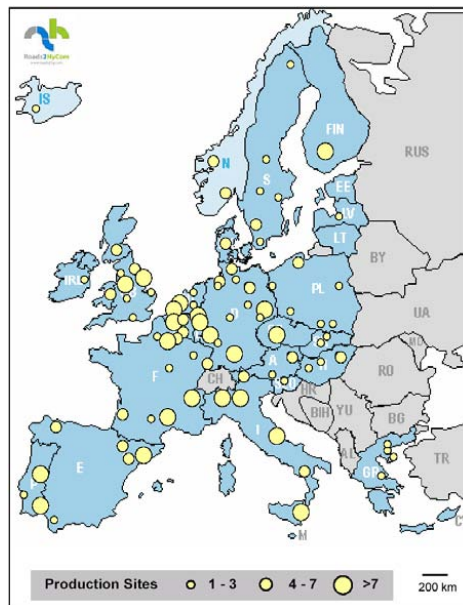


Abbildung 1: Nebenproduktion von Wasserstoff in Europa (Quelle: Roads2HyCom 2007)

Gemäß den erhobenen Daten des EU-weiten Projektes Roads2HyCom liegt der Anteil des als Input für andere Prozesse produzierten Wasserstoffs in NRW bei rd. 56% (siehe Tabelle 1). Von diesem Volumen können wenn überhaupt nur im Rahmen bestehender Reservekapazitäten Mengen für andere Nutzungen abgezweigt werden. Allerdings weist NRW mit rd. 44% einen relativ hohen Anteil von Wasserstoff als Nebenprodukt auf. Dies ist

eine günstige Voraussetzung, wenn es darum geht, Wasserstoff neuen Nutzungen zuzuführen.

Zwar werden diese Mengen bereits heute zu einem erheblichen Anteil energetisch genutzt. Jedoch ist Wasserstoff in diesen Nutzungen relativ leicht mittels anderer Energieträger wie etwa Erdgas zu ersetzen. Dabei wird sich der Preis für den abgegebenen Wasserstoff entsprechend seinem Energieinhalt an den äquivalenten Erdgasmengen zuzüglich eines Aufschlags für die dafür erforderlichen Nutzungsrechte im Emissionshandel orientieren. Bei den z.T. noch über Dach abgelassenen H₂-Mengen können im Falle der Abgabe für andere Nutzungen relativ geringe Erlöserwartungen angenommen werden. Jedoch fallen diese Mengen teilweise diskontinuierlich und kaum planbar an, weshalb für deren Nutzung von zusätzlichen Investitionen in Speicherkapazitäten ausgegangen werden muss.

Tabelle 1: Industrielle H₂-Produktion in NRW nach Roads2HyCom [8]

Anfall von H ₂	kNm ³ /d	Anteile
Nebenprodukt Chlor	1.679	24,4%
Nebenprodukt sonstige	1.339	19,4%
Prozessinput	3.872	56,2%
Summe	6.890	100%

5 Industrielle H₂-Standorte und H₂-Infrastruktur in NRW

Neben der Verfügbarkeit von industriell erzeugtem Wasserstoff spielt für die Nutzung in möglichen Modellprojekten für Brennstoffzellen-Fahrzeuge auch die räumliche Lage der jeweiligen Industriestandorte sowie der Umfang der diese verbindenden Infrastruktur eine wichtige Rolle (siehe Abbildung 2). Im Falle der Kokereien ist nicht nur bedeutsam, dass diese zunächst nur Kokereigas mit einem begrenzt angereicherten Anteil von Wasserstoff erzeugen und dieses entsprechend aufbereitet werden muss. Zudem sind die Kokereien durch die Einbettung in große Industriegebiete gekennzeichnet, die durch die unmittelbare Lage am Rhein von Siedlungen oder anderen Gewerbegebieten teilweise weit entfernt sind. Während die Standorte am Rhein für die Kokereien logistische Vorteile bieten und größere Entfernungen zu anderen Nutzungen Beeinträchtigungen durch Emissionen begrenzen helfen, so ist dies für H₂-Modellprojekte eher ein Nachteil, sofern diese nicht unmittelbar an diesen Standorten angesiedelt werden können. Im Falle des Bayer-Standortes Leverkusen könnten etwa die Besucherbusse oder andere überwiegend auf dem Gelände verkehrende Fahrzeuge auf Wasserstoffantrieb umgerüstet werden.

Sofern Modellprojekte an den jeweiligen H₂-Standorten oder in deren Nähe nicht möglich sind, bietet sich im Falle von NRW auch noch an, Tankstellen in der Nähe der Rohrleitungen anzusiedeln, die verschiedene Wasserstoff erzeugende und verbrauchende Standorte miteinander verbinden. Das in NRW vorhandene und seit 1999 von Air Liquide betriebene H₂-Rohrleitungsnetz erstreckt sich über eine Gesamtlänge von 240 km bei einem Auslegungsdruck von 25 bar. Die Reinheit der darin transportierten 130 Mio. Nm³/a Wasserstoff beträgt 99,95%. [10] Im Rahmen dieser transportierten Mengen und etwaiger Reservekapazitäten könnte Wasserstoff auch an Tankstellen geliefert werden, die in unmittelbarer Nähe zur Pipeline ihren Standort haben. Überdies ließe sich das existierende

Rohrleitungsnetz durch weitere Leitungen ergänzen, um die Kapazitäten einem steigenden Bedarf entsprechend auszubauen.

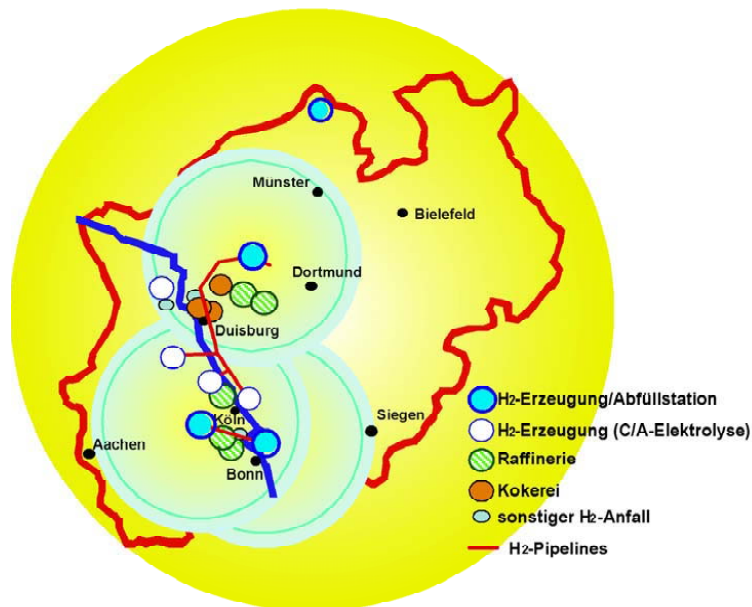


Abbildung 2: H₂-Produktionsstandorte und Pipelines in NRW [9]

6 Modellierung des H₂-Bedarfs einer wachsenden Fahrzeugflotte

Ein im Rahmen der Aufgabenstellung zu dieser Studie erstelltes Berechnungsmodell verknüpft regionsspezifisch Wasserstoffnachfrage und -angebot und erlaubt es, auf Basis eines Zeitreihenansatzes bis 2030, einen ersten Optimierungsschritt zur Steuerung der H₂-Bereitstellung während der Einführungsphase in den hier ausschließlich betrachteten Kraftstoffsektor durchzuführen.

Die H₂-Nachfrage ergibt sich als Summe der Einzelnachfragen entsprechend den hier definierten Fahrzeugkategorien, die durch Fahrzeuganzahl, Fahrleistung und spezifischen Kraftstoffverbrauch charakterisiert werden. Betrachtete Fahrzeugkategorien sind bei privater Nutzung nur Pkw und bei Flottenfahrzeugen Pkw, Transporter mit weniger als 2 t Nutzlast und Busse.

Bezüglich der Zulassungszahlen stehen Daten des Kraftfahrtbundesamtes in den Fahrzeugkategorien zur Verfügung [11]. Danach waren im Jahr 2007 in NRW 9,9 Mio. Pkw, 390 Tsd. Transporter und 18 Tsd. Busse zugelassen.

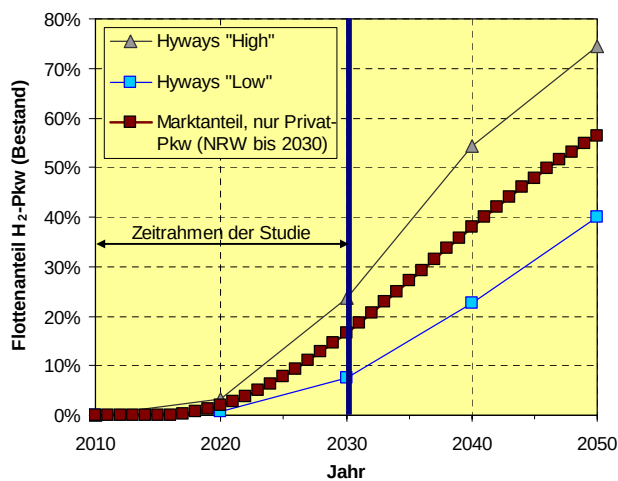


Abbildung 3: Abschätzung des zeitabhängigen Flottenanteils von Pkw für NRW auf Basis von Daten nach [12]

Die Abschätzung der zeitabhängigen Anzahl an H₂-Fahrzeugen je Kategorie erfolgt auf der Basis von Ergebnissen des EU-Projekts HyWays (siehe Abbildung 3). Die diesbezüglichen Daten werden mit Prognosen zur Pkw-Dichte (Abbildung 4 a) und zur Bevölkerungsentwicklung in NRW – differenziert nach Kreisen und kreisfreien Städten (Abbildung 4 b) – bis 2030 kombiniert. Fahrleistungen und Trends der Kraftstoffverbräuche werden categoriespezifisch berücksichtigt (Tabelle 2) [13].

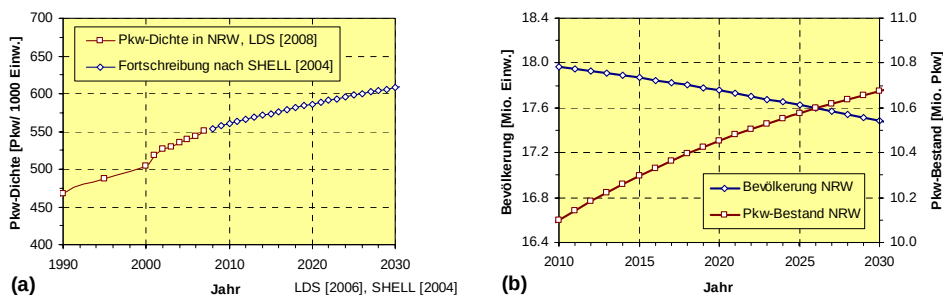


Abbildung 4: Trend der Pkw-Dichte in NRW (a), Bevölkerungsentwicklung und resultierende Pkw-Bestandsentwicklung (b), LDS [2008]...[14], SHELL 2004...[13]

Für Transporter und Busse stehen keine Prognosen zur Bestandsentwicklung zur Verfügung, sodass hier bei ansonsten gleicher Vorgehensweise von einem konstanten Fahrzeugbestand ausgegangen wird (siehe obige Angaben).

Tabelle 2: Fahrleistungen und Kraftstoffverbräuche der untersuchten Fahrzeugkategorien, Status 2010 nach [13] und [15]. BZ...Brennstoffzelle, VM...Verbrennungsmotor; Klammerwerte als Abschätzungen für 2030

Fahrzeugkategorie	Spezif. Kraftstoffverbrauch [MJ/100 km]	Jahresfahrleistung [km/a]
<i>Gewerbliche Nutzung</i>		
Bus, VM	1947 (1656)	60.000
Bus, VM-hybrid	1363 (1159)	60.000
Bus, BZ	1449 (1232)	60.000
Bus, BZ-hybrid	1014 (862)	60.000
Transporter, BZ	226 (192)	60.000
Transporter, BZ-hybrid	201 (171)	60.000
Pkw, BZ	113 (96)	60.000
Pkw, BZ-hybrid	100 (85)	60.000
<i>Private Nutzung</i>		
Pkw, VM	201 (172)	11.400
Pkw, VM-hybrid	178 (153)	11.400
Pkw, BZ	113 (97)	11.400
Pkw, BZ-hybrid	100 (86)	11.400

Abbildung 5 zeigt den abgeschätzten H₂-Bedarf für Gesamt-NRW und exemplarisch für die kreisfreie Stadt Leverkusen.

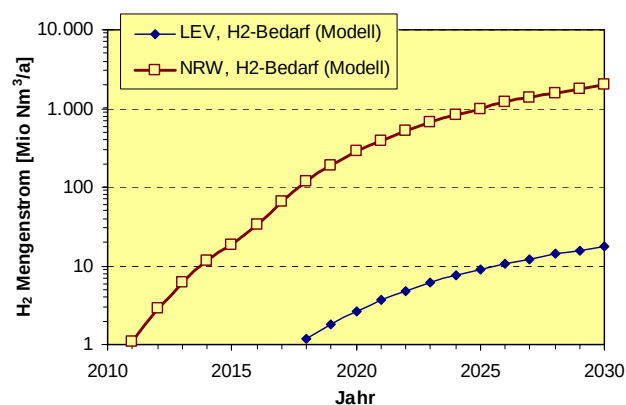


Abbildung 5: Abschätzung des zeitabhängigen H₂-Bedarfs für NRW und beispielhaft für die kreisfreie Stadt Leverkusen bis 2030

Aus dem auf Annahmen beruhenden Zahlengerüst lässt sich nur idealisiert ableiten, welcher Wasserstoffbedarf sich aus den verwendeten Prognosen und Abschätzungen ergibt. Insbesondere die Einführungsphase dürfte jedoch durch die Errichtung erster Zentren der Wasserstoffversorgung, beispielsweise von Fahrzeugflotten gekennzeichnet sein. Während zu Beginn des Aufbaus von H₂-Infrastrukturen das Aufkommen von H₂ aus

Industrieprozessen den Bedarf zumindest rechnerisch decken kann, wird im weiteren Zeitverlauf auch die Nutzung anderer Bereitstellungswege erforderlich werden. Betrachtete Pfade können abhängig von den Erfordernissen der Anwendungen sowie regionaler und lokaler Gegebenheiten mehr oder weniger vorteilhaft sein und können differenziert werden nach (i) genutzter Primärenergie, (ii) Technologie der H₂-Herstellung, (iii) Struktur von H₂-Transport und -Verteilung. Dabei wird grundsätzlich von einem Mix aus verschiedenen Möglichkeiten der H₂-Bereitstellung ausgegangen. In Anlehnung an [16] gibt Tabelle 3 einen ersten Überblick über benötigte Infrastrukturelemente für verschiedene Konzepte der H₂-Bereitstellung.

Tabelle 3: Konzepte der H₂-Versorgung von Fahrzeugen mit Druck- (C.H₂) und Flüssigwasserstoff (L.H₂); HD...Hochdruck; SMR...Erdgasdampfreformer, nach [16]

Konzept		Zentral – L.H ₂	On-Site SMR	On-site Elektrolyse	Zentral – L.H ₂ /C.H ₂
H ₂ -Herstellung	L.H ₂	Großtechnisch, H ₂ -Verflüssiger			
	C.H ₂	(Via L.H ₂)	On-site SMR	On-site Elektrolyse	Großtechnisch, H ₂ -Verdichter
Distributions- elemente	L.H ₂	L.H ₂ -Tank-Lkw L.H ₂ -Speichertank Pumpe			
	C.H ₂	(Via L.H ₂) HD-Pumpe Verdampfer C.H ₂ -Puffertank	Erdgasnetz SMR Verdichter (400 bar) Speicher Verdichter (850 bar) Pufferspeicher	400...1 300 kW _e Elektrolyseur Verdichter (400 bar) Speicher Verdichter (850 bar) Pufferspeicher	C.H ₂ -Bündel-Lkw C.H ₂ -Bündellager Verdichter (850 bar) Pufferspeicher
Betankung	L.H ₂	L.H ₂ -Zapfeinrichtung			
	C.H ₂	C.H ₂ -Zapfeinrichtung			

7 Ausblick

Im weiteren Verlauf der Studie sollen geeignete Zentren früher H₂-Infrastrukturen auf Basis von Wasserstoff aus Industrieprozessen identifiziert und in das Berechnungsmodell einbezogen werden. Die Erfassung möglicher Quellen von H₂ aus Industrieprozessen erfolgt mittels einer Befragung von in diesem Bereich aktiven Unternehmen. Ausgehend davon können notwendige Infrastrukturaufwendungen genauer beschrieben und regionsspezifisch geeignete Pfade der H₂-Bereitstellung identifiziert werden.

8 Literaturangaben

- [1] IEA: World Energy Outlook 2007. Paris, 2007
- [2] Brouns, Bernd; Fishedick, Manfred; Luhmann, Hans-Jochen; Ott, Hermann E.; Pastowski, Andreas; Schallaböck, Karl Otto; Venjakob, Johannes: Klimawirksame Emissionen des PKW-Verkehrs und Bewertung von Minderungsstrategien - Studie des Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie im Auftrag der Porsche AG. Wuppertal, 2006
- [3] Bandi, Andreas; Edenhofer, Ottmar; Esken, Andrea; Fishedick, Manfred; Nitsch, Joachim; Pastowski, Andreas; Schüwer, Dietmar; Supersberger, Nikolaus; Viebahn, Peter; Zuberbühler, Ulrich: RECCS - Strukturell-ökonomisch-ökologischer Vergleich regenerativer Energietechnologien (RE) mit Carbon Capture and Storage (CCS). Berlin, 2007
- [4] Arnold, Karin; Barthel, David; Bienge, Katrin; Fishedick, Manfred; Gärtner, Sven O.; Geibler, Justus von; Kadelbach, Stefan; Merten, Frank; Münch, Julia; Pastowski, Andreas; Reinhardt, Guido; Rettenmaier, Nils; Schüwer, Dietmar: Sozial-ökologische Bewertung der stationären energetischen Nutzung von importierten Biokraftstoffen am Beispiel von Palmöl. Wuppertal, 2007
- [5] Bader, Susanne: Sauerstoff macht Chlorherstellung günstiger, in: Produktion Nr. 21, 24. Mai 2007, S. 15
- [6] CONCAWE Refinery Technology Support Group (RTSG): Oil Refining in the EU in 2015. Brussels, 2007
- [7] Energieagentur NRW: Spatenstich für Wasserstoffgewinnung an der Kläranlage Bottrop – Pressemitteilung. www.energieagentur.nrw.de, 28.03.2008
- [8] Maisonnier, Guy; Perrin, Jérôme; Steinberger-Wilckens, Robert; Trümper, Sören Christian: "European Hydrogen Infrastructure Atlas" and "Industrial Excess Hydrogen Analysis" PART II: Industrial surplus hydrogen and markets and production. Oldenburg, 2007 www.roads2hy.com
- [9] Arnold, Karin; Fishedick, Manfred; Merten, Frank; Nitsch, Pietzner, Katja; Joachim; Ramesohl, Stephan; Viebahn, Peter; vor der Brüggen, Tobias: Strategie zur Förderung einer Wasserstoffenergiewirtschaft in NRW - Unveröffentlichte Studie des Wuppertal Institut und des DLR. Wuppertal, 2006
- [10] Air Liquide: Persönliche Mitteilung. 2008
- [11] Statistische Mitteilungen des Kraftfahrtbundesamtes – Fahrzeugzulassungen, 2007
- [12] HyWays – A European Roadmap, Assumptions, Visions and Robust Conclusions from Project Phase I, 2006
- [13] Shell Pkw-Szenarien bis 2030, Shell Deutschland Oil, 2004
- [14] Mobilität in NRW – Daten und Fakten 2007, www.mbv.nrw.de
- [15] Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context., Tank-to-Wheels Report, Version 2b, Mai 2006
- [16] Reijerkerk, C.J.J., Hydrogen Filling Stations Commercialisation, Masterarbeit, University of Hertfordshire/ Fachhochschule Hamburg, 2001

Neue Transport-, Verteil- und Speicheroptionen für Energie auf Basis von Wasserstoff

Tom Elliger

TÜV SÜD Industrie Service GmbH; Gasanlagen – Wasserstofftechnologie, München

Kurzfassung

Der weltweit steigende Energiebedarf und die Auswirkungen des Klimawandels stellen hohe Anforderungen an die Energieversorgung. Neben dem zunehmenden Einsatz von regenerativen Energien ist Wasserstoff als Energiespeicher eine wichtige Option für die zukünftige Energieinfrastruktur. Im Juli 2006 startete das Forschungsprojekt *icefuel*[®], mit dem die elf beteiligten Projektpartner die Grundlagen für den Aufbau eines Energietransport-, Speichers- und Wandlungssystems basierend auf kryogenen Medien wie flüssigem Wasserstoff bzw. flüssigem Erdgas schaffen. Das Projekt wird vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert, für die sicherheitstechnische Bewertung ist die TÜV SÜD Industrie Service GmbH zuständig.

1 Die Zeit der billigen Energie ist vorbei

Die Sicherung der Weltenergieversorgung zählt zu den wirtschaftlichen und politischen Herausforderungen unserer Zeit. In den vergangenen Monaten wurde immer deutlicher, wie sehr wir ebenso wie andere Nationen auf eine sichere, wirtschaftliche und umweltverträgliche Energieversorgung angewiesen sind. Weltweit wächst die Nachfrage nach Energie und führt zu für alle spürbar steigenden Energie- und Strompreisen.

Deutschland ist in hohem Maße von Energieimporten abhängig, den überwiegenden Anteil von Öl und Gas beziehen wir aus wenigen - politisch teilweise instabilen - Förderregionen. Nicht erst seit September 2001 sind relevante Energieinfrastrukturen, also Kraftwerke, Raffinerien, Tanker, Transportwege (Meerengen, Kanälen und Pipelines) durch Gewaltakteure wie Terroristen und Piraten gefährdet. In diesem Punkt zeigt sich, wie dringlich eine Reduzierung der Abhängigkeit von Öl und Gas zu den zentralen Zukunftsaufgaben gehört.

Parallel findet eine intensive Diskussion über die verstärkte Nutzung und Förderung neuer Energietechnologien und Erneuerbarer Energien statt. Dabei geht es fast ausschließlich um Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu den Kosten anderer Energieträger, um Klimawandel und Klimaschutz, die Zulässigkeit oder Unzulässigkeit von Fördermitteln und Subventionen. Die Diskussion um die Notwendigkeit der Reduzierung der Abhängigkeit von Öl und Gas beginnt erst langsam, sich in den Köpfen zu etablieren und damit in den Debatten zu spiegeln. Eine Koppelung beider Themenkomplexe könnte lauten: Investitionen in Erneuerbare Energien sind auch sicherheitspolitische Investitionen. [1]

Die Verfügbarkeit von Energieressourcen lässt sich am Beispiel des Rohöls nachvollziehbar darstellen. Rohöl ist derzeit der wichtigste Energieträger, und alle Bereiche des Transportwesens sind zu einem sehr hohen Grad auf Öl angewiesen. Nach dem Erreichen des Fördermaximums („Peak Oil“) wird die weltweite Verfügbarkeit von Öl Jahr für Jahr

zurückgehen. Laut zahlreicher Studien gibt es deutliche Anzeichen dafür, dass sich die weltweite Ölförderung nahe ihres Maximums befindet. Die sich öffnende Schere zwischen Ölfunden und Förderung ist in Abbildung 1 dargestellt. [2]

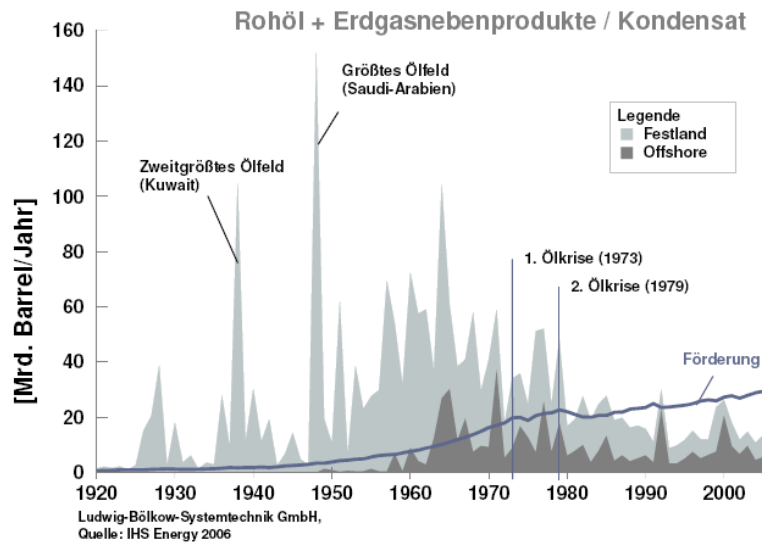


Abbildung 1: Historischer Verlauf von Ölfunden (erwiesen + wahrscheinlich) und -förderung
Quelle: IHS Energy 2006

Wächst der weltweite Energiebedarf weiter steil an und stimmen die zum Teil stark differierenden Prognosen für die fossilen Ressourcen [3], werden wir folgende Eckpunkte einer zukünftigen Energieversorgung spüren:

- der Rückgang von Öl, Gas, Kohle und Uran wird spürbar, noch bevor die Reserven am Ende sind (Peak Oil)
- Kohle und Uran können den Rückgang bei Öl und Gas nicht vollständig kompensieren
- die Nutzung von Biomasse kann und sollte aufgrund der Konkurrenz zur Ernährung diesen Engpass nicht schließen
- eine generelle Effizienzsteigerung ist unumgänglich, genügt allein jedoch nicht.

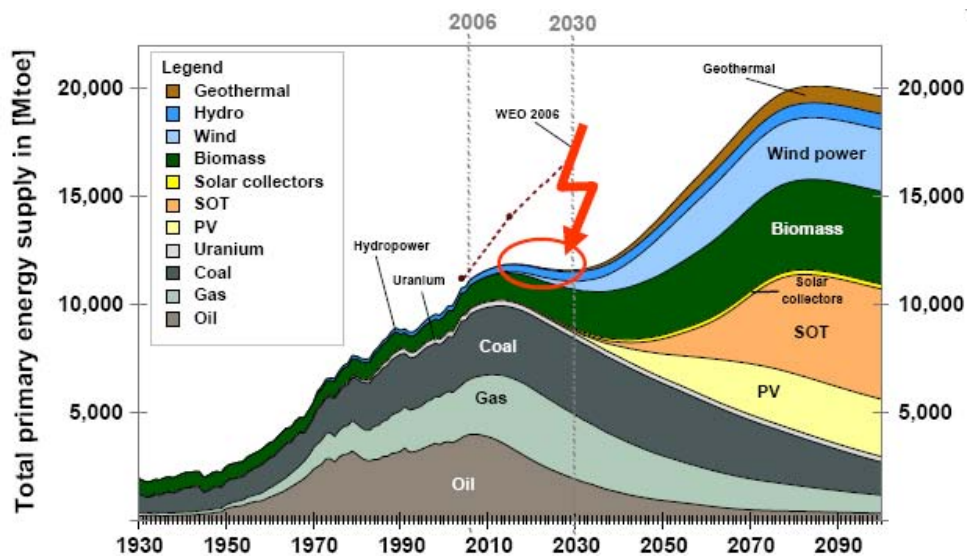


Abbildung 2: prognostizierte Entwicklung der Weltenergiesituation – konventionelle und erneuerbare Energien [3]

Weltweit sind Wissenschaftler, Ingenieure und die Politik gefragt, ein Gesamtkonzept zu entwickeln, das Versorgungssicherheit, tragbare Energiekosten sowie wirksamen Klimaschutz in effizienter Weise miteinander verknüpft und eine Richtung für die anstehenden Investitionen in die weltweite Energieversorgung vorgibt.

2 Wasserstoff als flexibler Energiespeicher

Wie sich diese Ziele am besten erreichen beziehungsweise vereinbaren lassen, ist heftig umstritten. Trotz der mitunter sehr kontrovers geführten Diskussion steht wohl eine Kernaussage fest: Keine der bekannten bzw. vorhandenen Techniken allein reicht aus, um den weltweit steigenden Energiebedarf sicherzustellen. Diese Aufgabe ist nur mit einem sinnvollen Energiemix und der Weiterentwicklung der vorhandenen Techniken bzw. der Entwicklung von neuen Technologien zu bewältigen.

Vor diesem Hintergrund kommt dem Wasserstoff als universell einsetzbarem Speichermedium für elektrische Energie aus „Überstrom“-Kapazitäten eine ganz besondere Bedeutung zu. Unter ökologischen Aspekten ist der Einsatz von Wasserstoff besonders dann sinnvoll, wenn regenerative Energiequellen wie Wasser, Wind oder Sonne zur Produktion genutzt werden. Zur Umwandlung des Wasserstoffs in elektrische und thermische Energie steht für zahlreiche Anwendungen eine hochentwickelte Brennstoffzellentechnologie zur Verfügung, die von vielen Anbietern für die verschiedensten Einsatzzwecke entwickelt wurde und auch zukünftig weiter optimiert wird.

3 *icefuel*® als innovative Infrastruktur

Die bisherige Wasserstoffinfrastruktur ist nicht geeignet, um den Einsatz in der Fläche voranzutreiben. Sie konzentriert sich in erster Linie darauf, Wasserstoff unter Druck und bei Raumtemperatur zu lagern und mit speziellen Tankfahrzeugen beispielsweise in Form von Flaschenbündeln zu transportieren. Aufgrund der hohen Energiedichte bietet der Einsatz von flüssig-tiefkaltem Wasserstoff (LH_2) trotz des zusätzlichen Aufwands für die Verflüssigung und des Aufbaus von speziellen, für diese Temperatur geeigneten Verteilsystemen eine vielversprechende Alternative. Das *icefuel*®-Projekt soll zeigen, dass ein solches Versorgungssystem auf dem erforderlichen Sicherheitsniveau praktisch realisiert werden und zudem auch wirtschaftlich sein kann.

An zentraler Stelle im *icefuel*®-Versorgungssystem (siehe Abbildung 3) befindet sich ein stationärer Kryobehälter, in dem der zuvor verflüssigte Wasserstoff vorgehalten wird. Von diesem lokalen Speicher wird der Wasserstoff zu den Verbrauchern geleitet, die über abzweigende Versorgungsleitungen an die Hauptleitungen angeschlossen sind.

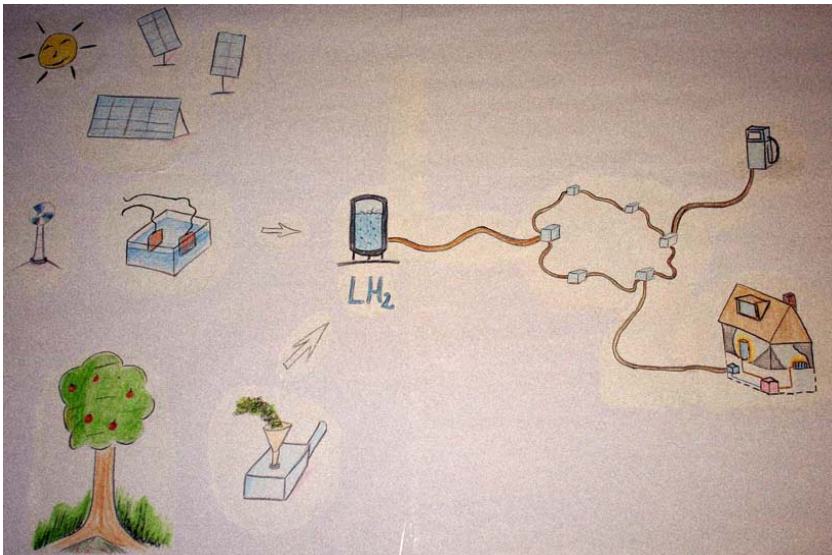


Abbildung 3: Modellschema *icefuel*®

Damit dieses System funktioniert, ist ein spezielles Kabel mit hoher Isolationswirkung nötig. Bei der Offshore-Technologie haben sich Multifunktionskabel zum parallelen Transport von Medien, Daten und Strom bereits bewährt. Für den Einsatz im *icefuel*®-Projekt wird ein solches Kabel zusätzlich mit einer neuartigen Wärmeisolation in mehreren Schichten ausgerüstet. Das Kabel kann aufgrund seiner Flexibilität von Kabeltrommeln verlegt werden. Die Isolationswirkung des Kabels hat direkte Auswirkungen auf die Energieeffizienz des gesamten Versorgungssystems und bildet den Kern der aktuellen Entwicklungstätigkeiten.

Weitere Untersuchungen im *icefuel*®-Projekt befassen sich damit, die Multifunktionalität des Kabels für Exergierückgewinnungen zu nutzen, beispielsweise durch Koppelung

verschiedener tiefkalter Medienströme. Ziel ist es, einen Teil der für die Verflüssigung aufgebrauchten Energie wieder nutzbar zu machen. Dabei helfen kleine Volumenströme mit hohen Energiedichten, die eine Kopplung mit neuartigen Mikrosystemtechniken ermöglichen. Im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekts werden zurzeit die technischen Details des *icefuel*[®]-Kabels festgelegt und in einer ersten Versuchsanlage (Miniplant) erprobt. Der aktuelle Zeitplan sieht erste Ergebnisse für den Sommer 2008 vor. Anschließend an das BMBF-Projekt ist eine Felderprobung der nächsten Generation des *icefuel*[®]-Systems in Deutschland geplant. Eine zukünftige technische Realisierung soll weltweit den Neuaufbau von Energieversorgungsstrukturen, bspw. in China, vereinfachen, hat aber auch das Potenzial, bestehende marode oder überlastete Infrastruktursysteme schrittweise flexibel zu ersetzen bzw. zu ergänzen.

4 Sicherheitsaspekte – Regelwerke

Aufgrund seines hohen Innovationsgrades stellt das *icefuel*[®]-Projekt besondere Anforderungen an die sicherheitstechnische Bewertung des gesamten Konzepts und der geplanten Pilotanlage (Feld demonstration). Dabei geht es darum, das technische Risiko auf ein akzeptables Niveau zu reduzieren. In diesem Zusammenhang sind beispielsweise folgende Fragen zu klären:

- Wie wird der Austritt von Wasserstoff detektiert?
- Wie sind die Ausbreitungsweisen des austretenden Mediums?
- Wie kann eine wirksame Maßnahme die Bildung eines gefährlichen Zustands verhindern?
- Welche Werkstoffe und Prüfverfahren sind bei der Herstellung, Verlegung und einer späteren Wartung zu verwenden bzw. zu berücksichtigen?

Da innovative Projekte dieser Art in den vorhandenen Regelwerken nicht ausreichend berücksichtigt werden, war im ersten Schritt der sicherheitstechnischen Bewertung und des Zulassungsverfahrens für die Miniplant die Identifizierung der anwendbaren Gesetze, Verordnungen und Technischen Regelwerke erforderlich. Bei diesem Prozess profitiert TÜV SÜD Industrie Service als zuständiger Projektpartner von den jahrzehntelangen Erfahrungen und dem regulatorischen Wissen im Bereich von Wasserstoff- und Brennstoffzellenprojekten sowie im Bereich von Rohrfernleitungen.

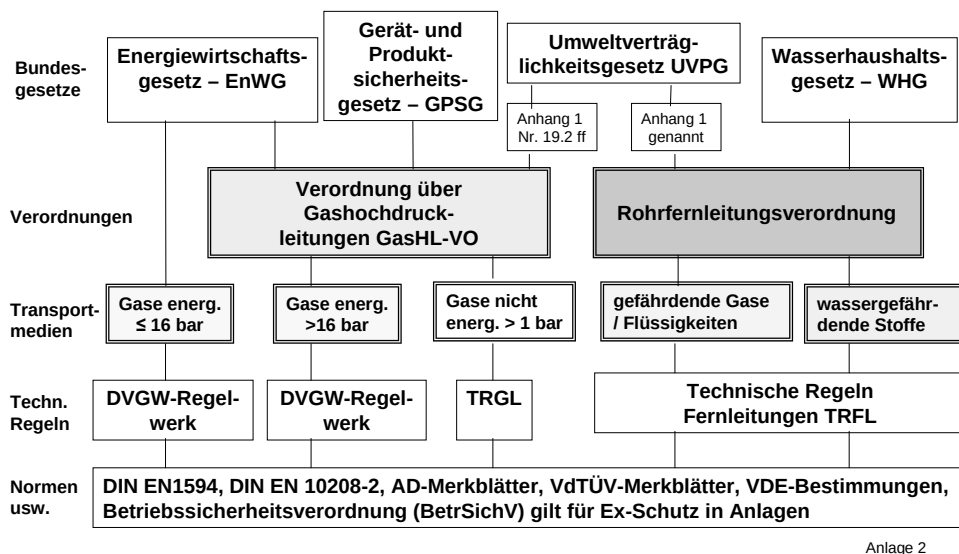


Abbildung 4: Auszug aus Vorschriften für Leitungen, die unter Druck Gas fortleiten

Für die zukünftige Planung, die Errichtung und den Betrieb eines vollständigen *icefuel*[®]-Systems, muss im Vorfeld eine Festlegung über die technischen und rechtlichen Rahmenbedingungen stehen, damit bei der späteren Inbetriebnahme keine Verzögerungen aufgrund von formalen oder technischen Änderungen auftreten. Vergleichbar einem Ausschlussverfahren wurden schrittweise das Energiewirtschaftsgesetz (EnWG), das Umweltverträglichkeitsprüfungsgesetz (UVP) und das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) als nicht zutreffend herausgearbeitet.

Dazu wurde eine beispielhafte Felddemonstrationsanlage – zunächst auf dem Papier – errichtet. Es handelt sich dabei um ein vollständiges *icefuel*[®] System, dass als dezentrale Energieversorgung auf Basis von flüssig-tiefkaltem Wasserstoff, überschüssigen Strom in Form von LH₂ (liquid hydrogen) speichert und über ein Kabelsystem von ca. 5 km Länge an Verbraucher – Haushalte mit Brennstoffzelle oder Industriebetriebe – abgibt.

In der aktuellen Fassung des Energiewirtschaftsgesetzes (EnWG) wird Wasserstoff als Energie bzw. Speicher nicht berücksichtigt. Das UVP besagt: „Die Umweltverträglichkeitsprüfung ist ein unselbständiger Teil verwaltungsbehördlicher Verfahren, die der Entscheidung über die Zulässigkeit von Vorhaben dienen“ [4]. In der Anlage 1 zum UVP werden die "UVP-pflichtigen Vorhaben" aufgelistet. Das *icefuel*[®] System stimmt nicht mit anderen dort genannten Anlagen überein und unterliegt daher nicht dem UVP. Das WHG ist auf alle wassergefährdende Stoffe anzuwenden. Wasserstoff ist nicht als wassergefährdend eingestuft.

Als formeller Rahmen für die sicherheitstechnische Bewertung ist u.a. das Geräte- und Produktsicherheitsgesetz (GPSG) anzuwenden. Das GPSG stellt mit einem Umweg über die Rohrfernleitungsverordnung eine Verbindung zu dem aktuell modernsten Regelwerk für die Auslegung, Errichtung und den sicheren Betrieb von vergleichbaren Leitungen und

Leitungssystemen her: TRFL - Technische Regel für Rohrfernleitungen. Darin werden alle sicherheitsrelevanten Anforderungen an ein *icefuel*[®] System festgelegt. Wichtige Eckpunkte eines Expertengutachtens sind demnach:

- Anforderungen an die Leitungsführung sowie an Bau und Verlegung
- Vorgaben für Planung und Berechnung
- Anforderungen an Rohre und Rohrleitungsteile
- Korrosionsschutzmaßnahmen
- Festlegungen über Prüfungen während der Verlegung
- Ausrüstung
- Betrieb und Überwachung

Da nicht nur auf technischer Ebene, sondern auch auf rechtlicher Ebene für eine erste *icefuel*[®]-Pilotanlage neue Wege beschritten werden, wurde die Vorgehensweise im Vorfeld dem Bayerischen Ministerium für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie vorgestellt. Die Vertreter des Ministeriums haben signalisiert, dass dieses Vorgehen ein möglicher Zulassungsweg für eine geplante Pilotanlage sein kann.

Bei der Entwicklung von Fahrzeugen, die mit Wasserstoffantrieb ausgerüstet sind, wurde frühzeitig ein elementares Entwicklungsziel in das Lastenheft der Entwickler aufgenommen: Das Sicherheitsniveau der Wasserstofffahrzeuge muss dem Niveau von Fahrzeugen mit konventionellen Benzin- oder Dieselmotoren mindestens entsprechen. Ein wesentliches Ziel des Partners TÜV SÜD Industrie Service im Verbundprojekt *icefuel*[®] besteht darin, auch für dieses innovative und vielversprechende System ein hohes Sicherheitsniveau zu erreichen. Dazu orientiert sich TÜV SÜD bei seiner sicherheitstechnischen Bewertung am modernsten Regelwerk.

5 Fazit

„Peak Oil“ erfordert eine geeignete Kombination aus Erneuerbaren Energien und Wasserstoff für eine zukünftige Energietechnologie mit tragbaren Energiekosten und einem wirksamen Klimaschutz. Das Projekt *icefuel*[®] hat zum Ziel, Erneuerbare Energien dezentral zu speichern und effizient zu verteilen. Technisch ist die Verteilung von Wasserstoff in tiefkalt verflüssigtem Zustand sicherheitstechnisch beherrschbar. Die technische Realisierbarkeit wird derzeit in einer Miniplant-Anlage erprobt. Das nationale Regelwerk ist für ein Wasserstoff-Versorgungsnetz zurzeit nicht vorbereitet, dies ist jedoch nicht als Nachteil zu bewerten.

6 Literaturangaben

- [1] Otfried Nassauer: Vortrag bei der 12. Internationalen Fachtagung „Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe“ der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, September 2006
- [2] Dr. Werner Zittel, Jörg Schindler: Ludwig-Bölkow-Systemtechnik GmbH, Report to the Energy Watch Group, October 2007, EWG-Series No 3/2007

- [3] Jörg Schindler, Patrick Schmidt, Martin Zerta, Werner Zittel: Alternative World Energy Outlook (AWEO), Woher kommt der Wasserstoff? Eine Analyse der globalen Energiesituation, Mai 2007
- [4] Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung in der Fassung der Bekanntmachung vom 25. Juni 2005 (BGBl. I S. 1757, 2797), zuletzt geändert durch Artikel 2 des Gesetzes vom 21. Dezember 2006 (BGBl. I S. 3316)

Planung einer „größtechnischen“ Anlage zur photobiologischen Wasserstofferzeugung aus Mikroalgen

Clemens A. Trudewind, Hermann-Josef Wagner

Ruhr-Universität Bochum, Bochum

Kurzfassung

Eine Möglichkeit, Wasserstoff (H_2) auf regenerativem Weg herzustellen, bietet das Verfahren der photobiologischen Wasserstofferzeugung, bei dem aus Sonnenlicht unter Nutzung des photosynthetischen Apparates der Mikroalgen Wasserstoff hergestellt wird. Die photobiologische H_2 -Erzeugung befindet sich mit einem sehr niedrigen Entwicklungsstand noch in der Grundlagenforschung, weist aber wegen seiner Umweltfreundlichkeit und Nachhaltigkeit so hohes Potenzial auf, um in einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft Bedeutung zu erlangen.

Um das Potenzial zukünftig großtechnisch nutzen zu können, sind bereits heute Forschungs- und Entwicklungsarbeiten notwendig. Zwar existieren bereits kleine Anlagen und Photobioreaktoren im Labormaßstab, diese sind jedoch nicht für industrielle Anwendungen vorgesehen und lassen sich auch nicht ohne weiteres skalieren. Grund hierfür sind zumeist die Mikroorganismen selbst, die bestimmte Anforderungen an das System stellen. Weiterhin ist bei der Skalierung darauf zu achten, dass das Verfahren Kosten- und Energieeffizienz bleibt, um in einer Wasserstoffwirtschaft mit anderen H_2 -Erzeugungsverfahren konkurrenzfähig zu sein.

In der Arbeit wird eine großtechnische Anlage präsentiert, die unter den Restriktionen des Mikroalgenstamms *Chlamydomonas reinhardtii* ausgelegt ist und gibt energetische und kostenspezifische Größen wieder. Darüber hinaus wird die Entwicklung der photobiologischen H_2 -Erzeugung innerhalb der Wasserstoffwirtschaft durch Parametervariationen dargestellt.

1 Problematik

Fast alle Visionen einer klimafreundlichen und nachhaltigen Energieversorgung durch Wasserstoff (H_2), wie sie beispielsweise auch die High Level Group (HLG) für das Jahr 2050 beschrieb, basieren auf der Nutzung regenerativer Energien. Neben den auch in Europa diskutierten H_2 -Erzeugungsverfahren mit CO_2 -Abtrennung (CCS) als kostengünstige und CO_2 -freie Verfahren wird in den USA auch die H_2 -Herstellung durch Kernenergie diskutiert. In Deutschland ist jedoch der Kernenergieausstieg beschlossen, weswegen dieser Erzeugungspfad hier nicht weiter diskutiert wird.

Die heutige Wasserstofferzeugung basiert jedoch derzeit vorwiegend auf fossilen Energieträgern. So werden in der deutschen Industrie jährlich um die 20 Mrd. $Nm^3 H_2$ produziert und genutzt. Dabei basiert die H_2 -Produktion zu 45 % auf Rohöl, 33 % auf Erdgas, zu 15 % auf Kohle und nur zu 7 % auf unterschiedlichen Elektrolyseverfahren. Der größte Anteil dieses Wasserstoffs verbleibt jedoch in den Prozessen selbst, in denen der Wasserstoff entsteht [1].

Für die Entwicklung einer klimafreundlichen und zugleich kostengünstigen H_2 -Wirtschaft ist es sinnvoll, auf der bereits heute existierenden Infrastruktur eine gesicherte H_2 -Nachfrage im

Energiemarkt zu schaffen und die Voraussetzungen für weitere Entwicklungen der regenerativen H₂-Erzeugungsverfahren zu legen. Dies bedeutet zugleich, bereits heute mit der Entwicklung regenerativer H₂-Erzeugungsverfahren zu beginnen.

Eine solche Entwicklung stellt die photobiologische Wasserstofferzeugung auf Basis der Biophotolyse dar, ein Verfahren, welche H₂ direkt aus Sonnenlicht herstellen kann und somit ein interessantes Potenzial der CO₂-freien, regenerativen H₂-Erzeugung darstellt. Bei diesem Verfahren spalten Mikroalgen oder Cyanobakterien (Mikroorganismen) Wasser mit Hilfe von absorbierter Lichtenergie in Wasserstoff und Sauerstoff. Auch wenn diese Technik noch in der frühen Phase der Entwicklung steckt, werden bereits wirtschaftliche Aspekte und die Integration dieser Technik in das Energiesysteme untersucht, um Optimierungsmöglichkeiten frühzeitig zu erkennen und zu benennen.

Zur wirtschaftlichen Einschätzung des Verfahrens stellt sich die Frage nach den H₂-Gestehungskosten einer großtechnischen Produktionsanlage. Für die Komponenten der Anlage, die Stand der Technik sind, sich im Markt befinden oder zumindest marktnah sind, können die Kosten recht gut abgeschätzt werden. Die Kosten für Photobioreaktoren hingegen lassen sich aufgrund des derzeitigen Entwicklungsstandes noch nicht genau beziffern. Daher wird oft die Frage gestellt, welche Investitions- und Betriebskosten für diese anlegbar sind. Zur Beantwortung der Frage wird im Folgenden zunächst eine solche Anlage dimensioniert, um anschließend anhand eines Kostenvergleichs mit anderen Wasserstofferzeugungsverfahren diese Kosten abzuschätzen. Zuvor soll jedoch ein kurzer Überblick über die biologischen Prozesse zum besseren Verständnis gegeben werden.

2 Konkurrierende H₂-Erzeugungsverfahren und ihre H₂-Erzeugungskosten

Die einzelnen H₂-Erzeugungsverfahren stehen in einer Konkurrenzsituation. Aus diesem Grund spielen bereits im frühen Stadium der Entwicklung ökonomische Betrachtungen der H₂-Produktion eine entscheidende Rolle, machen sie doch auf Kosten treibende Parameter aufmerksam und ermöglichen so die Optimierung der Verfahren. Aus diesem Grund sollen hier die Wasserstoffgestehungskosten weiterer H₂-Erzeugungsverfahren betrachtet werden.

Die derzeit kostengünstigste Produktion von H₂ mit Gestehungskosten von 0,07-0,10 €/Nm³ H₂ für großtechnischen Anlagen und 17-24 €/Nm³ für kleine Anlagen beruht auf der Reformierung von Kohlenwasserstoffen wie Erdgas. Es ist das Verfahren, welches technisch am weitesten entwickelt ist. Die Kohlenwasserstoffe werden bei der Reformierung unter Zuführung von Wasserdampf zu H₂ und CO₂ umgesetzt. Die damit verbundenen klimawirksamen CO₂-Emissionen stellen den wesentlichen Nachteil dieses Verfahrens dar [6].

Aus diesem Grund ist zusätzlich die H₂-Produktion in zukünftigen Kohlekraftwerken mit integrierter Vergasung (IGCC-Kraftwerke) in den Vordergrund der Diskussion gerückt. Durch die Abtrennung und Speicherung von CO₂ (CCS) wäre diese Wasserstofferzeugung, was die Emissionen anbelangt, CO₂ arm. Die für das Jahr 2020 erwarteten H₂-Gestehungskosten für ein IGCC-Kraftwerk mit CCS liegen bei 0,11-0,16 €/Nm³ H₂ [7].

Die regenerativen und damit ebenfalls CO₂-armen H₂-Erzeugungsverfahren soll nach den Erwartungen der European Hydrogen & Fuel Cell Technology Strategie ab dem Jahr 2020 verfügbar sein. Hier liegt das Augenmerk auf der Elektrolyse mittels Windstrom und der

Konversion von Biomasse. Die H_2 -Erzeugungskosten der Niedertemperatur-(NT)-Elektrolyse mittels Windstrom liegt bei 0,25-0,54 €/Nm³ H_2 , die der Biomassevergasung nach dem Battelle/FERCO-Verfahren bei 0,09-0,24 €/Nm³ H_2 . Abbildung 1 fasst die H_2 -Erzeugungskosten zusammen [6].

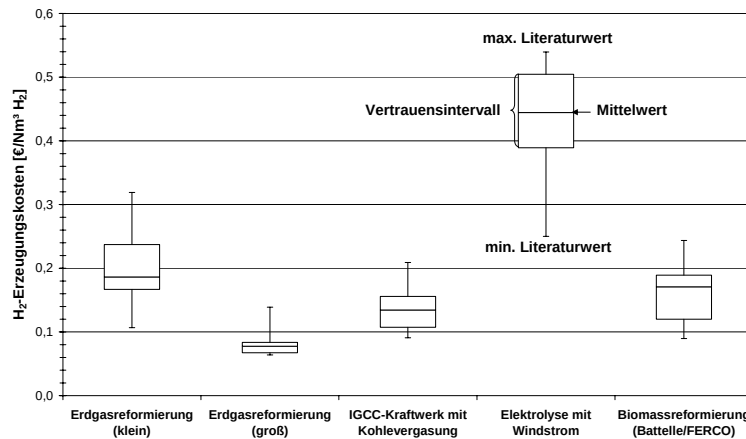


Abbildung 1: Wasserstoffgestehungskosten unterschiedlicher Erzeugungsverfahren

3 Die photobiologische H_2 -Erzeugung

3.1 Biologische Grundlagen und aktuelle Forschungsarbeiten

Grundlage der photobiologischen H_2 -Erzeugung durch Mikroorganismen wie Mikroalgen und Cyanobakterien, bildet der photosynthetische Prozess. Am Beispiel der Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* (*C. reinhardtii*) soll dieser Prozess kurz erläutert werden (vgl. Abbildung 2). Licht wird in der Grünalge *C. reinhardtii* durch zwei Photosysteme absorbiert. Das eine Photosystem wird PSII, das andere PSI genannt. Am PSII wird Wasser gespalten. Die dabei freiwerdenden Elektronen werden auf Plastochinon (PQ), einem Elektronenakzeptor, übertragen. Anschließend werden die Elektronen des Plastochinon vom Cytochrom-*b₆f*-Komplex katalysiert und zum Plastocyanin (PC) weitergeleitet. Das Plastocyanin übergibt die Elektronen an das PSI. Schließlich werden die Elektronen an Ferredoxin (Fd), ein Elektronendonator für Flavoproteine (Fp), weitergegeben. Diese Elektronen werden anschließend zur CO_2 -Fixierung durch die Synthese von Kohlenhydraten verwendet. Unter Schwefelmangel ändert sich die Zellatmung der Grünalge *C. reinhardtii* von einer Sauerstoffproduktion und CO_2 -Fixierung zur H_2 -Produktion. In diesem Fall werden die Elektronen vom Ferredoxin (Fd) auf spezielle Enzyme, den so genannten Hydrogenasen (H_2 ase) übertragen, welche in der Lage sind, Wasserstoff mit einer hohen spezifischen Aktivität zu katalysieren [2]. Jedoch wird die Aktivität der Hydrogenasen durch Sauerstoff stark gehemmt. Unter Schwefelmangel verringert sich die photosynthetische Aktivität des PSII der Algen, während die Zellatmung konstant bleibt (Pflanzen atmen auch Sauerstoff). Die Sauerstoffproduktion sinkt unter das Niveau der Zellatmung. In einem abgeschlossenen System führt dies schließlich zu anaero-

ben Bedingungen und der Basis der H_2 -Produktion. Unter optimalen Prozessbedingungen werden derzeit im Labor Produktionsraten von 2 ml H_2 pro Liter Algenkultur und Stunde erreicht.

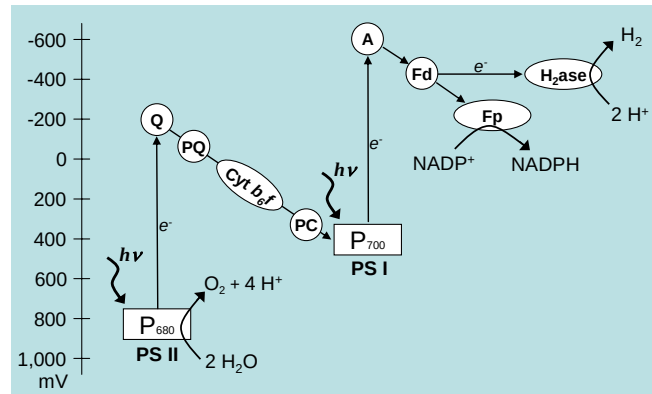


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Elektronentransports in den Chloroplasten

Der Nachteil der photobiologischen H_2 -Erzeugung ist die derzeit geringe H_2 -Produktionsrate und die damit verbundene Umwandlungseffizienz von Licht zu Wasserstoff. Ursache hierfür ist die im natürlichen Prozess verringerte Protonenbildung durch die Abnahme der PSII-Aktivität sowie der Abbau der im Wachstumsprozess aufgebauten Biomasse und der damit verbundenen Freisetzung von Wasserstoffionen und Elektronen, welche erneut in die Elektronentransportkette eingespeist werden.

Zur Optimierung der photobiologischen H_2 -Erzeugung beschäftigen sich daher aktuelle Forschungen mit der effektiven Kopplung von PSII und dem Wasserstoff reduzierendem Enzym, welche in den Organismen während der Evolution nicht optimiert wurden. Ansatzpunkt hierzu bieten verschiedene Mikroorganismen, welche zum Teil unterschiedliche Komponenten enthalten, die grundsätzlich die gleichen Aufgaben zur Wasserstoffproduktion übernehmen, jedoch unterschiedliche Aktivitätspotenziale aufweisen. Können die effektivsten Komponenten zur Kopplung herausgefiltert werden, so können diese zum Design und der Optimierung eines sich selbst replizierenden Organismus zur Wasserstoffproduktion genutzt werden [3].

Die damit verbundene Steigerung der Umwandlungseffizienz und H_2 -Produktion ist auch vor dem Hintergrund der Skalierung von Photobioreaktoren, welche zur Etablierung anaerober Bedingungen notwendig sind, entscheidend, werden doch durch erhöhte Produktionsraten die für die Erzeugung einer bestimmten H_2 -Menge notwendigen Reaktorvolumina und damit die Investitionskosten reduziert. Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen, dass die H_2 -Produktionsrate um den Faktor 100 gegenüber der heutigen Produktionsrate gesteigert werden könnte, sollte eine Kopplung der effizientesten Komponenten gelingen. Das theoretische Potenzial wird auf einen maximalen Faktor von 400 gegenüber der heutigen Produktionsrate geschätzt [4].

3.2 Wasserstoffproduktion im Labor

Da das Verfahren der photobiologischen H_2 -Erzeugung noch in der Entwicklung steckt, fokussieren sich derzeitige Arbeiten auf die Entwicklung von kleinen Flachbettreaktoren, welche mittels Luft durchmischt werden (vgl. Abbildung 3). Solche Bioreaktoren werden von der Arbeitsgruppe „Photobiotechnologie“ der Ruhr-Universität Bochum betrieben und sind die ersten ihrer Art. Sie stellen daher Prototypen dar, welche für den Laborgebrauch konstruiert wurden und noch nicht für eine großtechnische Anlage optimiert sind.

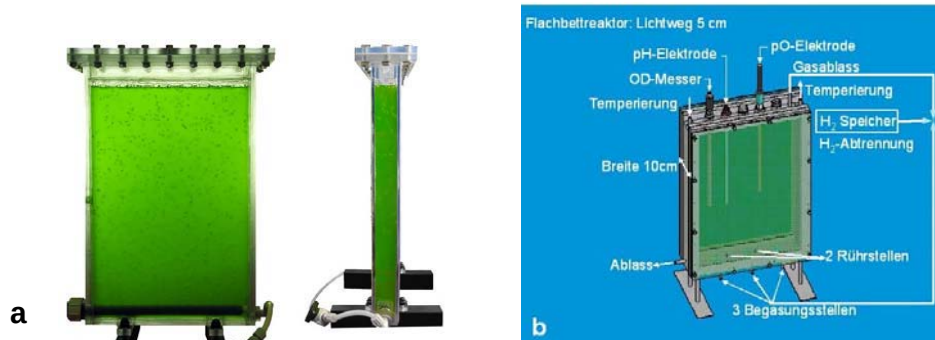


Abbildung 3: a) Prototyp eines Flachbettreaktors aus Plexiglas [AG Rögner] und b) Verfahren zur Wasserstoffherzeugung im Laborbetrieb [AG Happe]

Die Aufstellung erfolgt aufrecht, um die Beleuchtung von zwei Seiten zu ermöglichen. Damit wird der Lichteinfall maximiert und die Stellfläche minimiert. Diese Aufstellung erlaubt es, dass bei einem 10 cm tiefen Reaktor der Lichtweg durch die Algensuspension auf 5 cm begrenzt bleibt.

Die Peripherie besteht aus einer Kühl-/Heizvorrichtung zur Temperierung des Bioreaktors, einer Pumpe zur Durchmischung der Algensuspension mit einem Gasgemisch (Luft- CO_2) und einer Systemkontrolleinheit. Des Weiteren gehört im Laborbetrieb eine Lichtbank, die den Bioreaktor kontinuierlich mit einer konstanten Intensität beleuchtet, zur Peripherie dazu. Die Lichtbank wurde installiert, um reproduzierbare Testbedingungen im Laborbetrieb zu schaffen und eine konstante Wasserstoffproduktion rund um die Uhr erzielen zu können.

Auf lange Sicht gesehen ist beabsichtigt, einen Bioreaktor unter natürlichen Bedingungen zu installieren und direktes Sonnenlicht in den Prozess zu integrieren. Die H_2 -Produktion wird dann durch die Tageszeit bestimmt. In den weiteren Berechnungen wird daher von einer 12-stündigen Tagesproduktion ausgegangen. Die H_2 -Produktionsrate bleibt ungefähr vier Tage stabil bevor der H_2 -Ertrag signifikant abnimmt. Soll ein stetiger H_2 -Ausstoß auf einem hohen Niveau erzielt werden, müssen die Algen alle vier Tage ausgetauscht oder alternativ durch die erneute Zugabe von Schwefel regeneriert und in eine Wachstumsphase überführt werden, bevor sie anschließend erneut zur H_2 -Produktion genutzt werden können. Dieses Recycling kann bis zu viermal wiederholt werden, bevor die Algen endgültig entsorgt werden müssen. Für die Zukunft wird erwartet, dass die Intervalle, in denen die Algen H_2 produzieren, erweitert werden können [4], [5].

3.3 Betrachtung einer großen H₂-Erzeugungsanlage

3.3.1 Beschreibung einer großen H₂-Erzeugungsanlage

Wird nun auf der Basis dieses Laborkonzeptes eine H₂-Erzeugungsanlage im Technikumsmaßstab mit einem Fassungsvermögen von 600 Nm³ Algensuspension ausgelegt, so erfordert diese Anlage Komponenten, die im Labormaßstab wegen ihrer geringen Anlagengröße nicht relevant sind. Abbildung 4 zeigt die Komponenten einer solchen Anlage, die im Weiteren näher betrachtet werden sollen.

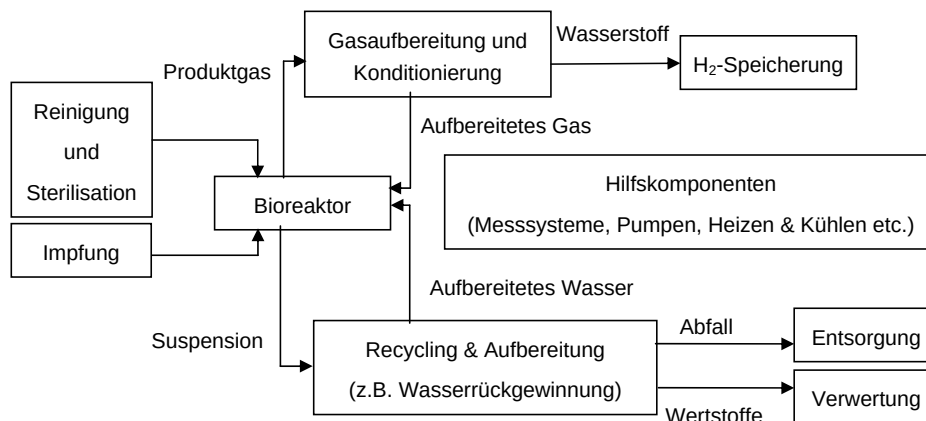


Abbildung 4: Anlagenkonzept und Anlagenkomponenten zur photobiologischen Wasserstoffherzeugung mittels Mikroorganismen

Herzstück der Anlage bilden die Photobioreaktoren. Die Bioreaktoren, welche hier für die Anlage betrachtet werden, orientieren sich an den Flachbettreaktoren, die derzeit in den Laboren der Arbeitsgruppen Happe und Rögner untersucht werden. Dabei wird angenommen, dass die Reaktoren aufgrund der spezifischen Anforderungen der Algen nicht in der Tiefe, dafür aber in der Höhe und Breite skaliert werden können, so dass Reaktoren mit einer Höhe von 2 Metern, einer Breite von 1 Meter und einer Tiefe von 0,1 Meter aufgestellt werden können, die dann ein Fassungsvermögen von 200 Liter Algensuspension aufweisen. Für eine Anlage, die 600 Nm³ Algensuspension fassen soll, sind demnach 3000 Reaktoren notwendig, die jedoch für eine gemeinsame Nutzung der Anlagenperipherie miteinander verschaltet werden können.

Nach der Beimpfung der Bioreaktoren mit der Algensuspension und der Zuführung von Luft, wird letztere unter gelegentlicher Zugabe von CO₂ im Kreis gepumpt, um die Algensuspension zu durchmischen. Hierzu sind Volumenströme von 2,8 bis 4,2 Liter Luft pro Minute und je Liter Algensuspension notwendig. Daraus folgt, dass ein Volumenstrom von ca. 50 Nm³/h notwendig ist.

Zu diesem Volumenstrom addiert sich die Menge des Wasserstoffs, der während der Produktionsphase erzeugt wird. In dieser Arbeit sollen zwei Produktionsraten näher

betrachtet werden. Zum einen wird die **aktuelle Produktionsrate** mit ca. 2 ml H₂ pro Liter Algenkultur und Stunde betrachtet, zum anderen eine Produktionsrate, die durch eine effiziente Kopplung der in den Mikroorganismen vorhandenen Komponenten **zukünftig** auf einen Wert von 200 ml H₂ pro Liter Algenkultur und Stunde angehoben wird.

Der während der Produktionsphase entstehende Wasserstoff wird in einer Gasaufbereitungsanlage mittels einer Druckwechseladsorptionsanlage (Pressure-Swing-Adsorption, PSA) von den übrigen Bestandteilen des Produktgases getrennt, anschließend verdichtet und einem Speicher zugeführt. Das aufbereitete Produktgas wird dem Bioreaktor erneut zur Durchmischung zugeführt.

Die Dimensionierung der PSA-, Verdichter- und Speichereinheit ist hier maßgeblich von der Wasserstoffproduktionsrate abhängig. An dieser Stelle sei daher darauf hingewiesen, dass die Investitions- und Betriebskosten der PSA-, Verdichter- und Speichereinheit von Skalierungseffekten abhängig sind, welche im Abschnitt 3.3.2 näher betrachtet werden sollen.

Die Algensuspension wird nach der H₂-Produktionsphase aufbereitet. Hierzu wird die Algenbiomasse vom Wasser in einer Separatoreinheit getrennt. Das Wasser kann dem Reaktor für die nächste Produktionsphase zugeführt werden, während die Algenbiomasse zur Verwertung von Wertstoffen verwendet oder aber als Abfall entsorgt werden kann.

Während der Wasserrückgewinnung können die Reaktoren gereinigt und sterilisiert werden. In technischen Anlagen kommen im Gegensatz zu Autoklaven im Laborbetrieb so genannte Cleaning & Sterilisation in Place Verfahren zum Einsatz. Denkbar ist dabei die Dampfsterilisation ebenso wie eine chemische Sterilisation der Photobioreaktoren. Derzeit werden chemische Sterilisationsmittel in Kombination mit den Reaktormaterialien am Lehrstuhl für Photobiotechnologie der Ruhr-Universität Bochum getestet. Ziel ist es, billige Reaktormaterialien, welche oftmals nicht den Temperaturen der Dampfsterilisation standhalten, einsetzen zu können. Jedoch können chemische Sterilisationsmittel die Reaktormaterialien angreifen und auflösen, so dass hier ein Kompromiss zwischen den Kosten für die eingesetzten Material und dem verwendeten Sterilisationsmittel gefunden werden muss. Das hier betrachtete Verfahren basiert auf der chemischen Sterilisation.

Die Möglichkeiten der Verwertung sind aufgrund der Eigenschaften der Algen begrenzt. Die Hauptinhaltsstoffe von (Mikro-)Algen sind neben Polysacchariden, mehrfach ungesättigten Fettsäuren und Farbstoffe (u. a. Chlorophyll, Betacarotin) vor allem Vitamine, Mineralstoffe und Proteine. Diese Stoffe können generell als Rohstoffe in der chemischen und pharmazeutischen Industrie Verwendung finden. Auch die energetische Nutzung der Biomasse stellt eine Möglichkeit der Verwertung dar. Hier sollten zukünftig die sich in der Entwicklung befindenden überkritischen Vergasungsprozesse und die anaerobe Photofermentation betrachtet werden. Die Verwertung der Algenbiomasse wird im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht weiter betrachtet, könnte aber für eine zukünftige industrielle Anwendung einen finanziellen Mehrertrag erbringen und Kosten der Entsorgung reduzieren.

3.3.2 H₂-Erzeugungskosten mit heutigen Produktionsraten

Zur Bestimmung der H₂-Erzeugungskosten der photobiologischen H₂-Produktionsanlage wurden Investitions- und Betriebskosten der einzelnen Komponenten zusammengetragen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass sich die Kosten für die PSA-, Verdichter- und Speicherungseinheit von der H₂-Erzeugungsrate der Algen abhängt und Skalierungseffekte berücksichtigt werden müssen. Die Investitions- und Betriebskosten für die Separatoreinheit sowie für die Reinigungs- und Sterilisationsanlage bleiben wegen der gleich bleibenden Suspensionskapazität von 600 Nm³ konstant.

Die Investitionskosten für die Separatoreinheit betragen 200.000 €. Die Betriebskosten, die durch den 23-maligen Austausch der Algensuspension pro Jahr entstehen, setzen sich aus den Energiekosten für Strom und Wartungs- und Instandhaltungskosten zusammen und betragen 10.600 €/a. Für die Reinigung und Sterilisation der photobiologischen H₂-Erzeugungsanlage werden Betriebskosten von 48.400 €/a veranschlagt, welche vorwiegend durch die Aufwendungen für das chemische Sterilisationsmittel bestimmt sind. Die Investitionskosten einer solchen Anlage betragen ebenfalls 200.000 €.

Für die Dimensionierungen der weiteren in der Anlage enthaltenen Komponenten wird die aktuelle Produktionsrate von ca. 2 ml H₂ pro Liter Algenkultur und Stunde berücksichtigt. In diesem Fall berechnen sich die Investitionskosten für die PSA auf 98.500 € und Betriebskosten von 98,5 €/a. An dieser Stelle wird darüber hinaus berücksichtigt, dass aufgrund der PSA-Anlage nicht der ganze H₂ aus dem Produktgas entnommen werden kann, so dass hier H₂-Verluste von gut 10 % auftreten.

Der Wasserstoff, der dem Verdichter zugeführt werden kann, bestimmt schließlich die Investitionskosten für den H₂-Verdichter und wurde mit 46.000 € berechnet. Die Betriebskosten stellen Energiekosten dar, die sich durch die Verdichtung des Wasserstoffs auf 300 bar ergeben und betragen aufgrund des geringen jährlichen H₂-Ertrags von 3.670 Nm³ ca. 160 €/a. Der sich an die Verdichtung anschließende Druckwasserstoffspeicher wird so ausgelegt, dass eine kontinuierliche Befüllung des Speichers ohne H₂-Entnahme über 7 Tage vorgenommen werden kann. Aus diesem Grund wird ein H₂-Speicher mit einer Kapazität von 100 Nm³ H₂ installiert, dessen Investitionskosten bei 5.040 € liegt. Betriebskosten von 5 €/a werden für Wartungs- und Instandhaltungskosten berücksichtigt. Bei der Speicherung treten H₂-Verluste von 3 % auf. Der jährliche H₂-Ertrag berechnet sich somit auf 3.670 Nm³/a. Für die aktuelle H₂-Produktionsrate betragen die Investitionskosten ohne die Berücksichtigung der Investitionskosten für Photobioreaktoren 549.540 € bei Betriebskosten von 59.250 €/a.

Geht man von einer Lebenszeit der Anlage von 20 Jahren aus und bestimmt die H₂-Erzeugungskosten statisch, so zeigt sich, dass bei aktuellen H₂-Produktionsraten die spezifischen H₂-Erzeugungskosten ohne Berücksichtigung der Reaktorkosten 23,5 €/Nm³ H₂ betragen. Bei einem Vergleich der ermittelten Kosten mit den aus der Literatur entnommenen spezifischen H₂-Erzeugungskosten aus Windelektrolyse, die bei einem Vertrauensintervall von 95 % zwischen 0,39 und 0,50 €/Nm³ H₂ liegen und einen Mittelwert von 0,44 €/Nm³ aufweisen, zeigt sich, dass bei den aktuellen H₂-Erzeugungsraten der photobiologischen H₂-Erzeugung keine Kosteneffizienz erreicht werden kann.

3.3.3 H₂-Erzeugungskosten mit zukünftigen Produktionsraten

Für eine Produktionsrate von 200 ml H₂ pro Liter Algenkultur und Stunde, welche durch die effiziente Kopplung der in den Mikroorganismen vorhandenen Komponenten erreichbar scheint und einen Ausblick auf die zukünftige Entwicklung geben soll, können ebenfalls H₂-Erzeugungskosten berechnet werden. Zu den bereits in Abschnitt 3.3.2 erläuterten Investitionskosten von insgesamt 400.000 € und Betriebskosten von 59.000 €/a für Separatoreinheit, Reinigung und Sterilisation werden nun entsprechend der H₂-Erzeugungsraten die PSA-, Verdichter- und Speichereinheiten dimensioniert und die Investitions- und Betriebskosten unter Berücksichtigung von Skalierungseffekten berücksichtigt.

Die Investitionskosten für die PSA berechnen sich so zu 200.000 € und Betriebskosten zu 2.000 €/a. Hier werden erneut H₂-Verluste von 10 % aufgrund der Selektivität der PSA berücksichtigt. Der dem Verdichter zugeführte Wasserstoff wird erneut auf 300 bar verdichtet. Die für einen entsprechend großen H₂-Verdichter notwendigen Investitionskosten betragen 80.000 €, die Betriebskosten wurden mit 6.850 €/a beziffert. Der sich an die Verdichtung anschließende Druckwasserstoffspeicher wird so ausgelegt, dass eine kontinuierliche Befüllung des Speichers ohne H₂-Entnahme über 7 Tage vorgenommen werden kann. Aus diesem Grund wird ein H₂-Speicher mit einer Kapazität von 10.000 Nm³ H₂ installiert, dessen Investitionskosten bei 403.200 € liegen. Die Betriebskosten betragen 403 €/a und berücksichtigen Wartungs- und Instandhaltungskosten. Bei der Speicherung treten H₂-Verluste von 3 % auf. Der jährliche H₂-Ertrag berechnet sich somit auf 367.080 Nm³/a. Für eine H₂-Produktionsrate von 200 ml/(l_{Kultur} h) betragen die Investitionskosten ohne die Berücksichtigung der Investitionskosten für Photobioreaktoren 1.083.200 € bei Betriebskosten von 68.250 €/a.

Geht man nun von einer Lebenszeit der Anlage von 20 Jahren aus und bestimmt sich die H₂-Erzeugungskosten statisch, so zeigt sich, dass bei der Steigerung der H₂-Produktionsrate um den Faktor 100 gegenüber heutigen Produktionsraten die spezifischen H₂-Erzeugungskosten ohne die Berücksichtigung der Reaktorkosten bei 0,33 €/Nm³ H₂. Da die starke Kostenreduktion der photobiologischen H₂-Produktion bei der Steigerung der Produktionsrate um das 100-fache deutlich ist, wurden den Investitions- und Betriebskosten der Anlagenperipherie Investitions- und Betriebskosten für Photobioreaktoren hinzugefügt. Da über die Investitionskosten von Photobioreaktoren derzeit keine Angaben existieren wurden in dieser Arbeit Investitionskosten von 50 € pro Reaktor veranschlagt, um eine erste Abschätzung für die H₂-Gestehungskosten zu erhalten. Darin enthalten sind die Kosten für die Installation, Aufstellung und Befestigung der Bioreaktoren. So ergeben sich für die Anlage zusätzliche Investitionskosten von 150.000 €. Geht man von einer notwendigen Leistung von 70 W/m³ zur Durchmischung der Algensuspension aus betragen die Betriebskosten für einen Reaktor bei einer Betriebszeit von 3.504 Stunden im Jahr 2,85 €/a. In den Kalkulationen wurde zunächst von einem Betriebskostenanteil von 5 €/a ausgegangen. Die zusätzlichen Betriebskosten für alle Photobioreaktoren betragen somit 15.000 €/a. Die Investitionskosten (einschließlich Photobioreaktoren) betragen somit 1.223.200 €, die Betriebskosten 83.255 €/a. Bei der dynamischen Kalkulation der H₂-Kosten

durch die Berücksichtigung eines Kapitalzinssatzes von 6 % bei einer Nutzungsdauer von 20 Jahren wurden die H₂-Kosten von 0,51 €/Nm³ ermittelt, ein Wert, der leicht oberhalb der oberen H₂-Kosten aus der Windelektrolyse mit 0,50 €/Nm³ liegt.

4 Zusammenfassung und Fazit

In dieser Arbeit wurde eine Anlage im Technikumsmaßstab zur photobiologischen H₂-Erzeugung vorgestellt und die H₂-Produktionskosten ermittelt. Aufgrund des frühen Entwicklungsstadiums kann die photobiologische H₂-Erzeugung mit derzeit noch sehr hohen H₂-Herstellungskosten von über 23 €/Nm³ H₂ nicht mit anderen Erzeugungsverfahren konkurrieren. Durch die Betrachtung der Szenarien, in denen von einer um den Faktor 100 gesteigerten H₂-Produktionsrate ausgegangen wird, zeigt jedoch, dass die photobiologische H₂-Erzeugung bei günstigen Reaktorkosten zur H₂-Erzeugung mittels der Windstromelektrolyse konkurrenzfähig werden kann.

Hierzu sind jedoch noch erheblich Forschungsaktivitäten notwendig, die sich zum einen auf die Steigerung der H₂-Produktionsrate und zum anderen auf die Kostensenkung der Photobioreaktoren konzentrieren muss.

Der Weg zur „größtechnischen“ photobiologischen Wasserstofferzeugung und der Integration in eine Wasserstoffwirtschaft ist somit lang. Mit der Entwicklung dieser Technik wurde aber bereits heute begonnen, in der Hoffnung, die Vision einer klimafreundlichen Energiewirtschaft auf Basis von erneuerbaren Energien und H₂ umsetzen zu können.

5 Literaturangaben

- [1] Strategiekreis Wasserstoff des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit: Strategiepapier zum Forschungsbedarf in der Wasserstoff-Energietechnologie. Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, München, 2005
- [2] Melis A., Happe T.; Hydrogen Production - Green Algae as a Source of Energy. Plant Physiology, Vol. 127 (2001) S. 740–748
- [3] Projektträger Jülich: Energiesysteme der Zukunft – Herausforderung an die Grundlagenforschung für erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung. Projektträger Jülich Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2007
- [4] Rögner, M.; Bernát, G.: mündliche Mitteilungen. 2007/2008
- [5] Ghirardi, M. L.; Kosourov, S.; Tsygankov, A.; et. al: Cyclic Photobiological Algal H₂-Production. U.S. Department of Energy (DOE), 2002
- [6] Petrovic, T. J.; Wagner, H.-J.; Krupp, M.; et. al.: Photobiologische Wasserstofferzeugung aus Mikroalgen – Beschreibung konkurrierender Systeme zur H₂-Erzeugung. Endbericht für das Energieforschung Ruhr GmbH (ef.Ruhr), Lehrstuhl für Energiesysteme und Energiewirtschaft (LEE), Bochum, 2005

- [7] Fishedick, M.; Esken, A.; Pastowski, A.; et. al.: Ökologische Einordnung und strukturell-ökonomischer Vergleich regenerativer Energietechnologien mit anderen Optionen zum Klimaschutz, speziell der Rückhaltung und Speicherung von Kohlendioxid bei der Nutzung fossiler Primärenergien. Forschungsvorhaben im Auftrag des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Wuppertal, 2007

Danksagung

Diese Arbeit präsentierte Daten aus dem Forschungsvorhaben „Grundlagen für einen biotechnologischen und biomimetischen Ansatz der Wasserstoffproduktion“, welches durch das Ministerium für Bildung und Forschung gefördert (FKZ 03SF0318G) und unter der Leitung des Projektträgers Jülich in Kooperation mit den Projektpartnern durchgeführt wird.

Entwicklung eines zweistufigen Thermochemischen Kreisprozesses zur solaren Wasserstoffherstellung

Martina Neises, Martin Roeb, Jan-Peter Säck, Peter Rietbrock, Mark Schmitz, Christian Sattler

Institut für Technische Thermodynamik, Solarforschung
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Köln

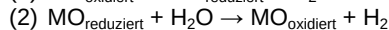
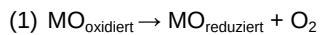
Kurzfassung

Thermische Wasserspaltung mit Hilfe von Sonnenenergie stellt eine Alternative zu konventionellen Wasserstoffherstellungsverfahren dar, da der Prozess ohne Produktion von CO_2 und ohne den Verbrauch von fossilen Ressourcen abläuft. Da die direkte thermische Wasserspaltung erst bei Temperaturen über 2500°C nennenswerte Umsätze erzielt, stellen sogenannte Thermochemischen Kreisprozesse eine Möglichkeit dar, Wasser bei Temperaturen weit unter 2000°C zu spalten. Thermochemische Kreisprozesse sind mehrstufige Prozesse, die sich eines oder mehrerer Reaktionspartner bedienen, die während des Gesamtprozesses wiedergewonnen werden. Ein vielversprechender Kreisprozess ist ein zweistufiger Thermochemischer Kreisprozess welcher mit Hilfe von Eisenmischoxiden abläuft. Am DLR in Köln konnte ein Reaktorkonzept entwickelt und erprobt werden, mit dem es erfolgreich gelungen ist Wasserstoff mit Hilfe von konzentrierter Sonnenenergie herzustellen. Das verwendete Eisenmischoxid zeigte dabei eine gleichbleibende Aktivität für mehr als 50 Zyklen. Im nächsten Schritt wurde eine Pilotanlage mit einer Leistung von $100\text{ kW}_{\text{th}}$ geplant und konstruiert. Die Anlage befindet sich auf der Plataforma Solar de Almeria in Spanien im Aufbau und wird im März 2008 voraussichtlich den Testbetrieb aufnehmen.

1 Einleitung

Wasserstoff kann mittels verschiedener Herstellungsverfahren gewonnen werden, die insgesamt auf verschiedenen Rohstoffen und Energieträgern beruhen. Das heutzutage am weitesten verbreitete Verfahren zur Wasserstoffgewinnung ist die Methanreformierung. Andere auf fossilen Rohstoffen basierende Prozesse sind die Partielle Oxidation, die Gasifikation und das Cracken, also die direkte Spaltung. Bei diesen Prozessen entsteht mit Ausnahme des Crackens immer CO_2 . Eine zukünftige nachhaltige Wasserstoffproduktion kann nur gewährleistet werden, wenn sie nicht auf fossilen Rohstoffen beruht und ohne Ausstoß von CO_2 von statten geht. Auf dem Weg zur technischen Entwicklung solch nachhaltiger Wasserstoffherstellungsverfahren verfolgt ein Ansatz die Nutzung von Wasser als Rohstoff, wobei während des Prozesses Wasser in seine Bestandteile Sauerstoff und Wasserstoff gespalten wird. Bei der Elektrolyse geschieht dies auf elektrochemischem Wege. Wird der benötigte elektrische Strom z.B. durch ein Solarkraftwerk erzeugt, kann bei diesem Verfahren Wasserstoff komplett regenerativ gewonnen werden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Umwandlung von thermischer Energie in elektrische Energie eine erhebliche Wirkungsgradssenkung für den Gesamtprozess mit sich bringt. Ein anderes Verfahren ist die

direkte Thermische Spaltung von Wasser, wobei interessante Umsätze aufgrund thermodynamischer Beschränkungen erst bei Temperaturen von über 2500 °C erzielt werden. Solch hohe Temperaturen stellen ungewöhnliche Anforderungen an Material und Reaktordesign und sind technisch zurzeit sehr schwer beherrschbar. Die Prozesstemperaturen können durch sogenannte Thermochemische Kreisprozesse herabgesetzt werden. Mittels Thermochemischer Kreisprozesse wird Wasser thermisch nicht in einem, sondern in mehreren Schritten gespalten. Dazu bedient man sich verschiedener Reaktionspartner, die im Prozess wiedergewonnen und zyklisiert werden. Aufgrund der hohen Temperaturen bei der direkten thermischen Spaltung von Wasser haben Thermochemische Kreisprozesse immer mehr an Aufmerksamkeit gewonnen, da hier Wasserstoff unter einem moderaten, mit heutiger Technologie kontrollierbarem Temperaturniveau gewonnen werden kann. Die in einem Thermochemischen Kreisprozess benötigte Prozesswärme kann durch konzentrierte Sonnenstrahlung zur Verfügung gestellt werden. Der Vorteil von Thermochemischen Kreisprozessen gegenüber der Elektrolyse ist dabei, dass hier der Zwischenschritt der Umwandlung von thermischer Energie in elektrische Energie entfällt. Durch die direkte Umwandlung der thermischen Energie in chemische Energie haben solar betriebene Thermochemische Kreisprozesse das Potential höhere Wirkungsgrade zu erzielen im Vergleich zu Elektrolyse mit solar erzeugtem Strom. Einer der interessantesten Thermochemischen Kreisprozesse ist der zweistufige Kreisprozess mittels Redox-Materialien. Dieser Kreisprozess läuft in zwei Schritten ab, die abwechselnd durchgeführt werden. Im ersten Schritt, der Reduktion oder auch Regeneration genannt, wird ein Metalloxid (MO) reduziert, wobei ein Teil seines gebundenen Sauerstoffes freisetzt wird. Im zweiten Schritt, dem eigentlichen Wasserspaltsschritt, reagiert das reduzierte Metalloxid mit Wasserdampf. Der Sauerstoff wird dabei im Metalloxid gebunden, das Metalloxid wird oxidiert und Wasserstoff wird freigesetzt.



Ein weiterer Vorteil Thermochemischer Kreisprozesse ist die getrennte Produktion von Sauerstoff und Wasserstoff. Da die beiden Gase zeitlich getrennt voneinander entstehen, entfällt in einem Thermochemischen Kreisprozess die Notwendigkeit eines Hochtemperatur-Trennverfahrens.

Verschiedene Redox-Systeme bestehend aus multivalenten Metallen, z.B. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ [1], [2], $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnO}$ [3] und Metalloxid/Metall Systeme, z.B. ZnO/Zn [4] sind bereits untersucht worden. Besondere Aufmerksamkeit wurde hier den Ferriten und Eisenmischoxiden gewidmet [[5], [6], [7]]. Es wurden bereits verschiedene solare Receiverreaktor-konzepte entwickelt, in denen Eisenmischoxide als Redox-Materialien verwendet werden [8], [9].

Im Rahmen des Projektes HYDROSOL und des Nachfolgeprojektes HYDROSOL II, beide co-finanziert von der Europäischen Kommission, wurde ein solches neuartiges Reaktorkonzept entwickelt, welches Eisenmischoxide als Redox-System verwendet [10]. Die generelle Idee des HYDROSOL Projektes ist es eine Absorberstruktur, welche die Solarstrahlung gut absorbiert als Trägerstruktur für das Redox-Material zu verwenden. Das Eisenmischoxid wird dabei auf eine keramische Wabenstruktur beschichtet. Die Wabenstruktur wird in einen solaren Receiverreaktor platziert und durch konzentrierte Sonnenstrahlung beheizt. Dabei muss die Trägerstruktur jeweils auf die Temperaturen erhitzt werden, die zur Wasserspaltung bzw. Regeneration des Redox-Materials notwendig sind.

Durch eine alternierende Gaszufuhr und das entsprechende Anpassen der Temperaturen können so Wasserspaltung und Regeneration in einem Reaktor ablaufen.

Am DLR wurden im Rahmen des Projektes zwei Receiverreaktoren gebaut und im Sonnenofen des DLR in Köln getestet. Mit dem ersten Reaktor konnte die Machbarkeit des Prozesses gezeigt und erfolgreich Wasserstoff über mehrere Zyklen hinweg produziert werden. Mit einem zweiten Reaktor konnte durch ein erweitertes Reaktordesign eine quasikontinuierliche Wasserstoffproduktion erreicht werden.

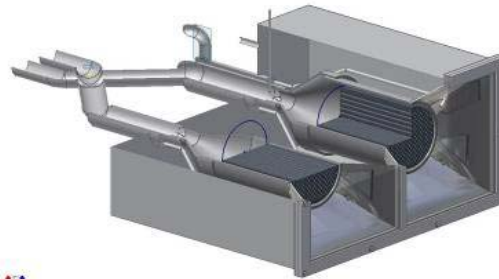
Das Ziel der fortlaufenden Arbeiten ist es, basierend auf dem entwickelten Reaktorkonzept, eine Pilotanlage im 100 kW_{th} Maßstab zur solaren Wasserstoffproduktion zu errichten und zu betreiben. Mit dieser Pilotanlage soll die Skalierbarkeit des Reaktorkonzeptes gezeigt und seine Ankopplung an ein Heliostatfeld realisiert werden. Die Entwicklung, Verbesserung und das Testen der Redox-Materialien besonders in Bezug auf Langzeitstabilität ist ein weiterer wichtiger Bestandteil der Arbeiten.

2 Reaktorkonzept

Die beiden am DLR entwickelten Reaktoren zur Wasserstoffproduktion sind in Abbildung 1 gezeigt. Abbildung 1a zeigt den ersten Testreaktor, den sogenannten Batch-Reaktor, mit dem es möglich ist, Wasserstoff im Batch-Betrieb zu erzeugen. Er besteht aus einer Kammer in die eine zylinderförmige Wabe, wie sie in Abbildung 2a gezeigt ist, eingebaut ist. Abbildung 1b zeigt den zweiten Versuchsreaktor (Konti-Reaktor). Das Design basiert auf dem des ersten Reaktors, nur dass hier zwei getrennte Kammern nebeneinander liegen, in die jeweils eine zylinderförmige Wabenstruktur, eingesetzt ist. Durch dieses erweiterte Design ist es möglich kontinuierlich Wasserstoff zu erzeugen, indem Wasserspaltung und Regeneration nebeneinander ablaufen. Das Trägermaterial der Wabenstruktur besteht aus siliziuminfiltriertem Siliziumkarbid. Dieses Material wurde wegen seines hohen Absorptionsgrads, seiner guten Wärmeleitfähigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit ausgewählt. Auf der Trägerstruktur ist das Redox-Material bestehend aus einer Zink-Eisenoxid-Verbindung aufgebracht. Eine Draufsicht auf die beschichteten Kanäle der Wabenstruktur ist in Abbildung 2b gezeigt.



a)

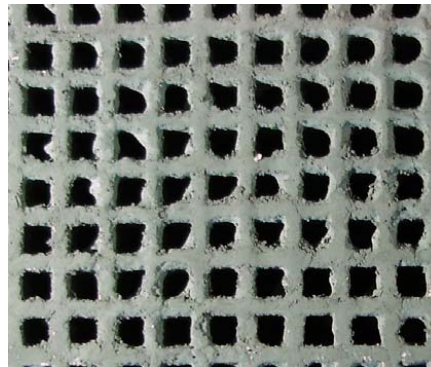


b)

Abbildung 1: a) Batch-Reaktor mit einer Kammer b) Vertikaler-horizontaler Schnitt durch die zwei Kammern des Reaktors zur kontinuierlichen Wasserstoffproduktion (Konti-Reaktor)



a)



b)

Abbildung 2: a) Zylinderförmige Wabenstruktur bestehend aus SiSiC, beschichtet mit Eisenmischoxid, zum Einsatz im Konti-Reaktor; b) Draufsicht auf die Parallelkanäle der beschichteten Wabenstruktur

Die beiden Kammern des Reaktors sind durch eine Quarzglasscheibe mit spezieller Dichtung von der Umgebung getrennt. Die konzentrierte Sonnenstrahlung trifft auf die Stirnfläche der Wabenstruktur und erhitzt diese, wobei durch die gute Wärmeleitfähigkeit des Siliziumkarbids die Wärme ins Innere der Wabe transportiert wird. In die beiden Kammern kann alternierend reiner Stickstoff oder ein Gemisch aus Wasserdampf und Stickstoff geleitet werden. Während in der einen Kammer der Wasserspaltschritt durchgeführt wird, kann in der anderen Kammer das Redox-Material regeneriert werden. Für die Regeneration des Beschichtungsmaterials wird technischer Stickstoff in die Kammer geleitet, welcher den freigesetzten Sauerstoff aus der Wabenstruktur abtransportieren soll. Dabei wird die beschichtete Wabenstruktur auf ca. 1200 °C erhitzt. Der Energieeintrag auf der Wabe beträgt

hierbei ca. 5 kW. Gleichzeitig wird in der anderen Kammer Wasser gespalten, wobei ein Gemisch aus Wasserdampf und Stickstoff eingeleitet wird. Das Produktgas hinter der Wabenstruktur ist ein Gemisch aus Wasserdampf, Stickstoff und Wasserstoff. Für den Wasserspaltschritt werden Temperaturen von ca. 800 – 1000 °C in der Wabe eingestellt. Nach einer bestimmten Zeit werden die Temperaturen und die Gasströme gewechselt und somit der Betriebszustand der Kammern geändert. Mit diesem Reaktorkonzept ist es möglich quasikontinuierlich Wasserstoff zu erzeugen.

Batch Reaktor und Konti-Reaktor wurden bereits mehrfach im Sonnenofen des DLR in Köln getestet. Ein Schema zur Verdeutlichung der Funktionsweise des Sonnenofens ist in Abbildung 3 gezeigt. Beim Sonnenofen des DLR wird die direkte Sonnenstrahlung durch einen zweiachsig nachgeführten Heliostaten (siehe Abbildung 4a) auf einen sogenannten Konzentrator (siehe Abbildung 4b) reflektiert. Der Konzentrator besteht aus 160 einzelnen sphärisch gekrümmten Facetten, die das Licht konzentrieren. Der Brennpunkt der Facetten liegt in einem Versuchsraum, in dem der Reaktor platziert werden kann. Im Normalfall fokussieren alle Facetten das Licht auf einen Brennpunkt. Da für die Beheizung der beiden Reaktorkammern des Konti-Reaktors zwei Foki notwendig sind, werden die Facetten des Konzentrators so umgestellt, dass zwei Foki gebildet werden und somit je ein Fokus auf jeder Wabenstruktur liegt.

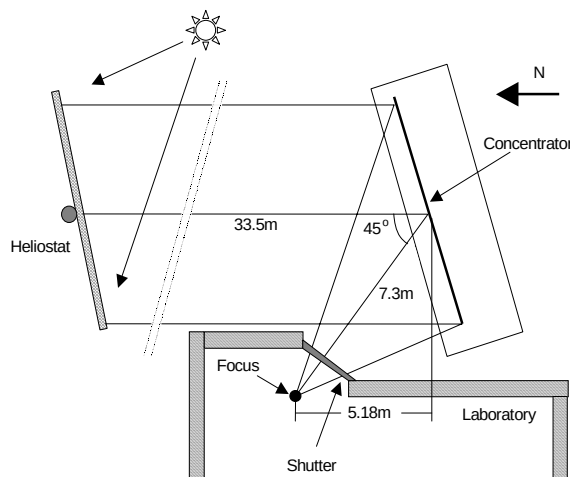


Abbildung 3: Schema des Sonnenofens in Köln

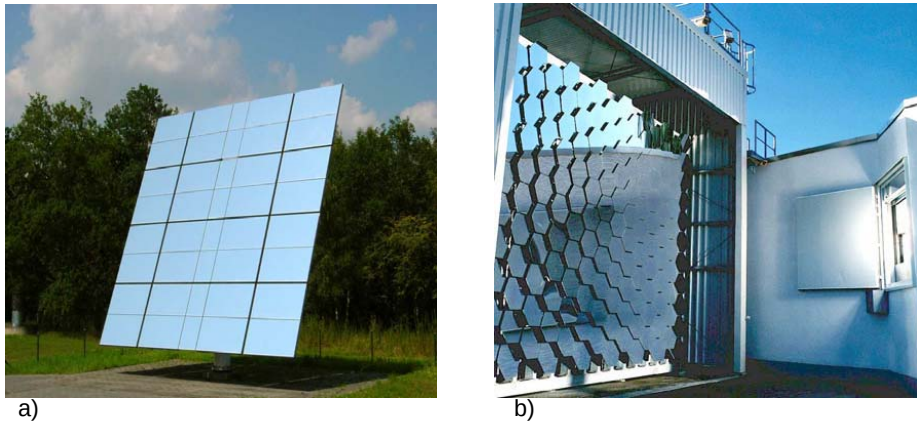


Abbildung 4: a) Heliostat und b) Konzentrator des Sonnenofens am DLR in Köln

Da für die Regeneration des Beschichtungsmaterials eine höhere Temperatur notwendig ist als für den Wasserspaltschritt, müssen beim Betrieb des Konti-Reaktors die Temperaturen der beiden Waben getrennt voneinander geregelt werden. Dazu wurde ein sogenannter Lamellenshutter entwickelt, mit dem es möglich ist, die Einstrahlungsintensität auf die beiden Kammern getrennt einzustellen. Wie in Abbildung 5 dargestellt, besteht der Shutter aus zwei Hälften, die je aus 14 einzelnen Lamellen bestehen. Die Stellung der Lamellen der beiden Shutterhälften kann vom Kontrollraum des Sonnenofens aus gesteuert werden und wird durch einen Schrittmotor verändert. Der Lamellenshutter ist ca. 1 m vor dem Reaktor installiert. Je nach Öffnungsgrad der Lamellen wird die Einstrahlungsintensität und somit die Temperatur auf der Wabe geregelt. Da die beiden Hälften des Lamellenshutters getrennt gesteuert werden, ist es möglich die unterschiedlichen Temperaturen in den beiden Kammern zu erreichen.

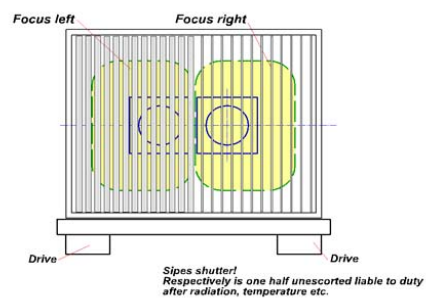


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Lamellenshutters zur Einstrahlungsregulierung

3 Ergebnisse

Der Schwerpunkt der Messkampagnen im Sonnenofen lag insbesondere auf der Untersuchung verschiedener Beschichtungsmaterialien im Hinblick auf ihre Wasserstoffausbeute und ihre Stabilität. Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Betriebsparameter, wie Spalttemperatur und Regenerationstemperatur untersucht. Während der Versuche wird die Wasserstoffkonzentration im Produktgas mittels eines Massenspektrometers (Pfeiffer Vacuum) bestimmt. Der beobachtete Verlauf der Wasserstoffproduktion zeigte bei allen bisher eingesetzten Zink-Eisenoxidmaterialien einen ähnlichen Verlauf. Abbildung 6 zeigt die Wasserstoffproduktion einer Wabe während der ersten drei Zyklen ihres Einsatzes im Konti-Reaktor. Die Wasserstoffproduktion beginnt nach Einschalten des Wasserdampfes mit einem Peak und sinkt dann nach dem Peakwert exponentiell auf einen konstanten Wert ab.

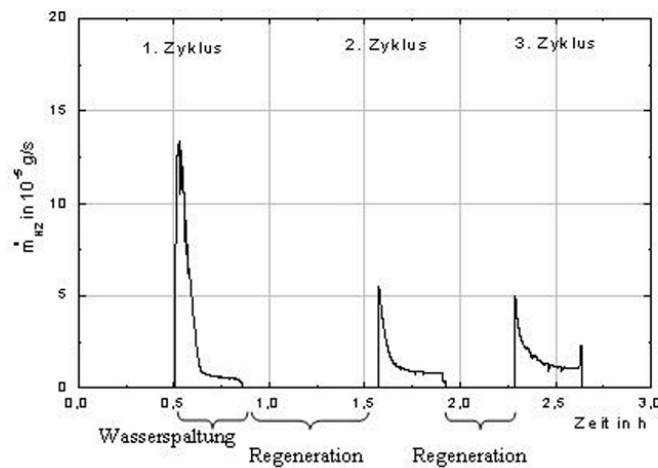


Abbildung 6: Charakteristischer Verlauf der Wasserstoffproduktion über mehrere Zyklen

Abbildung 7 zeigt die Wasserstoffproduktion von 2 Proben im Konti-Reaktor an zwei aufeinanderfolgenden Tagen. Man erkennt, dass der Peakwert der Wasserstoffproduktion zu Beginn eines Wasserspaltsschrittes mit zunehmender Zyklenzahl absinkt und unter Umständen ganz verschwindet. Dies ist ein Alterungsprozess, der womöglich aufgrund von Veränderungen der Beschichtung, z.B. einer Abnahme der offenen Porosität zustande kommt. Abbildung 8 zeigt die erzielte Wasserstoffproduktion mit einer Probe an 5 aufeinanderfolgenden Testtagen. Auch hier kann ein Absinken der Wasserstoffproduktionsrate mit der Zeit beobachtet werden. Es stellte sich jedoch ab dem dritten Tag eine relativ konstante Wasserstoffproduktion ein. Mit einer Probe konnte hier über mehr als 50 Zyklen hinweg Wasserstoff produziert werden.

Für den Spalt- und Regenerationsschritte hat sich bisher eine Dauer von jeweils 20 Minuten als praktikables Optimum herausgestellt. Die Variation verschiedener Betriebsparameter zeigte, dass bei Erhöhen der Spalttemperatur im Bereich von 800 – 1000 °C die

Wasserstoffproduktionsrate zunahm. Ähnliches wurde auch für die Regenerationstemperaturen beobachtet. Bei der Variation der Regenerationstemperatur im Bereich von 1000 – 1200 °C wurde bei höheren Regenerationstemperaturen eine höhere Wasserstoffproduktion im nachfolgenden Spaltschritt beobachtet. Höhere Spalt- und Regenerationstemperaturen scheinen für die Wasserstoffausbeute vorteilhaft zu sein. Weitere Langzeituntersuchungen sollen zeigen, inwiefern höhere Temperaturen die Langzeitstabilität der Wasserstoffproduktion beeinflussen.

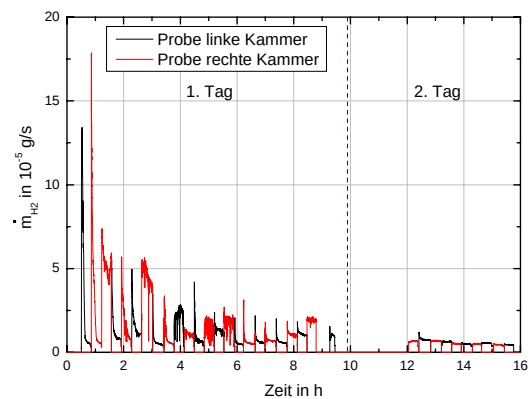


Abbildung 7: Verlauf der Wasserstoffproduktion zweier Proben an zwei aufeinanderfolgenden Tagen

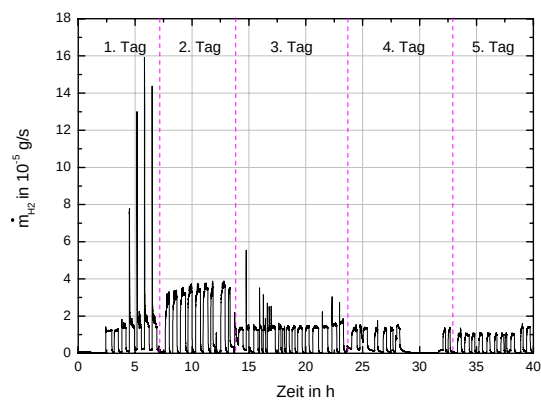


Abbildung 8: Wasserstoffproduktion einer Probe an 5 Tagen

4 Pilotanlage

Basierend auf dem bestehenden Design des Konti-Reaktors wurde die Planung und Konstruktion einer skalierten Pilotanlage durchgeführt. Die Skalierung auf $100 \text{ kW}_{\text{th}}$ wurde durch eine vergrößerte Absorberfläche erreicht. Der Absorber ist dabei aus 9 einzelnen quaderförmigen Waben zusammengesetzt, die jeweils eine Frontfläche von $146 \text{ mm} \times 146 \text{ mm}$ besitzen. Um eine quasikontinuierliche Wasserstoffproduktion zu gewährleisten wurden zwei einzelne Module gebaut und nebeneinander platziert (siehe Abbildung 9). Jedes einzelne Absorbermodul hat eine Absorberfläche von ca. $0,2 \text{ m}^2$. Die Konzentration der Sonnenstrahlung wird hierbei durch ein Turmreceiverkonzept erreicht, wobei die Sonnenstrahlung von einem Heliostatfeld konzentriert wird. Der Brennfleck wird hierbei auf einen Absorber abgebildet, der sich auf einem Turm befindet. Die beiden Absorbermodule des Pilotreaktors werden nebeneinander auf dem Turm montiert. Durch eine Einteilung des Heliostatfeldes in verschiedene Gruppen werden zum einen zwei Foki gebildet und zum anderen die unterschiedlichen Temperaturniveaus der beiden Kammern im Betrieb realisiert.

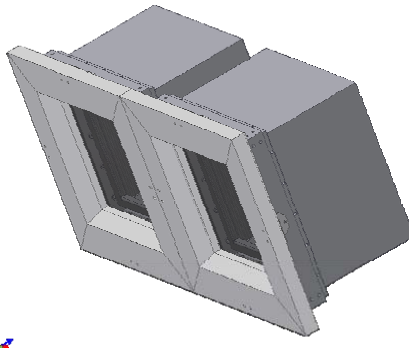


Abbildung 9: Zeichnung der beiden Absorbermodule des Pilotreaktors

Der Pilotreaktor, bestehend aus den beiden Absorbermodulen sowie der notwendigen Peripherie, ist auf der Plataforma Solar de Almeria in Südspanien aufgebaut worden, so dass die Inbetriebnahme im März 2008 erfolgen konnte. Thermische Tests, weitere Funktionstests sowie anschließende Wasserstoffproduktionskampagnen werden im Verlaufe des Jahres folgen.

5 Zusammenfassung

Am DLR wurde ein zweistufiger solarer Prozess entwickelt, mit dem es möglich ist, thermisch Wasser zu spalten und somit Wasserstoff zu gewinnen. Bei dem Prozess handelt es sich um einen zweistufigen Thermochemischen Kreisprozess, wobei Eisenmischoxide als Redox-Material für die Wasserspaltung zum Einsatz kommen. In dem entwickelten Reaktorkonzept, wird das Eisenmischoxid auf eine Trägerstruktur aus Siliziumkarbid beschichtet und in einen Receiverreaktor eingebaut. Die notwendige Prozesswärme wird durch konzentrierte Sonnenstrahlung bereitgestellt. Zwei Versuchsreaktoren zur solaren Wasserstoffproduktion wurden entwickelt und erfolgreich im Sonnenofen des DLR in Köln getestet. Dabei konnte

die Machbarkeit des Prozesses gezeigt und eine quasikontinuierliche Wasserstoffproduktion erreicht werden. Es wurde die Zyklierbarkeit des Redox-Materials und damit Wasserstoffproduktion in mehr als 50 Zyklen gezeigt. Weitergehende Arbeiten konzentrieren sich auf die Verbesserung der Langzeitstabilität des Materials.

Ein Pilotreaktor im 100 kW_{th} Maßstab wurde auf der Plataforma Solar in Almeria aufgebaut und Ende März 2008 in Betrieb genommen. Die erste Testkampagne mit beschichteten Absorberstrukturen zur Wasserstoffproduktion wird im Mai 2008 starten.

6 Danksagung

Die Autoren danken der Europäischen Kommission für die Cofinanzierung dieser Arbeit im Rahmen des Projektes HYDROSOL-2 "Solar Hydrogen via Water Splitting in Advanced Monolithic Reactors for Future Solar Power Plants" (SES6-CT-2005-020030) im sechsten Rahmenprogramm der Europäischen Union (2002 – 2006).

7 Literaturangaben

- [1] Steinfeld, A., Sanders, S., Palumbo, R. (1999) Design aspects of solar thermochemical engineering - A case study: Two-step water-splitting cycle using the Fe₃O₄/FeO redox system. *Solar Energy*, 65(1): 43 - 53.
- [2] Tsuji, M., Togawa, T., Wada, Y., Sano, T., Tamaura, Y. (1995) Kinetic Study of the Formation of Cation-excess Magnetite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91(10): 1533 - 1538.
- [3] Sturzenegger, M., Nüesch, P. (1999) Efficiency analysis for manganese-oxide-based thermochemical cycle. *Energy*, 24: 959 - 970.
- [4] Steinfeld, A. (2002) Solar hydrogen production via a two-step water splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27: 611 - 619.
- [5] Kodama, T., Y. Nakamuro, Mizuno, T. (2006) A Two-Step Thermochemical Water Splitting by Iron-Oxide on Stabilized Zirconia. *J. Solar Energy Eng.*, 128: 3 - 7.
- [6] Allendorf, M.D., Diver, R.B.Jr., Miller, J.E., Siegel, N.P. (2006) Thermodynamic Analysis of Mixed-Metal Ferrites for Hydrogen Production by Two-Step Water Splitting. *Proceedings of ISEC 2006 ASME International Solar Energy Conference*, Denver, Colorado, July 8 - 13.
- [7] Han, S.B., Kang, T.B., Joo, O.S., Jung, K.D. (2006) Water splitting for hydrogen production with ferrites. *Solar Energy*, in press.
- [8] Kaneko, H., Fuse, A., Miura, T., Ishihara, H., Tamaura, Y. (2006) Two-Step Water Splitting with concentrated Solar Heat Using Rotary-Type Solar Furnace. *13th Solar PACES International Symposium*, SolarPaces, Seville, Spain, June 20 - 23.
- [9] Diver, R.B.Jr., Miller, J.E., Allendorf, M.D., Siegel, N.P., Hogan, R.E. (2006) Solar Thermochemical Water-Splitting Ferrite-Cycle Heat Engines. *Proceedings of ISEC 2006 ASME International Solar Energy Conference*, Denver, Colorado, July 8 - 13.

- [10] Roeb, M., Monnerie, N., Schmitz, M., Sattler, C., Konstandopoulos, A., Agrafiotis, C., Zaspalis, V.T., Nalbandian, L., Steele, A., Stobbe, P. (2006) Thermo-chemical production of Hydrogen from Water by Metal Oxides Fixed on Ceramic Substrates. Proceedings of the 16th World Hydrogen Energy Conference, Lyon, France, June 13 – 16.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von Annette Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3



Band | Volume 12
ISBN 978-3-89336-533-3

