

Solare Brennstoffe – Erzeugung, Nutzungsverfahren und Umwandlungseffizienzen

Die derzeitige Energieversorgung insbesondere für mobile Anwendungen basiert zu einem Großteil auf der Nutzung fossiler Brennstoffe. Der hohe Verbrauch an fossilen Energieträgern führt zu erheblichen Emissionsmengen mit den entsprechenden negativen Auswirkungen. Wasserstoff könnte als sauberer Energieträger in Zukunft eine wichtige Rolle für die Kraftstoff- und Energieversorgung übernehmen. Zentraler Punkt einer Wasserstoffwirtschaft ist die ökologisch und wirtschaftlich vertretbare Erzeugung des Wasserstoffs, etwa durch die in diesem Beitrag beschriebenen Wege der thermischen Wasserspaltung oder Reformierung von Kohlenwasserstoffen mit reduzierten Emissionen.

Die Verwendung von Wasserstoff als Energieträger bietet Vorteile. Die Nutzung von Wasserstoff kann in Brennstoffzellen (Erzeugung elektrischer Energie), Verbrennungsmotoren (Erzeugung mechanischer Energie), katalytischen Brennern (Wärmeerzeugung) etc. stattfinden. Die Nutzung von Brennstoffzellen zur Erzeugung elektrischer Energie, ermöglicht prinzipiell im Vergleich zu Gas- oder Dampfturbinenkraftwerken höhere elektrische Wirkungsgrade.

Solare Verfahren zur Wasserstofferzeugung bieten die Möglichkeit, Sonnenenergie in einem transportablen Energieträger zu speichern, um sie zeitlich oder räumlich versetzt zu nutzen. Langfristig sind solare Brennstoffe mit Wasserstoff gleichzusetzen, da so der Umstieg von der fossilen in die erneuerbare treibhausgasfreie Energiewirtschaft erfolgen kann. Da die gegenwärtige Energiewirtschaft jedoch auf fossilen Rohstoffen basiert, erscheint es sinnvoll den Einstieg schrittweise zu vollziehen, ähnlich wie dies durch die High Level Group der EU in ihrer Wasserstoffvision 2003 dargestellt wurde [1]. Das Ziel dieses Entwicklungswegs ist die Wasserstofferzeugung aus Wasser.

Wasserstofferzeugung aus kohlenstoffhaltigen Energieträgern

Bei der solaren Dampfreformierung von Methan bzw. Erdgas ist die Entwicklung auf einer Stufe angelangt, die kurz- bis mittelfristige eine industrielle Umsetzung möglich macht. In diesem Prozess wird Erdgas mit Wasserdampf bei Temperaturen von 750 - 850 °C zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid, zu so genanntem Synthesegas umgewandelt. Dessen Brennwert ist höher als der des Erdgases, die Differenz entspricht dabei der gespeicherten Sonnenenergie.

Seit den 1980er Jahren wurden im Rahmen von mehreren Forschungs- und Entwicklungsprojekten verschiedene Verfahren vom Labor- bis in den Pilotmaßstab entwickelt und dabei Reaktorwirkungsgrade von 80-90% erzielt. Die Wirtschaftlichkeit wurde im Rahmen von mehreren Studien abgeschätzt [2]. Die Ergebnisse zeigen, dass bereits heute die Differenz der Kosten zwischen konventioneller und solarer Dampfreformierung sehr gering sind. Der Break-even-Point wird bei einem Erdgaspreis von 3,4 ct/Nm³ erreicht. Der Preis liegt heute bei etwa 2,1 ct/kWh, allerdings lag er zwischen September 2005 und Januar 2006 bereits zwischen 2,8 und 3,8 ct/kWh [3].

Zurzeit wird im Rahmen eines von der EU cofinanzierten Projekts SOLREF [4] ein direkt bestrahlter druckaufgeladener, volumetrischer Solarreceiver entwickelt. Der in einer Pilotanlage mit einer Leistung von 400 kW_{th} auf dem Solarturm des Weizmann Institutes of Science in Israel getestet wird. Diese Pilotanlage umfasst neben dem eigentlichen Reformer auch einen Reaktor für eine Shift-Reaktion, bei der durch eine gezielte Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts Kohlenmonoxid mit Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt wird.

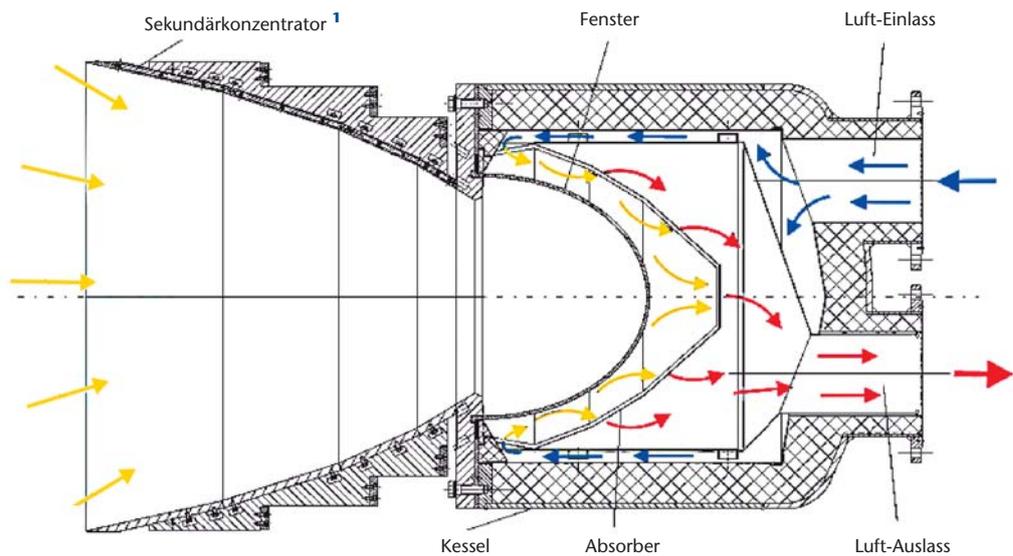
Dr. Christian Sattler
DLR
christian.sattler@dlr.de

Dr. Andreas Bühring
Fraunhofer ISE
buehring@ise.fraunhofer.de

Jochen Linßen
FZ Jülich
j.linssen@fz-juelich.de

Abbildung 1
Schema eines druck-
aufgeladenen Solar-
receivers zur Reformie-
rung von Methan.

¹ Trichterspiegel zur
Fokussierung der
Sonnenstrahlung in
den Reaktor

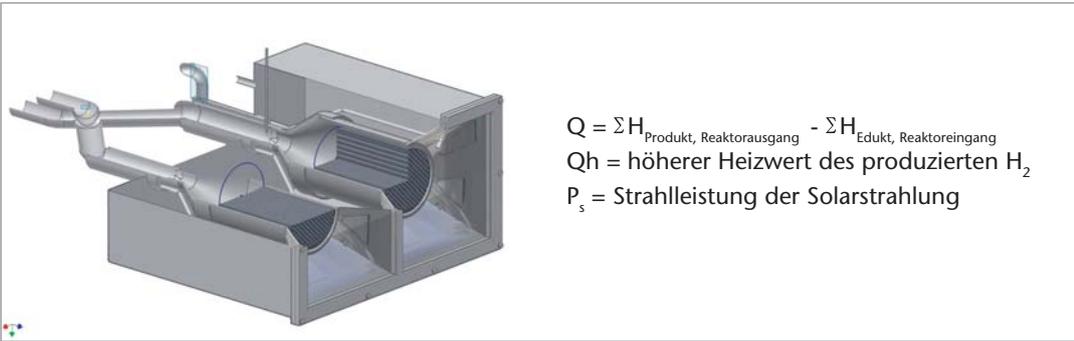


Der Wasserstoff wird durch Druckwechselabsorption von den anderen Gasen getrennt. In der nächsten Entwicklungsstufe ist die Errichtung einer 1 MW_{th} – Anlage geplant, und zwar auf einer Erdgasquelle in Süditalien als Demonstration für eine kommerzielle Anlagen. Neben der Reformierung könnte auch das solare Aufspalten („Cracken“) von Methan eine interessante Alternative für die Wasserstoffherzeugung sein. Hier gibt es noch einen großen Forschungs- und Entwicklungsbedarf. Aber durch die im Kyoto Protokoll manifestierte Notwendigkeit, CO₂-Emissionen zu reduzieren, sind Verfahren, bei denen erst gar kein CO₂ sondern Kohlenstoff entsteht, besonders interessant geworden. Es scheint zwar zunächst widersinnig den hohen Energieinhalt des Kohlenstoffs nicht zu nutzen, aber die Lagerung wird dadurch deutlich einfacher und sicherer und zumindest ein Teil des Kohlenstoffs kann als hochwertiger Rohstoff verwendet werden, zum Beispiel für die Produktion von Reifen.

Wasserstoffherzeugung aus Wasser

Nach ihrer kurz- bis mittelfristigen Einführung müssen solare Brennstoffe langfristig aus Rohstoffen erzeugt werden, die keine Gefahr für Weltklima und Gesundheit darstellen. Dass Wasser diese Anforderung ideal erfüllt, ist offensichtlich. Allerdings ist Wasser allgemein in den Regionen der Erde mit hoher solarer Einstrahlung knapp, wenn es nicht aus dem Meer gewonnen werden kann. Also muss entweder Solarstrom an Orte transportiert werden, an denen Wasser verfügbar ist, das dann zum Beispiel durch Elektrolyse gespalten werden kann, oder man kombiniert Meerwasseraufbereitung und thermische Prozesse.

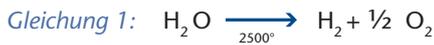
Vorteile der thermischen Prozesse gegenüber der Elektrolyse sind der potenziell höhere thermische Wirkungsgrad und die Einsparung eines Energiewandelschritts. Kombinierte Anlagen könnten zudem zur Trinkwasserversorgung in den Sonnengürteln der Erde beitragen. Die direkte thermische Wasserspaltung in Wasserstoff und Sauerstoff (Gl. 1) erscheint technisch als wenig Erfolg versprechend, da die notwendigen Temperaturen von deutlich über 2500 °C im industriellen Maßstab nicht effizient realisierbar sind, und das entstehende „Knallgas“ explosiv und schwierig zu trennen ist [5].



$$Q = \sum H_{\text{Produkt, Reaktorausgang}} - \sum H_{\text{Edukt, Reaktoreingang}}$$

Q_h = höherer Heizwert des produzierten H_2
 P_s = Strahlleistung der Solarstrahlung

Abbildung 2
HYDROSOL Reaktor zur quasi kontinuierlichen H_2 -Produktion



Thermochemische Kreisprozesse

Seit den 1970er Jahren werden so genannte thermochemische Kreisprozesse untersucht, bei denen die Wasserspaltung in mehrere Schritte aufgeteilt ist. So wird die technische Realisierbarkeit verbessert. Seit einigen Jahren wird der Einsatz von Wärme aus konzentrierter Sonnenstrahlung genutzt. Insbesondere die Fortschritte in der Solarreceivertechnik und bei den Solarturmkraftwerken ermöglichten diese Entwicklung [6].

- **Kreisprozesse auf der Basis von Metall oder Metalloxiden**

Mehrere hundert thermochemische Kreisprozesse aus der Literatur wurden systematisch bewertet und die besonders effizienten für die weitere Entwicklung identifiziert. Sie fußen entweder auf Metall oder Metalloxiden, insbesondere Eisen oder auf anorganischen Schwefelverbindungen. Besondere Bedeutung hat der zweistufige Metall/Metalloxid-Kreisprozess erlangt. Hier wird in einer ersten Stufe, dem Wasserstoffproduktionsschritt, ein aktiviertes, das bedeutet reduziertes Metalloxid, zum Beispiel ein Eisenoxid mit Wasser umgesetzt. Dabei entstehen Wasserstoff und das oxidierte, deaktivierte Metalloxid:



Im zweiten, dem Hochtemperaturschritt wird dann das oxidierte Metalloxid durch Erwärmung unter Abspaltung von Sauerstoff reduziert und damit wieder aktiviert.



Dieser Kreisprozess wurde im von der EU co-finanzierten Projekt HYDROSOL 2004 als erster solarthermochemischer Kreisprozess geschlossen: 2005 konnte demonstriert werden, dass es mit dieser Technik möglich ist, kontinuierlich Wasserstoff zu erzeugen. Basierend auf einem Eisenmischoxid, das auf einer keramischen Wabenstruktur fixiert ist, wurde im Sonnenofen des DLR über mehr als 50 Zyklen ohne Aktivitätsänderung Wasserstoff erzeugt. Der eingesetzte Reaktor besitzt zwei Reaktionskammern, in denen die beiden Reaktionsschritte parallel durchgeführt werden.

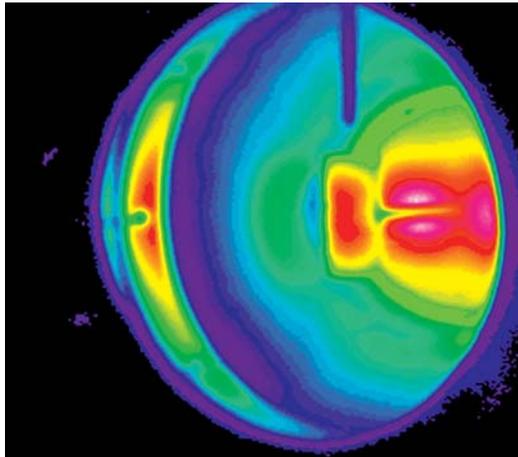
In einem Test wurden die Reaktoreffizienz η_r , des oben beschriebenen Reaktors und die Effizienz bezogen auf den höheren Heizwert des produzierten Wasserstoffs η_{HHV} bestimmt.

Gleichung 4: $\eta_r = Q / P_s$

Gleichung 5: $\eta_{HHV} = Q_H / P_s$

Für die Reaktoreffizienz η_r wurden 24% für den gesamten Prozess über einen kompletten Versuchstag erreicht. Die Effizienz bezogen auf die Wasserstoffproduktion η_r betrug 4,4%, ein sehr guter Wert für einen kleinen nicht energetisch optimierten Forschungsreaktor mit einer Leistungsaufnahme $< 10 \text{ kW}_{th}$. Extrapoliert scheint ein Wirkungsgrad von 30% erreichbar [7]. Derzeit wird ein $2 \times 100 \text{ kW}_{th}$ Reaktor gebaut, der nächstes Jahr auf einem Solarturm auf der Plataforma Solar de Almería in Südspanien getestet werden soll.

Abbildung 3
Infrarotbild der solaren Schwefelsäurespaltung im HYTHEC Testreaktor im Sonnenofen des DLR, Köln-Porz ($T_{max} > 1300$ °C).



- Kreisprozesse auf der Basis von Schwefel**
 Schwefelbasierte Kreisprozesse wurden ursprünglich für die Kopplung mit Hochtemperaturwärme aus Kernreaktoren konzipiert. Die prominentesten sind der Schwefel/Jod-Prozess und der hybride Schwefelsäure-Prozess. Der thermisch- und damit solarrelevante Schritt ist bei beiden Prozessen die Spaltung von Schwefelsäure. Diese findet in Gegenwart von Katalysatoren bei ca. 850 °C und ohne Katalysatoren bei 1150 °C statt. Beide Kreisprozesse haben das Potenzial, eine thermische Effizienz von 40% zu erreichen. Allerdings sind besonders beim Schwefel/Iod-Prozess die korrosiven Medien ein Problem bei einer Vergrößerung der Reaktoren für einen späteren Produktionsprozess.

In dem EU co-finanzierten Projekt HYTHEC konnte beim DLR in Köln Porz die solarthermische Schwefelsäurespaltung demonstriert werden. Ein 10 kW_{th} Testreaktor wurde dort über mehr als 75 Stunden betrieben. Es konnten Umsätze von bis zu 55% erzielt werden. Bemerkenswert ist, dass keine Korrosion in den eingesetzten keramischen Materialien beobachtet wurde [8]. Parallel arbeiten Partner aus Frankreich, Spanien, Italien und Großbritannien an der Schließung des Kreislaufs.

Wasserstoff-Speicherung und -Nutzung

Ein wichtiger Punkt für die Verwendung von Wasserstoff als Energieträger im stationären und insbesondere im mobilen Bereich, ist die Frage der Speicherung.

Je nach Einsatzgebiet ist die Gewichtung der Eigenschaften eines Speichersystems unterschiedlich. Für einen mobilen Speicher sind vor allem niedriges Gewicht und geringes Bauvolumen wichtig. Bei stationären Anwendungen ist dagegen das Gewicht von untergeordneter Bedeutung. Zum jetzigen Zeitpunkt ist daher davon auszugehen, dass je nach Einsatzgebiet unterschiedliche Speichersysteme zum Einsatz kommen werden.

Wasserstoffspeichersysteme basierend auf Druck- und Flüssigwasserstoffspeicherung und mit leichten Abstrichen auch Systeme basierend auf Niedertemperatur-Metallhydriden sind technisch realisiert worden und kommerziell verfügbar.

Bei der Druckspeicherung konnten durch den Einsatz von Kompositbehältern deutliche Verbesserungen im Hinblick auf die Speicherkapazitäten erzielt werden [9],[10].

Bei der Flüssigwasserstoffspeicherung konnten durch zahlreiche Innovationen die Verdampfungsverluste während der Speicherung reduziert und der komplizierte Betankungsvorgang technisch handhabbar gestaltet werden [9], [11].

Bei den Metallhydriden hat es insbesondere Verbesserungen im Bezug auf die Reaktionskinetik und das Wärmemanagement gegeben. In der nahen Zukunft werden diese Systeme die Wasserstoffspeichertechnik bestimmen. Sie weisen jedoch derzeit noch Nachteile in Punkto Speicherkapazitäten, Speicherverlusten, Handhabbarkeit und Kosten auf.

Zahlreiche weitere Ansätze zur Speicherung von Wasserstoff befinden sich in der Forschung und Entwicklung. Als Beispiele seien hier die Speicherung in Mikrogaskugeln, komplexe Metallhydride, chemische Verbindungen wie Ammoniak

und die Speicherung in Kohlenstoff-Materialien (z. B. Nanotubes) genannt.

Ein großes Entwicklungspotenzial für die Zukunft besitzen die auf Magnesium fußenden Hochtemperaturmetallhydride und auch die komplexen Metallhydride (Alanate, Borhydride, Slurrys¹). Sie bieten zum Teil deutlich bessere Speicherkapazitäten als die konventionellen Speichermethoden, weisen aber derzeit noch Nachteile in Bezug auf Wärmemanagement, Reversibilität, Reaktionskinetik und Regeneration auf. Können diese Probleme gelöst werden, so stellen diese Systeme eine interessante Alternative für die Zukunft dar [12].

Fazit und Ausblick

Hochtemperaturprozesse zur solaren Wasserstoffzeugung, effiziente Speicher und Nutzungstechnologien sind Schlüsselkomponenten zur Implementierung einer nachhaltigen Wasserstoffwirtschaft. Ihre rasche Weiterentwicklung kann Deutschland einen wesentlichen Vorsprung bei der zukünftigen Energiebereitstellung bringen und damit ähnlich wie bei anderen Technologien zur Nutzung erneuerbarer Energien, eine weltweit führende Position sichern. Dieses Potenzial sollte aufbauend auf den oben beschriebenen Kompetenzen genutzt und ausgebaut werden.

Literatur

- [1] European Commission "Hydrogen energy and fuel cells – A vision of our futur" Final report of the high level group, EUR 20719 en (2003), ISBN 92-894-5589-6, p 23., https://www.hfpeurope.org/uploads/678/688/hydrogen-vision-report_HLG_2003_en.pdf
- [2] S. Möller, Kaucic, D., Sattler, C., „Hydrogen Production by Solar Reforming of Natural Gas: A Comparison Study of Two Possible Process Configurations,“ Journal of Solar Energy Engineering, vol. 128, pp. 16-23, 2006.
- [3] <http://www.oilnergy.com/1cashpet.htm#natgas>
- [4] SOLREF Homepage <http://www.solref.dlr.de/solref/>
- [5] E.A. Fletcher, R.L. Moen, "Hydrogen and Oxygen from Water," Science, 1977, 197, 1050-1056.
- [6] A. Steinfeld, „Solar thermochemical production of hydrogen – a review,“ Solar Energy, 78, 603-615, 2005
- [7] Sattler, C., Roeb, M., Klüser, R., Monnerie, N., de Oliveira L., Konstandopoulos, A.G., Agrafiotis, C., Zaspalis, V.T., Nalbandian, L., Steele, A.M., Stobbe, P., "Solar Hydrogen Production by a Two-Step Cycle based on Mixed Iron Oxides", Journal of Solar Energy Engineering, 128, 2006, 125-133.
- [8] Le Duigou, A., Borgard, J.M., Larousse, B., Doizi, D., Allen, R., Ewan, B.C., Priestman, G.H., Elder, R., Cerri, G., Salvini, C., Giovannelli, A., De Maria, G., Roeb, Noglik, A., Rietbrock, P.M., Mohr, S., de Oliveira, L., M., Monnerie, N., Schmitz, M., Sattler, C., Orden, A., de Lorenzo, D., Cedillo, J., Dechelotte, S., Baudouin, O. "HYTHEC: An EC funded search for a long term massive hydrogen production route using solar and nuclear technologies", Int. J. Hydrogen Energy, in press.
- [9] VIELSTICH (2003) Handbook of fuel cells fundamentals, technology and applications 3 Fuel cell technology and application Pt. 1. New York, NY, Wiley.
- [10] WWW.QTWW.COM (2006).
- [11] WWW.LINDE-GAS.DE
- [12] AU, M. & Jurgensen, A. (2006) Modified lithium borohydrides for reversible hydrogen storage. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 110:13, 7062-7067.

¹ Schlämme