



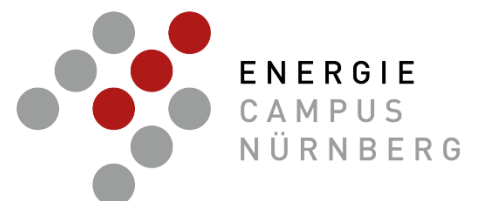
Handbook

Screening

Wasserstoff Technik

April 2021

Im Auftrag der N-ERGIE Aktiengesellschaft



Handbook

Screening Wasserstoff Technik

Autoren:

Thomas Plankenbühler,
Sebastian Kolb,
Katharina Herkendell,
Jürgen Karl,

Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik,
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Eine Studie im Auftrag der
N-ERGIE Aktiengesellschaft

Nürnberg, April 2021

© Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik
Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Fürther Straße 244f
D-90429 Nürnberg
Deutschland
<https://www.evt.tf.fau.de/>

Disclaimer

Die Bewertung der Technologien beruht auf der Recherche des Standes der Technik anhand aktueller Literatur und teilweise auf subjektiven Einschätzungen und Beurteilungen der AutorInnen aufgrund deren Kenntnisse und Erfahrungen aus der Energietechnik und Energiewirtschaft. Die Beurteilung kann sicherlich von anderen Gutachtern anders eingeschätzt werden und die Bewertung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Executive Summary

Ziel dieser Studie ist die Bereitstellung eines kompakten, wissenschaftlichen Überblicks für die Unternehmensführung der N-ERGIE als Entscheidungsbasis für künftige Investitionen in die Wasserstoffwirtschaft.

Prinzipiell kann Wasserstoff aus **Wasser** oder aus **Kohlenwasserstoffen** erzeugt werden. Obwohl die Elektrolyse von Wasser („electrochemical water splitting“) gemeinhin als die Schlüsseltechnologie für die Erzeugung von „grünem“ Wasserstoff erachtet wird, ist die Nutzung von Wasserstoff aus der Elektrolyse zunächst nur für hochpreisige Anwendungen wahrscheinlich. Am Energiemarkt **wettbewerbsfähige Preise** für „grünen“ Wasserstoff werden **am ehesten mit der thermochemischen Konversion biogener Reststoffe** erzielt.

Für die regionale Verteilung und kurzfristige Speicherung sind Sicherheitsaspekte bei der Handhabung entscheidend. Für den (transkontinentalen) Langstreckentransport und die saisonale Speicherung stehen vor allem die Kosten für das Wasserstoff-Trägermedium und die Möglichkeit der Nutzung bestehender Logistikinfrastrukturen im Vordergrund. Entsprechend sind flüssige organische Wasserstoffträger (liquid organic hydrogen carriers, LOHCs) vor allem für die regionale Wasserstofflogistik – beispielsweise als Ersatz von fossilem Heizöl – attraktiv, wogegen synthetische Treibstoffe, wie Methan, Methanol oder auch Ammoniak besonders für den Aufbau einer überregionalen Wasserstofflogistik in Betracht kommen.

Während die Zumischung von Wasserstoff in das Erdgasnetz heute bereits mit 10-20 Vol.-% erprobt wird, kommt der Aufbau neuer Wasserstoffpipelines bevorzugt für Industriestandorte in Frage, die einen hohen Absatz gewährleisten.

Für die Rückverstromung von Wasserstoff sind stationäre Brennstoffzellen naheliegend. Gasmotoren für 100 % Wasserstoff werden bereits angeboten. Gasturbinen müssen hingegen neu entwickelt werden.

Die etablierte Wasserstoffwirtschaft bedient heute vor allem Raffinerien und die Düngemittelindustrie. Künftig wird für den Mobilitäts- und Agrarsektor, aber auch für die Stahlindustrie der gesellschaftliche Druck zur Dekarbonisierung bzw. Defossilisierung steigen. In diesen Bereichen gibt es für die CO₂-Emissionsminderung kaum Alternativen zu grünem Wasserstoff. Daher liegt nahe, dass die Nachfrage dieser Sektoren preisbestimmend sein wird und dauerhaft hohe Wasserstoffpreise bewirkt. Eine wirtschaftliche Stromerzeugung aus grünem Wasserstoff wird möglicherweise zunächst auf hochpreisige Strom-Produkte (Regelenergie, Reserve- und Spitzenstrom) oder die Kraft-Wärme-Kopplung (mit Brennstoffzellen) beschränkt bleiben.

Die Erzeugung und Verteilung von „grünem“ Wasserstoff bietet Unternehmen aus der Energiewirtschaft künftig daher vermutlich **eine höhere Wertschöpfung als dessen Nutzung.**

Die regionale Erzeugung von Wasserstoff wird im Wettbewerb mit Importwasserstoff aus Regionen mit höherem Angebot an Windenergie und solarer Strahlung stehen. Mit regional erzeugtem Wasserstoff könnten vor allem dezentrale, hochpreisige Verbrauchersegmente erschlossen werden, wohingegen für Großverbraucher, wie Stahlwerke mittelfristig der Aufbau transkontinentaler Logistikstrukturen für die Nutzung von Importwasserstoff wirtschaftlicher werden könnte.

Nürnberg, im April 2021



Thomas Plankenbühler



Sebastian Kolb



Katharina Herkendell



Jürgen Karl

Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik,
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Inhalt

| | |
|---|-----|
| Executive Summary | 5 |
| Inhalt | 7 |
| Abkürzungen | 8 |
| Technologieverzeichnis | 9 |
| Abbildungsverzeichnis | 11 |
| 1. Einführung und Methodologie | 14 |
| 2. Technologien zur Erzeugung von grünem Wasserstoff | 19 |
| 2.1. Elektrolyse von Wasser („electrochemical water splitting“) | 24 |
| 2.2. Wasserstoff aus Biogas | 34 |
| 2.3. Wasserstoff aus biogenen Festbrennstoffen | 38 |
| 2.4. Technologie-Radar zur Erzeugung von Wasserstoff | 44 |
| 3. Technologien für den Transport von Wasserstoff | 62 |
| 3.1. Transport von Wasserstoff als Reinstoff | 64 |
| 3.2. Transport von Wasserstoff mit chemischen Speichern | 73 |
| 3.3. Technologie-Radar | 82 |
| 4. Technologien zur Speicherung von Wasserstoff | 85 |
| 4.1. Speicherung von Wasserstoff als Reinstoff | 87 |
| 4.2. Speicherung mit chemischen Speichern | 92 |
| 4.3. Technologie-Radar | 102 |
| 5. Technologien zur Rückverstromung von Wasserstoff | 106 |
| 5.1. Gasturbinen | 107 |
| 5.2. Gasmotoren | 109 |
| 5.3. Brennstoffzellen | 112 |
| 5.4. Schnelldampferzeugung (druckaufgeladene O ₂ /H ₂ -Verbrennung) | 119 |
| 5.5. Technologie-Radar | 121 |
| 6. Konkurrierende Nutzung von Wasserstoff | 124 |
| Weiterführende Literatur | 128 |

Abkürzungen

| | | | |
|-------|--|-------|---|
| AC | Alternating Current | KIT | Karlsruhe Institute of Technology |
| AEL | Alkaline Electrolyzer Cell | KOH | Kaliumhydroxid |
| AER | Absorption Enhanced Reforming | KWK | Kraft-Wärme-Kopplung |
| AFC | Alkaline Fuel Cell | LHV | Lower Heating Value |
| APU | Auxillary Power Units | LKW | Lastkraftwagen |
| ATR | Autothermal Steam Reforming | LNG | Liquified Natural Gas |
| BMBF | Bundesministerium für Bildung und Forschung | LOHC | Liquid Organic Hydrogen Carrier |
| CAPEX | Capital Expenditure | LPG | Liquefied Petroleum Gas |
| CB | Conduction Band | MCFC | Molten Carbonate Fuel Cell |
| CCS | Carbon Capture and Sequestration | MOF | Metalorganic Frameworks |
| CCU | Carbon Capture and Utilization | NaOH | Natriumhydroxid (Natriumlauge) |
| CFAA | Clean Fuel Ammonia Association | NAD | Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid |
| CLC | Chemical Looping Combustion | NADP | Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat |
| CNG | Compressed Natural Gas | NASA | National Aeronautics and Space Administration |
| DBT | Dibenzyltoluol ("Marlotherm") | OME | Polyoxymethylendimethylether (Oxymethylene Dimethyl Ethers) |
| DFB | Dual Fluidized Bed | OPEX | Operational Expenditure |
| DIN | Deutsches Institut für Normung | ORC | Organic Rankine Cycle |
| DLR | Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. | OTH | Ostbayerische Technische Hochschule |
| DME | Dimethylether | PAFC | Phosphoric Acid Fuel Cell |
| DOE | Department of Energy | PEM | Polymer-Electrolyte-Membrane |
| DRI | Direct Reduced Iron | PEMFC | Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cell |
| DVGW | Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. | PKW | Personenkraftwagen |
| ECN | Energy research Centre of the Netherlands | POX | Partielle Oxidation |
| EE | Erneuerbare Energien | PV | Photovoltaik |
| EEG | Erneuerbare-Energien-Gesetz | PVC | Polyvinylchlorid |
| EnCN | Energie Campus Nürnberg | R&D | Research and Development |
| EPFL | École polytechnique fédérale de Lausanne | RME | Rapsmethylester |
| EVT | Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik | SMR | Steam Methane Reforming |
| EWI | Energiewirtschaftliches Institut | SOEC | Solid Oxide Electrolyzer Cell |
| FAU | Friedrich-Alexander-Universität | SOFC | Solid Oxide Fuel Cell |
| FT | Fischer-Tropsch (Benzin, Diesel) | STH | Solar-to-Hydrogen |
| FWL | Feuerungswärmeleistung | TRL | Technology Readiness Level |
| HHV | Higher Heating Value | VB | Valence Band |
| IFF | Fraunhofer-Institut für Fabrikbetrieb und -automatisierung | WiBa | Wasserstoffinitiative Bayern |

Technologieverzeichnis

Technologien zur Erzeugung von grünem Wasserstoff 19

| | |
|--|----|
| Technologie-Steckbrief: Chlor-Alkali-Elektrolyse | 26 |
| Technologie-Steckbrief: Alkalische Elektrolyse | 28 |
| Technologie-Steckbrief: PEM Elektrolyse..... | 30 |
| Technologie-Steckbrief: SOEC Elektrolyse | 32 |
| Technologie-Steckbrief: Dampfreformierung von Biomethan..... | 36 |
| Technologie-Steckbrief: Sauerstoffvergasung von Biomasse..... | 40 |
| Technologie-Steckbrief: Wasserdampfvergasung von Biomasse..... | 42 |
| Technologie-Radar: Photokatalytische Wasserspaltung | 44 |
| Technologie-Radar: (Solar-) Thermische Wasserspaltung | 46 |
| Technologie-Radar: Fermentative Wasserstofferzeugung..... | 48 |
| Technologie-Radar: Enzymatische Wasserstofferzeugung..... | 51 |
| Technologie-Radar: Partielle Oxidation flüssiger und gasförmiger biogener Reststoffe | 53 |
| Technologie-Radar: Dry-Reforming von Biogas | 54 |
| Technologie-Radar: Biomethan-Pyrolyse..... | 55 |
| Technologie-Radar: elektrisch beheizte Wasserdampf-Vergasung von Biomasse..... | 57 |
| Technologie-Radar: Chemical Looping Reforming und Chemical Looping Hydrogen Production..... | 59 |
| Technologie-Radar: Vergasung mit Insitu-H ₂ -Abtrennung | 60 |
| Technologie-Radar: Plasma-Vergasung von Biomasse | 61 |

Technologien für den Transport von Wasserstoff 62

| | |
|--|----|
| Technologie-Steckbrief: Flüssigwasserstoff..... | 64 |
| Technologie-Steckbrief: Hochdruck-Wasserstoff..... | 67 |
| Technologie-Steckbrief: Wasserstoff in Pipelines..... | 69 |
| Technologie-Steckbrief: Kryo-Wasserstoff als „Slush“ | 72 |
| Technologie-Steckbrief: Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs)..... | 74 |
| Technologie-Steckbrief: Transport mit synthetischen Kohlenwasserstoffen | 77 |
| Technologie-Steckbrief: Transport als Ammoniak..... | 80 |
| Technologie-Radar: Redox-Zyklen für den Transport von Wasserstoff..... | 82 |
| Technologie-Radar: Electricity enhanced Biofuels..... | 83 |
| Technologie-Radar: Transport mit Feststoffen (Hydride, MOFs, Adsorbentien)..... | 84 |

Technologien zur Speicherung von Wasserstoff 85

| | |
|---|-----|
| Technologie-Steckbrief: Speicherung als Flüssigwasserstoff | 88 |
| Technologie-Steckbrief: Speicherung als Hochdruck-Wasserstoff | 89 |
| Technologie-Steckbrief: Speicherung in Kavernen | 90 |
| Technologie-Steckbrief: Speicherung mit LOHCs..... | 93 |
| Technologie-Steckbrief: Speicherung mit synthetischen Kohlenwasserstoffen..... | 95 |
| Technologie-Steckbrief: Speicherung mit Ammoniak | 97 |
| Technologie-Steckbrief: Speicherung mit Metall-Hydriden | 99 |
| Technologie-Radar: Speicherung von Wasserstoff mit Ameisensäure..... | 102 |
| Technologie-Radar: Speicherung von Wasserstoff mit Aminboranen | 103 |
| Technologie-Radar: Speicherung mit Adsorbentien (Zeolithe, Kohlenstoff, Nanotubes, MOFs) | 104 |

Technologien zur Rückverstromung von Wasserstoff 106

| | |
|---|-----|
| Technologie-Steckbrief: Wasserstoff in Gasturbinen | 107 |
| Technologie-Steckbrief: Wasserstoff in Gasmotoren..... | 109 |
| Technologie-Steckbrief: PEMFC | 113 |
| Technologie-Steckbrief: SOFC | 115 |
| Technologie-Steckbrief: MCFC | 117 |
| Technologie-Steckbrief: Schnelldampferzeugung..... | 119 |
| Technologie-Radar: PAFC | 121 |
| Technologie-Radar: Alkaline Fuel Cell (AFC) | 123 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-----------------|---|----|
| Abb. 1: | Einteilung von Wasserstoffherstellungs-technologien nach der Herkunft des Wasserstoffs..... | 18 |
| Abb. 2: | Technologien für die Erzeugung von grünem Wasserstoff (Stand 2020, OPEX: Strom 5 ct/kWh , Biomasse 50 €/t, CAPEX: 7500 Volllaststunden , Zins 2 %, 12 Jahre). | 22 |
| Abb. 3: | Technologien für die Erzeugung von grünem Wasserstoff (Stand 2020, OPEX: Strom 2 ct/kWh , Biomasse 50 €/t, CAPEX: 7500 Volllaststunden , Zins 2 %, 12 Jahre)..... | 22 |
| Abb. 4: | Technologien für die Erzeugung von grünem Wasserstoff (Stand 2020, OPEX: Strom 5 ct/kWh, Biomasse 50 €/t, CAPEX: 4000 Volllaststunden , Zins 2 %, 12 Jahre). | 23 |
| Abb. 5: | Technologien für die Erzeugung von grünem Wasserstoff (Stand 2020, OPEX: Strom 5 ct/kWh, Biomasse 50 €/t, CAPEX: 1500 Volllaststunden , Zins 2 %, 12 Jahre). | 23 |
| Abb. 6: | Publizierte und tatsächlich nutzbare Wirkungsgrade des Siemens PEM-Elektrolyseurs am Energiepark Mainz [13]. Die Darstellung des auf den oberen Heizwert (higher heating value, HHV) bezogenen Wirkungsgrades erhöht die im Wasserstoff scheinbar enthaltene Energie gegenüber der bei der Rückverstromung nutzbaren Energie um 18,2 %..... | 25 |
| Abb. 7: | Energiepark Mainz mit Siemens PEM-Elektrolyseur (Pressefoto Siemens)..... | 25 |
| Abb. 8: | Aufbau einer Alkalischen Elektrolysezelle | 28 |
| Abb. 9: | Demonstrationsanlage der E-TAC Wasserspaltung basierend auf membranfreier Alkalischer Elektrolyse des Start-Ups H2PRO, Gewinner der Shell Energy Challenge 2020. | 29 |
| Abb. 10: | Aufbau einer PEM-Elektrolysezelle | 30 |
| Abb. 11: | (a) Zellenspannung als Funktion der Stromdichte bei unterschiedlichen Stacktemperaturen. (b) Gesamtwirkungsgrade des Systems bei Stacktemperaturen von 60°C vs. 90°C. [24]. | 31 |
| Abb. 12: | Aufbau einer SOEC-Elektrolysezelle | 32 |
| Abb. 13: | U,I-Kennlinie einer Solid Oxide Cell (SOC) im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb. Im „thermoneutralen Punkt“ entspricht die durch Ohm'sche (Spannungs-) Verluste freigesetzte Wärme der für die Entropieänderung der Wasserspaltung notwendigen Wärme / Überspannung | 33 |
| Abb. 14: | Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas (H ₂ , CO) aus Erdgas bzw. Methan | 34 |
| Abb. 15: | N-ERGIE Biomethananlage Gollhofen (Bild: N- ERGIE) | 35 |
| Abb. 16: | HYDROPRIME-Anlage der Firma Linde bzw. Hydro-Chem zur kleinskaligen Dampfreformierung.. | 37 |
| Abb. 17: | Prozesskette zur Erzeugung von Wasserstoff aus fester Biomasse. Die Gaszusammensetzungen geben den Volumenanteil nach einer Trocknung der Gase an und hängen von den Prozessparametern und den eingesetzten Technologien ab..... | 38 |
| Abb. 18: | 8 MW _{FWL} Güssing-Vergaser für Biomasse der Fa. Repotec, Güssing, AT, 2003 | 39 |
| Abb. 19: | 60 MW _{FWL} Sauerstoffvergasungsanlage für Biomasse der Fa. CHOREN, Freiberg, 2007..... | 41 |
| Abb. 20: | Prinzip des Güssing-Vergasers (links) und des Heatpipe-Reformers (rechts). Die „Beheizung“ des Wirbelschicht-Vergasers erfolgt entweder durch heißes Bettmaterial (Sandkreislauf) oder durch Heizflächen (Heatpipes) in der Wirbelschicht. | 42 |
| Abb. 21: | 500 kW Wasserdampfvergasungsanlage („Heatpipe Reformer“) für Biomasse der Fa. agnion Inc., Pfaffenhofen, 2010 | 43 |
| Abb. 22: | Solar-to-hydrogen (STH) Wirkungs-grade, Fortschritt der Entwicklung. [9] | 44 |
| Abb. 23: | Elektrochemische Miniaturzelle zur photokatalytischen Wasserspaltung von Bernhard Kaiser, TU Darmstadt..... | 45 |

| | |
|---|----|
| Abb. 24: Solarturm SSPS-CRS der Plataforma Solar de Almería..... | 47 |
| Abb. 25: Zweistufiger thermochemischer Kreisprozess mit Ceroxid..... | 47 |
| Abb. 26: Laborplattenreaktor für optimales Lichtmanagement zur Wasserstoffherzeugung mit Mikroalgenkulturen am KIT innerhalb des BMBF geförderten Forschungsprojekts "HydroMicPro". | 49 |
| Abb. 27: Mehrstufige Vergärung zu Wasserstoff/Methan in bakterieller anaerober Dunkelfermentation. [54]..... | 50 |
| Abb. 28: Schematik der enzymatischen Wasserstoffproduktion aus Wasser und Stärke (Starch) basierend auf einer 17 Enzyme-basierten Biokatalyseprozess. Nach [55]. | 51 |
| Abb. 29: Enzymatische Wasserstoffproduktion ($\text{mmol l}^{-1} \text{h}^{-1}$ im Langzeitversuch über 9 Tage bei 80 °C mit konjugiertem Coenzym (NAD) in Gelb und intervallisch zugegebenem Substrat (Stärke). Nach [55]..... | 52 |
| Abb. 30: Dry Reforming „pilot reformer“ Anlage der Fa. Linde..... | 54 |
| Abb. 31: Technische Möglichkeiten zur Pyrolyse von Methan | 55 |
| Abb. 32: Im Aufbau befindliche Methanpyrolyseanlage der Firma Monolith Materials in Olive Creek, Nebraska (USA)..... | 56 |
| Abb. 33: Energiebilanz einer elektrisch beheizten Wasserdampf-Vergasung. Bioenergie kann nahezu vollständig in Wasserstoff umgesetzt werden. | 57 |
| Abb. 34: Prinzip des Absorption Enhanced Reforming (AER)-Prozesses. | 58 |
| Abb. 35: Chemical Looping Reforming (Partielle Oxidation, links) und Chemical Looping Hydrogen Production (rechts) in Dual Fluidized bed Reaktorsystemen. | 59 |
| Abb. 36: Nickel-Membranbündel und Labor-Heatpipe-Reformer am EVT [68]. | 60 |
| Abb. 37: Droptube Reaktor für die Plasmavergasung am EVT [41]. | 61 |
| Abb. 38: Spezifische Transportkosten für den Langstreckentransport (in €/MWh _{H₂} pro km), Annahmen: Zins: 2 %, Abschreibung 12 Jahre, 7500 Volllaststunden, Stromkosten 5 ct/kWh, Anlagenkosten und Verbrauchskosten nach [74], Laufleistung Schiffstransport 417 km/Tag, Daten für LNG nach [75], Preis LOHC: Marlotherm (DBT): 2,5-7 €/kg | 63 |
| Abb. 39: Wasserstoffkryospeicher der Firma Linde | 64 |
| Abb. 40: Funktionsweise eines Flüssigwasserstoff-Speichers. Der Wärmeeintrag über die Isolierung führt zur Teilverdampfung des flüssigen Wasserstoffs. Die Siedetemperatur (-253 °C) des flüssigen Wasserstoffs bei Umgebungsdruck (1 bar) bleibt dadurch erhalten..... | 65 |
| Abb. 41: Japanischer Flüssigwasserstofftanker von Kawasaki Heavy Industries, Foto: Kawasaki Heavy Industries..... | 66 |
| Abb. 42: Hochdruckwasserstoff-Tube-Trailer der Firma HyGear (Bildquelle: fuelcellsworks.com) | 68 |
| Abb. 43: Brenntechnische Eigenschaften für die 2. Gasfamilie nach DVGW Richtlinie 260 | 70 |
| Abb. 44: Stoffliche Speicherdichte (H/C bzw. H/N-Verhältnis) verschiedener chemischer Wasserstoffspeicher | 73 |
| Abb. 45: Hydrierung und Dehydrierung von Liquid Organic Hydrogen Carriers, LOHCs | 75 |
| Abb. 46: Logistikstruktur für den Transport von LOHCs (Bild: Hydrogenious) | 75 |
| Abb. 47: Erhöhung des Flächenertrags durch die ressourceneffiziente Nutzung von biogenem Kohlenstoff für „electricity enhanced Biofuels“ | 83 |
| Abb. 48: Mobile Wasserstoffspeicher für E-Scooter auf Basis von Metall-Hydriden | 84 |
| Abb. 49: Übliche Definitionen für die Speicherdichte bzw. Speicherkapazität chemischer Wasserstoffspeicher..... | 86 |

| | |
|--|-----|
| Abb. 50: Volumetrische Speicherdichte verschiedener chemischer Wasserstoffspeicher | 86 |
| Abb. 51: Round-Trip-Efficiency bzw. Power-to-Power-Wirkungsgrad und Verluste bei der Speicherung von reinem Wasserstoff (signifikante zusätzliche Verluste entstehen bei Flüssigwasserstoff bei Transport und Speicherung aufgrund des „Boil-offs“)..... | 87 |
| Abb. 52: Round-Trip-Efficiency bzw. Power-to-Power-Wirkungsgrad und Verluste bei der chemischen Speicherung von Wasserstoff (zusätzliche Verluste entstehen bei der Synthese aufgrund erhöhter Temperaturen und Drücke. Diese Verluste können insbesondere bei Großanlagen teilweise prozessintern genutzt und reduziert werden)..... | 92 |
| Abb. 53: Yaras „renewable hydrogen to ammonia“-Anlage für die Produktion CO ₂ -neutraler, „grünen“ Düngemittel, Pilbara, West-Australien (Foto: Yara) | 98 |
| Abb. 54: Zielvorgaben des US-amerikanischen Department of Energy (DOE) für die gravimetrische Speicherdichte fester Wasserstoffspeicher | 99 |
| Abb. 55: Beispielhafte Druck-Konzentrations-Isotherme (links) und Gleichgewichtsdruck und -temperaturen (rechts) verschiedener Metallhydride (nach [132] und [128]) | 100 |
| Abb. 56: Beispielhaft für die Hydrierung bzw. Dehydrierung von Aminboranen ([140]) | 103 |
| Abb. 57: GE Gasturbine GE-10 mit „nebenstehender“ Brennkammer für die Verbrennung wasserstoffhaltiger Synthesegase..... | 108 |
| Abb. 58: Wasserstoffverbrennungsmotor der Firma Keyou (Foto: Keyou) | 111 |
| Abb. 59: Übersicht existierender Brennstoffzelltypologien. | 112 |
| Abb. 60: Funktionsprinzip einer MCFC mit CO ₂ Kreislauf..... | 117 |
| Abb. 61: 250 kW Hot-Module der Fa. mtu CFC Solutions GmbH, Ottobrunn | 118 |
| Abb. 62: Prinzip der H ₂ /O ₂ Schnelldampferzeugung für Dampfkraftwerke | 119 |
| Abb. 63: 200 kW Onsi-PAFC Brennstoffzelle (PC25C) der EWAG AG in Nürnberg, 1998..... | 121 |
| Abb. 64: Bisher größte realisiertes PAFC-basiertes Kraftwerk in der Nähe von Tokio (11 MW _{el}), nicht mehr in Betrieb. | 122 |
| Abb. 65: Übersicht über unterschiedliche Wasserstoffanwendungen | 125 |
| Abb. 66: Übersicht über globale Wasserstoffwertschöpfung: Herstellung und Nutzung im Jahr 2019 ([171]) | 126 |
| Abb. 67: Abschätzung des weltweiten Bedarfs an grünem Wasserstoff für die Dekarbonisierung der Ammoniaksynthese, die Herstellung flüssiger Treibstoffe und in der Stahlindustrie | 127 |

1. Einführung und Methodologie

KURZFASSUNG:

Die Studie stellt den wissenschaftlichen Stand der Technik **zur Erzeugung, zum Transport, zur Speicherung und zur Rückverstromung von grünem Wasserstoff** knapp und in Form von Steckbriefen zusammen. Um eine Vergleichbarkeit wirtschaftlich relevanter Daten (vor allem der Wasserstoffherstellungskosten) zu gewährleisten, wurden aus der Literatur ausschließlich grundlegende Eingangsgrößen (z.B. spezifische Anlagenkosten, Speicherdichten und Wirkungsgrade) entnommen und in Absprache mit dem Auftraggeber mit einheitlichen, für die Energiewirtschaft üblichen weiteren Randbedingungen (Laufzeiten, Zinssatz, Abschreibungsdauern, etc.) ausgewertet.

Technologie-Steckbriefe beschreiben Technologien mit hoher technischer Relevanz und Verfügbarkeit (Priorität 1) und Technologien mit hohem technischen Potential aber derzeit noch geringer Verfügbarkeit (Priorität 2). Technologien mit derzeit unklarem technischen Potential oder noch nicht verfügbare Technologien (Priorität 3) werden verkürzt im Sinne eines **Technologie-Radars** diskutiert.

Abweichend von der „Farbenlehre“ einiger anderer Quellen wird in dieser Studie auch erneuerbarer Wasserstoff aus biogenen Quellen als grüner Wasserstoff gewertet.

Zielsetzung der Studie

Die Energiewende und die landes- und bundesweite Förderung der Erzeugung und Nutzung von „grünem“ Wasserstoff stellen regionale und überregionale Energieversorger vor die Aufgabe, ihre Unternehmen auf den weiteren Wandel der Energiewirtschaft vorzubereiten.

Ziel dieser Studie ist es, einen kompakten und unabhängigen wissenschaftlichen Überblick zu erstellen, der der Unternehmensführung der N-ERGIE zur Orientierung und als Entscheidungsbasis für den Umbau und künftige Investitionen dienen kann.

Im Folgenden werden dafür die für die Erzeugung, den Transport, die Speicherung und die Rückverstromung von Wasserstoff in Frage

kommenden Technologien im Stil eines „Management-Handbooks“ beschrieben und analysiert.

Für Technologien mit hoher technischer Relevanz und Verfügbarkeit (Priorität 1) und Technologien mit hohem technischen Potential aber derzeit noch geringer Verfügbarkeit (Priorität 2) werden ausführlich

- Entwicklungsstand,
- Funktionsweise,
- technische Risiken,
- wirtschaftliche Risiken

und

- die Marktsituation

diskutiert. Für Technologien mit derzeit unklarem technischen Potential oder noch nicht verfügbare Technologien (Priorität 3) werden im Sinne eines „Technologie-Radars“ lediglich

- Entwicklungsstand

und

- Funktionsweise

beschrieben.

Aufbau der Studie

Entsprechend sind alle Technologien nur kurz charakterisiert und auf die für einen Einsatz in der Energiewirtschaft relevanten Merkmale reduziert. Ein „**Steckbrief**“ fasst für jede der betrachteten Technologien die wichtigsten Merkmale (Technologiereifegrad/Technology Readiness Level TRL, Kosten, Wirkungsgrade bzw. Speicherdichten) zusammen.

Die weiterführenden Erläuterungen zum Entwicklungsstand und zur Technik basieren auf aktueller wissenschaftlicher Sekundärliteratur und verweisen vorwiegend auf aktuelle Review-Artikel. Die Analyse der „Marktsituation“ basiert jeweils auf aktuellen Webrecherchen und verweist mit Links auf exemplarische, relevante Quellen.

Kapitel 2 diskutiert die Technologien zur Erzeugung von grünem Wasserstoff. Trotz der derzeitigen Diskussion zur Definition des grünen Wasserstoffs („Farbenlehre“) bezieht das Kapitel neben Verfahren zur Erzeugung aus Elektrizität (z.B. Elektrolyse) auch die Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus biogenen Quellen ein.

Die **Kapitel 3** und **4** betrachten den Transport bzw. die Speicherung von Wasserstoff als Reinstoff und mit chemischen Speichern. Zentral für beide Kapitel ist die erreichbare Speicherdichte. Die Diskussion des Transports umfasst zusätzlich auch

die Verfahren und Kosten zur Herstellung chemischer Wasserstoffspeicher, während die Bewertung der kompletten Prozesskette, die „Round-Trip-Efficiency“ der Verfahren im Kapitel Speicher zusammengefasst ist.

Kapitel 5 analysiert die Rückverstromung des Wasserstoffs. Das Kapitel beschränkt sich auf die Verwendung des wieder freigesetzten Wasserstoffs (nicht der chemischen Wasserstoffspeicher) in Mischungen und als Reinstoff.

In **Kapitel 6** werden abschließend Optionen für die konkurrierende Nutzung von Wasserstoff, z.B. als chemischer Grundstoff, der energiewirtschaftlichen Nutzung gegenübergestellt.

Hinweise zur Datenbasis

Kernproblem einer zusammenfassenden Wertung unterschiedlichster Technologien mit differierendem Entwicklungsstand sind die abhängig von der Quelle, dem Zeitpunkt und der Perspektive der Veröffentlichung sehr unterschiedlichen, teils sich widersprechenden, Literaturdaten. Widersprüchlich sind vor allem oft Daten zu Kosten und Wirkungsgraden. Stark variieren auch die für Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen, neben den spezifischen Anlagenkosten und Wirkungsgraden, ausschlaggebenden Energiekosten (vor allem Strompreise), CO₂-Kosten, Laufzeiten, Zinssätze und Abschreibungsdauern, sowie Erlöse aus Wärmeverkäufen, etc.

Aus diesem Grund wurden im Folgenden nur grundlegende Daten, wie spezifische Anlagenkosten, Speicherdichten und Wirkungsgrade der Literatur entnommen. Die weiteren, für Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen notwendigen **Randbedingungen wurden vereinheitlicht** und in Absprache mit dem Auftraggeber mit den **für Energieversorger üblichen Werten** festgelegt.

Beurteilung des Entwicklungsstands von Technologien

Um den technischen Entwicklungsstand und damit auch die Marktnähe, beziehungsweise Marktreife, der vorgestellten Technologien zu vergleichen, wird im Folgenden das **Konzept des Technologie-Reifegrads (engl. Technology Readiness Level, kurz TRL)** verwendet. Dazu dient eine neunstufige Skala, die einst von der NASA aufgestellt wurde und mittlerweile auch in Europa weit verbreitet ist, um Zukunftstechnologien zu klassifizieren.

- TRL 1 – Beobachtung und Beschreibung des Funktionsprinzips: Wissenschaftliche Grundlagenforschung ist abgeschlossen, ein bestimmtes Phänomen oder ein Prozess kann skizziert und umrissen werden
- TRL 2 – Beschreibung des Konzepts und/oder Anwendung einer Technologie: Theoretische Betrachtung auf bestimmte Anwendungsfelder, Identifikation von Einsatzgebieten, modellhafte Beschreibung
- TRL 3 – Nachweis der Funktionstüchtigkeit / Proof-of-Concept: Konzept wurde überprüft, die prinzipielle Machbarkeit wurde im Labor nachgewiesen
- TRL 4 – Versuchsaufbau im Labor: Prototyp wird im Labor errichtet und getestet, Versuchsbetrieb in Anlehnung an den späteren Einsatz
- TRL 5 – Versuchsaufbau in Einsatzumgebung: Prototyp wird mit Schnittstellen in umgebenden Prozess versehen und im Feld getestet; die technische Machbarkeit wird demonstriert, allerdings nur teilintegriert und meist in geringem Maßstab
- TRL 6 – Prototyp in Einsatzumgebung: Prototyp wird in realer Einsatzumgebung getestet und teilweise in bestehende

Systeme integriert; Anlage meist in kleinem Maßstab im Vergleich zum umgebenden Prozess

- TRL 7 – Prototyp im Einsatz: Demonstrationsbetrieb, Scale-up in die Größenordnung des realen Prozesses bzw. der Einsatzumgebung. Einbettung in Betriebs- und Sicherheitsketten des Standorts
- TRL 8 – Qualifiziertes System mit Nachweis der Funktionstüchtigkeit im Einsatzbereich: Die Entwicklung des Systems ist abgeschlossen, das System ist voll einsatzbereit und weitgehend dokumentiert und beschrieben, die Funktionstüchtigkeit ist mit Modellen und Simulationen überprüft. Wenig Betriebserfahrung im Langzeitbetrieb vorhanden
- TRL 9 – Qualifiziertes System mit Nachweis des erfolgreichen Einsatzes: Das System wurde in seinem Betriebsumfeld intensiv getestet und demonstriert, umfangreiche Erfahrungen damit sind vorhanden, Prozess ist vollständig demonstriert

Diese Skala wird vor allem auch in Förderkontexten verwendet, um Ausschreibungstexte zu konkretisieren. Förderungen wissenschaftsnaher Ministerien (z.B. BMBF) zielen typischerweise auf die TRLs 1-3 ab, während Wirtschaftsministerien höhere TRLs für Fördermaßnahmen adressieren.

Die Zeit bis zur Marktreife ist daraus auch grob abzuleiten:

- TRL 1 und 2 Grundlagenforschung
Marktreife in 8-15 Jahren
- ab TRL 3 Entwicklung
Marktreife in 5-13 Jahren
- ab TRL 7 Markteinführung
Marktreife in bis zu 5 Jahren

„Farbenlehre“ des Wasserstoffs

Die mit Abstand größte Menge des weltweit hergestellten Wasserstoffs wird derzeit aus fossilem Erdgas mittels Dampfreformierung gewonnen. Regenerativ erzeugter Wasserstoff nimmt demnach gerade noch eine Nischenrolle ein. In Abgrenzung zum fossil erzeugten Wasserstoff wurde in den letzten Jahren der Begriff des grünen Wasserstoffs für regenerativ erzeugten Wasserstoff geprägt.

Ausgehend davon haben sich für die verschiedenen, teils auch neuen, Wasserstoff-erzeugungstechnologien weitere Farbzuteilungen im Sprachgebrauch entwickelt und verankert. Dabei ist festzuhalten, dass keine allgemeingültige Regelung dazu existiert.

Derzeit finden allerdings fünf Farben weite Verbreitung:

- **Grüner Wasserstoff** ist Wasserstoff aus erneuerbaren Quellen. Manchmal wird auch nur Elektrolyse-Wasserstoff aus erneuerbarem Strom als grüner Wasserstoff bezeichnet, und Wasserstoff aus Biomasse davon abgegrenzt. Im Folgenden wird hier auch erneuerbar erzeugter Wasserstoff aus Biomasse als grüner Wasserstoff bezeichnet, um ihn klar von fossilem Wasserstoff zu unterscheiden.¹
- **Grauer Wasserstoff** ist Wasserstoff aus fossilen Quellen und wird beispielsweise aus fossilem Erdgas, Kohle oder Erdöl gewonnen.
- Als **Blauer Wasserstoff** wird Wasserstoff bezeichnet, wenn das bei der Gewinnung fossilen Wasserstoffs entstehende CO₂ nicht in die Atmosphäre gelangt, sondern mittels Carbon Capture and Storage/Utilization (CCS/CCU) abgeschieden, gespeichert oder

weitergenutzt wird. Dadurch kann – im Falle einer dauerhaften und sicheren Lagerung – die Klimabilanz fossiler Brennstoffe verbessert werden.

- Der Begriff des **Türkisen Wasserstoffs** ist relativ jung und bezeichnet Wasserstoff aus der Spaltung (Pyrolyse) von Methan, bei der nur wenig gasförmiges CO₂, sondern vielmehr fester Kohlenstoff entsteht. Dieser kann ähnlich wie bei CCS abgetrennt und beispielsweise unter Tage gelagert werden. Voraussetzung ist hier allerdings der Betrieb mittels erneuerbarer Energien (insbesondere Strom). Das skizzierte Verfahren ist nicht nur mit fossilem Erdgas möglich, sondern kann theoretisch auch mit biogenem Methan eingesetzt werden (und wird dazu auch unten näher erläutert); in diesem Fall würde der entstehende Wasserstoff auch gleichzeitig in die Kategorie des grünen Wasserstoffs fallen.
- **Roter Wasserstoff** ist Wasserstoff aus Kernenergie (typischerweise aus der Wasserelektrolyse mittels Stroms).

Es zeigt sich also, dass die Einteilung in verschiedene Farben weder abschließend noch eindeutig erfolgen kann. Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) unterscheidet so beispielsweise nur zwischen den Kategorien des grünen, blauen, türkisen und grauen Wasserstoffs, während andere AutorInnen teilweise ausführlicher differenzieren².

Uneinheitlich ist die Einordnung des Wasserstoffs aus Biomasse. Dieser Wasserstoff wird teilweise als „oranger“ Wasserstoff beschrieben, um der oft fragwürdigen CO₂-Bilanz der Nutzung von Energiepflanzen Rechnung zu tragen. Aufgrund der hohen CO₂-Emissionen beim Anbau und der Weiterverarbeitung von Energiepflanzen, z.B. zu

¹ Siehe dazu auch das Positionspapier des Zentrums Wasserstoff Bayern H2.B unter <https://h2.bayern/2021/02/03/erkennung-von-gruenem-wasserstoff-aus-biomasse-weiterhin-dringend-geboten-stellungnahme-zum-entwurf-des-bimschg/>

² z.B. Institut für Klimaschutz, Energie und Mobilität e.V. (IKEM), Studie "Wasserstoff-Farbenlehre: Rechtswissenschaftliche und rechtspolitische Kurzstudie"

Bioethanol, ist die Nutzung von „Biomasse vom Acker“ tatsächlich kritisch zu werten. Da allerdings die Nutzung der sehr viel höheren Potentiale biogener (auch forstwirtschaftlicher) Reststoffe gemeinhin als CO₂-neutral betrachtet werden kann, wird im Folgenden auch Wasserstoff aus Biomasse als „grün“ betrachtet.

Dabei müssen bei der Betrachtung der „Farbenlehre“ auch die jeweiligen Partikularinteressen berücksichtigt werden: Beispielsweise wäre türkiser Wasserstoff (aus der Methanpyrolyse) wiederum auch als Untergruppe von blauem Wasserstoff (fossil plus Kohlenstoffabscheidung) bzw. „grünem“ (im Fall von Biomethan als Ausgangsstoff) Wasserstoff begreifbar.

Der Definition einer eigenen Farbe für eine bestimmte Technologie liegt hier auch eine Motivation der Schaffung einer bedeutsamen Marke zugrunde. Da beim türkisenen Wasserstoff meist auf fossiles Erdgas als Ausgangsstoff zurückgegriffen wird, kann dieses dadurch von in der Öffentlichkeit als kritisch wahrgenommenen CCS-Technologien abgegrenzt und gleichzeitig als Alternative zu grünem Wasserstoff, beispielsweise aus Power-to-Gas-Konzepten, gehandelt werden. Aufgrund der hohen vorgelagerten Methanverluste (fugitive methane emissions) der Erdgaswirtschaft ist die derzeitige Priorisierung von Wasserstoff aus der Methanpyrolyse von fossilem Erdgas als „fast grün“ (= türkis) aus Sicht der AutorInnen fragwürdig. Im Gegenteil ist davon auszugehen, dass die derzeit auch in Deutschland verstärkt aufkommende Diskussion um

vorgelagerte Methanemissionen die Nutzung von fossilem Erdgas eher in Frage stellen wird³.

Ebenso kann die Ausdifferenzierung des grauen Wasserstoffs in die Derivate braun (H₂ aus Braunkohle) und schwarz (H₂ aus Steinkohle) aus der Motivation heraus erfolgen, bestimmte klimaschädliche Technologien von noch ungünstigeren Verfahren abzugrenzen und dadurch zu legitimieren.



Abb. 1: Einteilung von Wasserstofferzeugungstechnologien nach der Herkunft des Wasserstoffs

³ Vorgelagerte Methanemissionen werden derzeit noch sehr unterschiedlich geschätzt. Die meisten Studien beziehen sich auf die Förderung in den USA und gehen von Verlusten zwischen 1,3 und 7,9 % bei der Förderung aus [174]. Hinzu kommen Verluste bei Transport und Verteilung. Bei mittleren Verlusten von 3,6 % [175] errechnen sich mit dem GWP20 des Methans von 87 für türkischem Wasserstoff“ CO₂-äquivalente

Treibhausgasemissionen von 0,094 kg_{CO₂,Eq}/kWh (zum Vergleich: Erdgas 0,2 kg_{CO₂,Eq}/kWh nur durch die Verbrennung, Steinkohle 0,34 kg_{CO₂,Eq}/kWh). Wasserstoff aus der Methanpyrolyse bietet unter diesen Vorzeichen also keine signifikante Reduktion der Klimawirksamkeit gegenüber fossilen Energieträgern.

2. Technologien zur Erzeugung von grünem Wasserstoff

KURZFASSUNG:

Obwohl die Elektrolyse, insbesondere die PEM-Elektrolyse, gemeinhin als die Schlüsseltechnologie für die Erzeugung von „grünem“ Wasserstoff erachtet wird, ist unklar, ob die in der Literatur erwarteten Kostenziele von 500 €/kW_{H₂} in den nächsten Jahren erreicht werden. Die Leistungsdichte ist gering und der Material- und Hardware-Aufwand entsprechend hoch. **Kurz- und mittelfristig ist die Nutzung von Wasserstoff aus der Elektrolyse daher für hochpreisige Anwendung** (Speicherung, grid balancing, industrielle H₂-Nutzung) **wahrscheinlich**. Wettbewerbsfähige Preise für Märkte mit sehr hohem Energiebedarf (Wärmemarkt, Mittel- und Grundlaststromerzeugung, Transportsektor) werden mit Elektrolyseuren möglicherweise bis auf weiteres nicht erreicht. **Weitaus höhere Leistungsdichten zeichnen** die für die Erzeugung von fossilem Wasserstoff etablierten **thermochemischen Technologien aus**. Auch mit diesen Technologien kann „grüner“ Wasserstoff erzeugt werden, wenn statt Erdgas, Naphtha oder Kohle biogene Rohstoffe eingesetzt werden. Langfristig versprechen thermische Verfahren mit Redox-Zyklen besonders hohe Leistungsdichten.

Technische Optionen zur Herstellung von Wasserstoff

Wasserstoff kann entweder aus **Wasser** oder aus **Kohlenwasserstoffen** erzeugt werden.

Für die Erzeugung von grünem **Wasserstoff aus Wasser („water splitting“)** wird der elektrochemischen Wasserspaltung, der Elektrolyse mit Strom aus erneuerbaren Quellen, die höchste Bedeutung zugesprochen. Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten ist die Spaltung von Wasser über photokatalytische (Beispiel Photosynthese) oder (solar-) thermische Verfahren (mit Redox-Zyklen).

Für die Erzeugung von grünem **Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen** kommen prinzipiell dieselben Verfahren in Frage, die heute für die großtechnische Erzeugung von Wasserstoff aus Kohle, Erdgas oder Rohöl etabliert sind. Diese Verfahren können entweder biogene Festbrennstoffe (z.B. Holz, biogene Reststoffe, Biokohle) umsetzen, oder biogene Gase oder Öle (z.B.

Biomethan, Bioethanol oder Pyrolyseöle) weiterverarbeiten.

Verfahren, die erneuerbaren Strom nutzen, um biogene Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff zu wandeln (z.B. Plasmavergasung von Biomasse) sind bislang nicht etabliert.

Kosten der Herstellung von Wasserstoff

Für eine wirtschaftliche Betrachtung der Wasserstofferzeugung werden meist die **Wasserstoffkosten in €/kg_{H₂}** herangezogen. Um die Kosten in Relation zu anderen Energiearten zu setzen, werden die Wasserstoffkosten im Folgenden zusätzlich als **spezifische Wasserstoffgestehungskosten in €/MWh_{H₂}** angegeben.

Da die in der Literatur angegebenen Werte oft auf unterschiedlichen Rahmenbedingungen basieren (siehe oben) werden die in **Abbildung 2 bis 5** angegebenen Kosten ausschließlich aus

publizierten, in Tabelle 1 zusammengefassten, spezifischen Anlagenkosten und Wirkungsgraden berechnet. Die Rahmenbedingungen für die Berechnung von CAPEX und OPEX (Zinsen, Abschreibungsdauer, Jahresvolllaststunden und Strom- bzw. Biomassekosten) werden einheitlich angesetzt.

Jede Kostenbetrachtung hängt natürlich entscheidend von den zugrundeliegenden Annahmen ab. Im Folgenden werden vereinfachend nur die investitionsgebundene Kosten w_i (CAPEX) und die verbrauchsgebundene Kosten w_v (OPEX, ohne Personalkosten) betrachtet.

Tabelle 1: Technologiespezifische Annahmen zur Kostenberechnung für die Herstellung von Wasserstoff (Annahmen: Zins: 2 %, Abschreibung 12 Jahre, 7500 Volllaststunden, Stromkosten 5 ct/kWh, Biomassekosten 50 €/t)

| Technologie | Anlagenkosten | | Leistungsbereich | | Wirkungsgrad | | Quellen |
|--|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|----------|---------------------|
| | spez. Investk. €/kW _{H2} | Leistung MW _{H2} | min MW _{H2} | max MW _{H2} | min % | max % | |
| Wasserstofferzeugung aus Strom (Großhandelspreis 5 ct/kWh) | | | | | | | |
| Chlor-Alkali-Elektrolyse | 800 | 2 | 2 | 100 | 40 | 60 | [1] |
| Alkalische Elektrolyse | 1100 | 1 | 0,1 | 160 | 63 | 70 | [2] |
| PEM Elektrolyse | 2000 | 1 | 0,3 | 24 | 56 | 70 | [2] |
| SOEC Elektrolyse | 3500 | 0,1 | 0,1 | 0,5 | 60 | 90 | [2] |
| Wasserstofferzeugung aus Biomasse (Großhandelspreis 50 €/t bzw. 1,64 ct/kWh ⁴) | | | | | | | |
| Sauerstoffvergasung (Flugstrom, Wirbelschicht) | 900 | 275 | 10 | 500 | 60 | 70 | [3] |
| Sauerstoffvergasung (Festbett) | 1650 | 0,2 | 0,02 | 5 | 60 | 70 | Carmen ⁵ |
| Wasserdampfvergasung | 1500 | 1 | 1 | 30 | 60 | 70 | eigene Schätzung |
| Wasserstofferzeugung aus Biomethan (Großhandelspreis 7 ct/kWh) | | | | | | | |
| Dampfreformierung (dezentral) | 310 | 2,1 | 1 | 220 | 75 | 80 | [4] |
| Biomethan-Pyrolyse | 2800 | 25 | 3 | 560 | 39 | 54 | [2] |
| sonstige | | | | | | | |
| Bio-Photolyse | n/a | n/a | n/a | n/a | 8 | 12 | [5] |
| Dunkel-Fermentation | n/a | n/a | n/a | n/a | 60 | 80 | [6] |
| (Solar-) Thermische Wasserspaltung | 2400 | 1,4 | 0,1 | 140 | 10 | 26 | [7] ⁶ |
| Photokatalytische Wasserspaltung | n/a | n/a | n/a | n/a | 4 | 25 | [7] ⁶ |

⁴ Biomassepreis von 50 €/t. Wassergehalt ca. 40 %, Heizwert 11 MJ/kg

⁵ Daten für Luftvergasung <https://www.landwirtschaftskammer.de/duesse/znr/pdfs/2014/2014-01-29-waerme-08.pdf>: Aufschlag für Umrüstung auf O₂/H₂O-Vergasung 30 %

⁶ STH (solar-to-hydrogen) Wirkungsgrad: definiert als die Energie des erzeugten Nettowasserstoffs (LHV) geteilt durch die konsumierte Vollspektrum-Sonnenenergie

Die Wasserstoffgestehungskosten w errechnen sich damit aus den investitionsgebundenen und verbrauchsgebundenen Wasserstoffgestehungskosten.

$$w = w_i + w_v$$

mit den investitionsgebundenen Wasserstoffgestehungskosten

$$w_i = a \cdot S_i / z$$

mit spezifischen Investitionskosten S_i , dem Annuitätenfaktor $a = (p(1+p)^n) / ((1+p)^n - 1)$, dem Zinssatz $p = 2\%$ und der Abschreibungsdauer $n = 12$ Jahre sowie der Jahresvolllaststunden z .

Die verbrauchsgebundenen Wasserstoffgestehungskosten

$$w_v = w_{el} / \eta \quad \text{bzw.} \quad w_v = S_B / (H_{u,B} \cdot \eta)$$

betrachten vereinfachend nur den Strombezug w_{el} bzw. die Biomasse-Kosten S_B , den unteren Heizwert der Biomasse H_u und jeweils die Konversionswirkungsgrade η . Die in **Tabelle 1** gelisteten Kosten) und Wirkungsgrade jeder Technologie werden der Literatur entnommen und teilweise aufgrund eigener Erfahrungswerte geschätzt.

Maßgeblichen Einfluss haben vor allem die verbrauchsgebundenen Kosten, also die Strombezugskosten und die Biomassekosten. Beide Werte können je nach Standort erheblich variieren. Biomassekosten hängen zudem stark von der eingesetzten Biomassesorte und Qualität ab. Um die berechneten Wasserstoffgestehungskosten vergleichen zu können, wurden sowohl für Strom als auch Biomasse eher niedrige, für Großverbraucher erzielbare Preise von 5 ct/kWh für den Strombezug, 50 €/t für Biomasse und 70 €/MWh für Biomethan angenommen.

Für die Auswertung in den **Abbildungen 2-5** werden die Wirkungsgrade im, in Tabelle 1

angegebenen, Wertebereich variiert. Die spezifischen Investitionskosten werden mit einem ein Lernfaktor/Skalierungsfaktor von 0,85 skaliert⁷ [10].

Die **Abbildungen 2-5** zeigen die Abhängigkeit der Wasserstofferzeugungskosten von Anlagengröße und dem Wirkungsgrad für den Einsatz in Grundlast (7500 Jahresvolllaststunden). Im Grundlastbetrieb wird die Wasserstofferzeugung maßgeblich aus den verbrauchsgebundenen Kosten (OPEX), also dem Strombezug der Elektrolyseure und aus den Kosten der eingesetzten Biomasse bestimmt. **Aus Biomasse erzeugter Wasserstoff erzielt dabei deutlich niedrigere Erzeugungskosten.** Der angenommene Biomassepreis von 50 €/t (Wassergehalt ca. 40 %, Heizwert 11 MJ/kg), entspricht 1,64 ct/kWh und liegt damit deutlich unter den angenommenen Strombezugskosten von 5 ct/kWh.

Auch zeigt sich, dass der Wirkungsgrad im Grundlastbetrieb einen signifikanten Einfluss auf die Wasserstofferzeugungskosten hat. Nicht berücksichtigt sind in dieser vereinfachten Darstellung Zusatzerlöse, beispielsweise durch die erzeugten Chemikalien bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse, oder durch den Wärmeverkauf bei der Biomassevergasung.

Drastisch teurer wird der Wasserstoff bei sonst gleichen Randbedingungen, wenn die Erzeugung nicht in Grundlast, sondern beispielsweise mit „Überschussstrom“ mit nur 1500 Volllaststunden eingesetzt wird. Bei den geringen Auslastungen dominieren naturgemäß die kapitalgebundenen Kosten (CAPEX). Die Wasserstofferzeugungskosten verdoppeln sich nahezu auf Preise von 200 €/MWh, also **fast das 10-fache heutiger fossiler Erdgas-Großhandelspreise.**

⁷ Durch einen Lernfaktor/Skalierungsfaktor von $D=0,85$ reduzieren sich die Kosten $s(P)$ bei einer Verdoppelung der

Stückzahl/Anlagenleistung P auf 85 % der ursprünglichen Kosten: $s_i(P) = s_i(P_{\text{Nenn}}) \cdot D^{\ln(P)/\ln 2}$ [10]

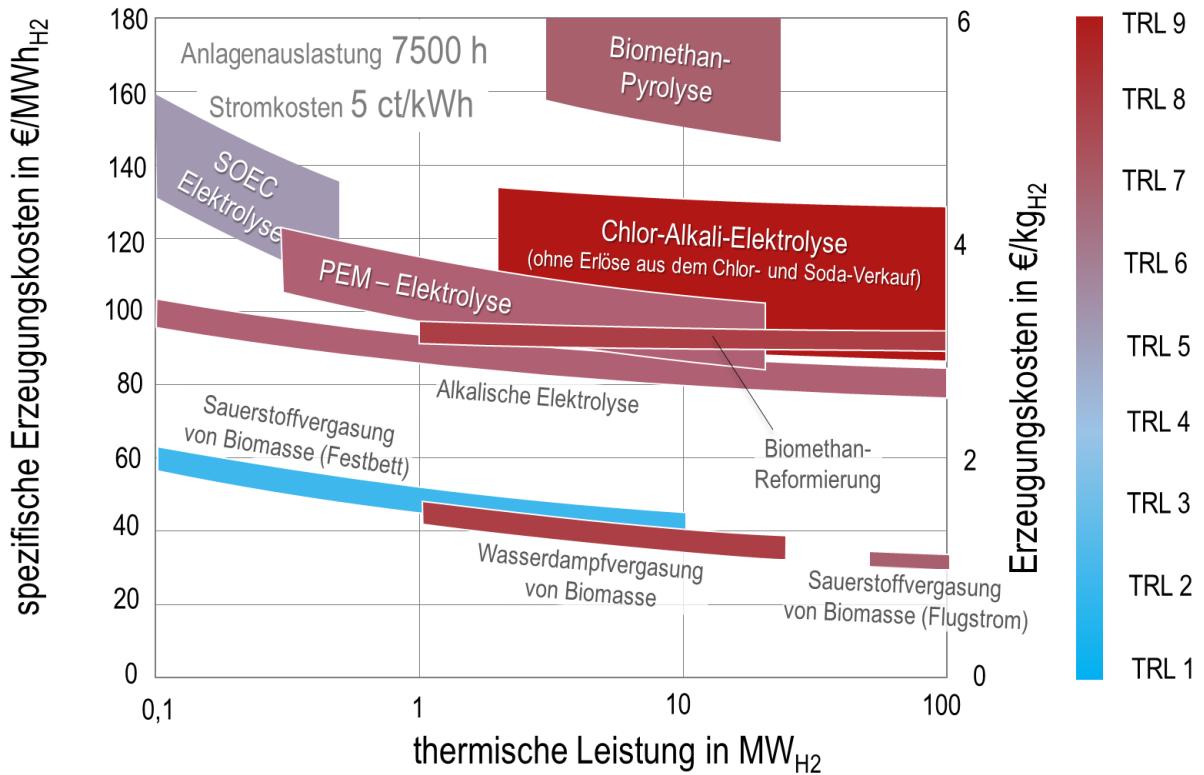


Abb. 2: Technologien für die Erzeugung von grünem Wasserstoff (Stand 2020, OPEX: **Strom 5 ct/kWh**, Biomasse 50 €/t, CAPEX: **7500 Volllaststunden**, Zins 2 %, 12 Jahre).

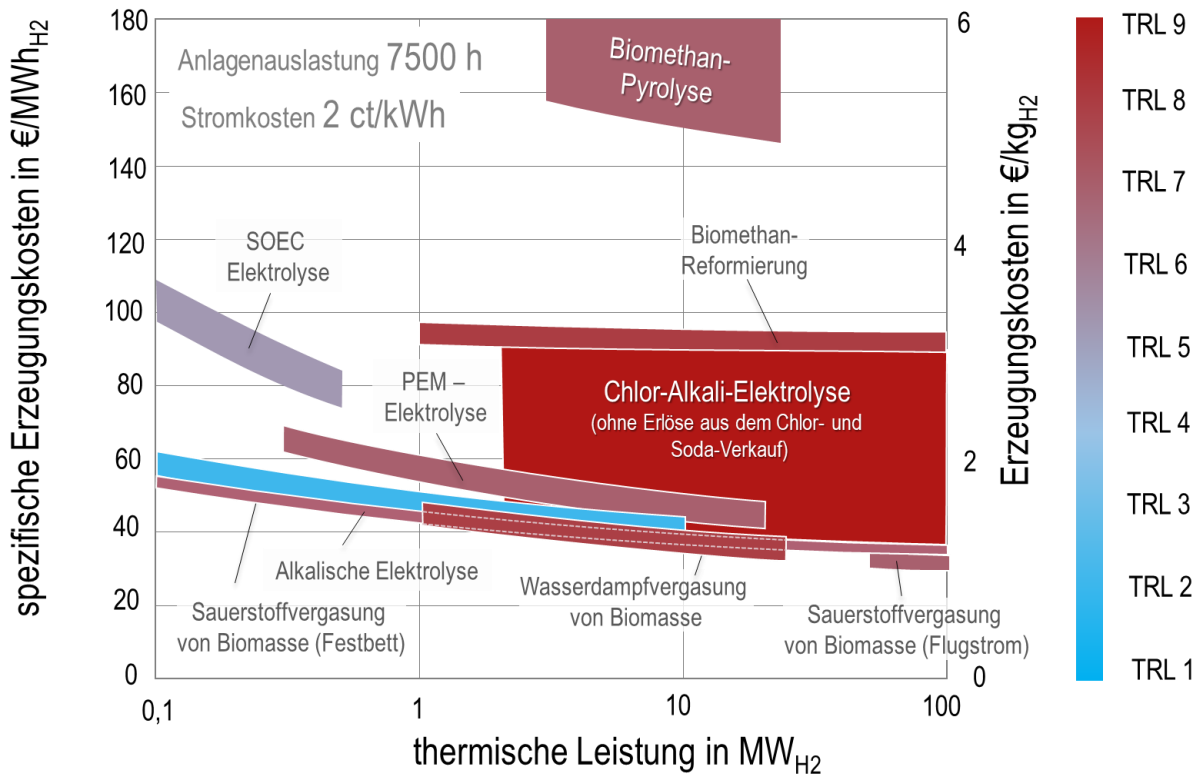


Abb. 3: Technologien für die Erzeugung von grünem Wasserstoff (Stand 2020, OPEX: **Strom 2 ct/kWh**, Biomasse 50 €/t, CAPEX: **7500 Volllaststunden**, Zins 2 %, 12 Jahre).

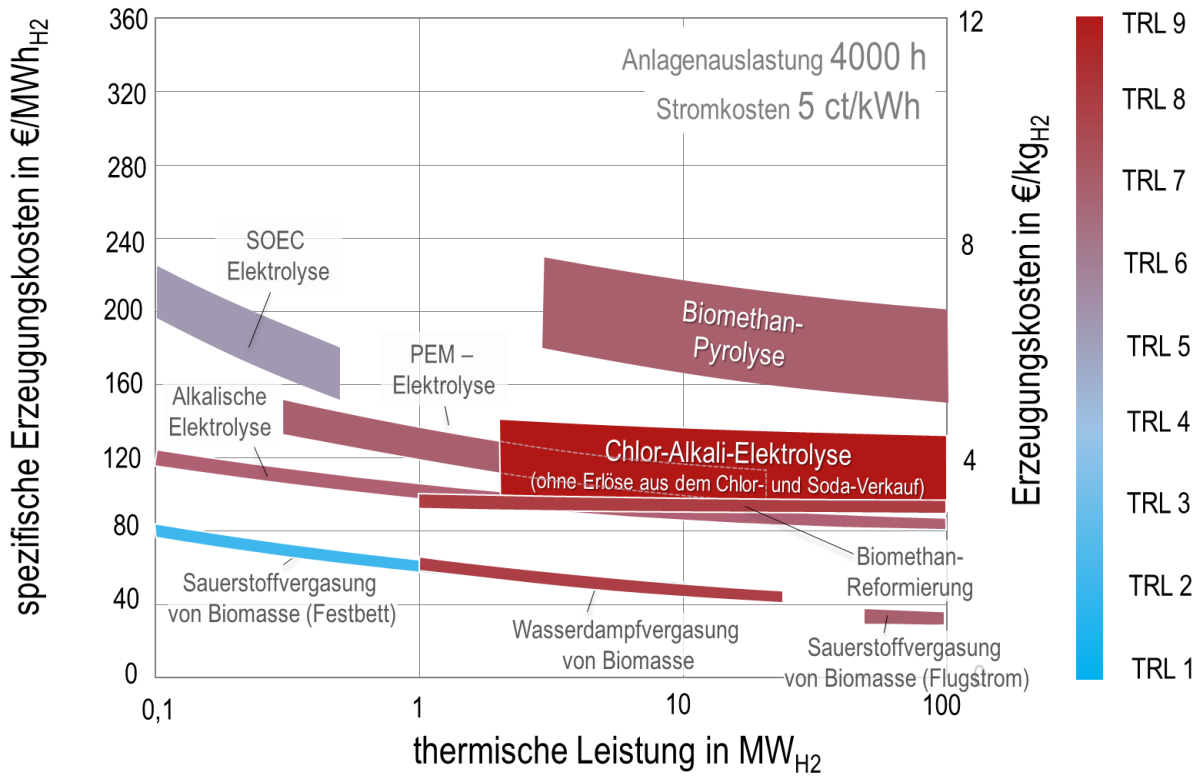


Abb. 4: Technologien für die Erzeugung von grünem Wasserstoff (Stand 2020, OPEX: Strom 5 ct/kWh, Biomasse 50 €/t, CAPEX: **4000 Volllaststunden**, Zins 2 %, 12 Jahre).

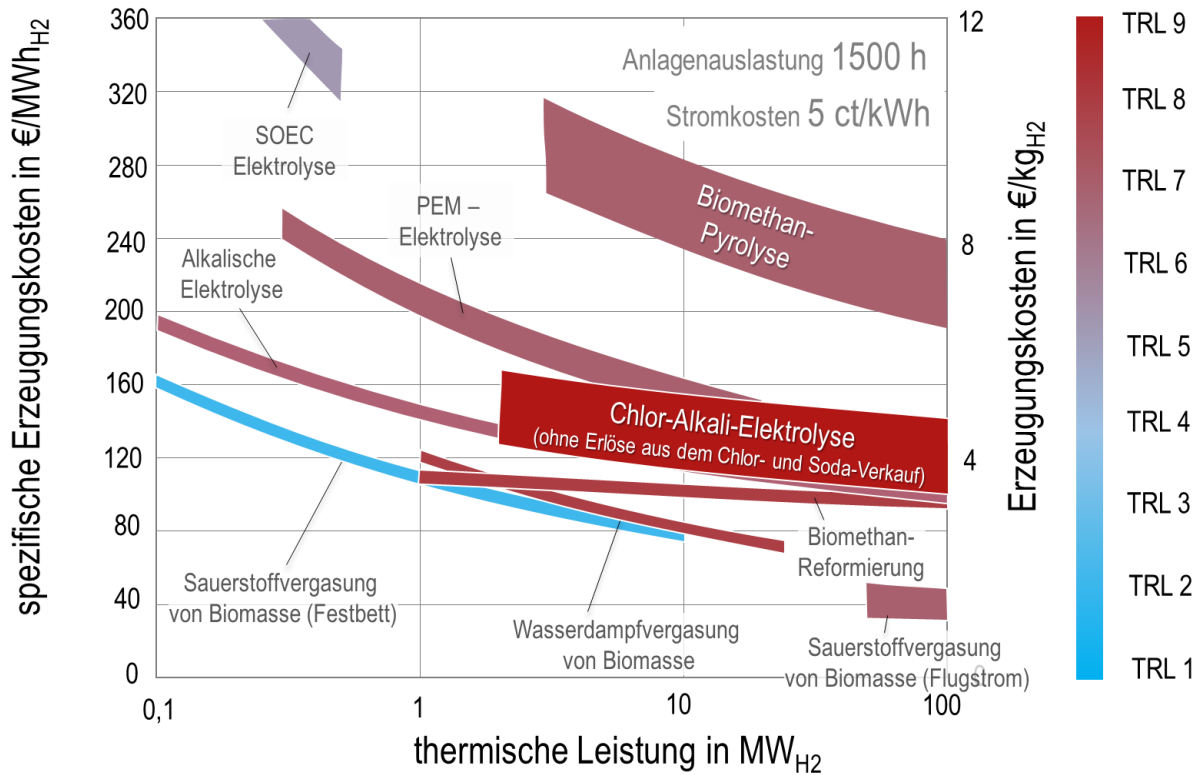


Abb. 5: Technologien für die Erzeugung von grünem Wasserstoff (Stand 2020, OPEX: Strom 5 ct/kWh, Biomasse 50 €/t, CAPEX: **1500 Volllaststunden**, Zins 2 %, 12 Jahre).

2.1. Elektrolyse von Wasser („electrochemical water splitting“)

Die einfachste Option grünen Wasserstoff aus regenerativen Energien zu erzeugen, ist die Elektrolyse von Wasser mit erneuerbarem Strom. Für die elektrochemische Spaltung von Wasser stehen prinzipiell dieselben Technologien zur Verfügung, wie für die Erzeugung von Strom aus brennbaren Gasen mit Brennstoffzellen.

Der Reifegrad der Elektrolyse hinkt der technischen Reife der Brennstoffzellen allerdings noch etwas hinterher. **Der maximale theoretische Wirkungsgrad eines mit flüssigem Wasser betriebenen Elektrolyseurs beträgt 84,6 %.** Mit Dampf

betriebene Elektrolyseure können einen theoretischen Wirkungsgrad von 100 % erreichen.

Die Elektrolysesysteme unterscheiden sich vor allem im Temperaturbereich. Verbreitet sind derzeit nur Niedertemperatur-Elektrolyseure in Form der PEM-Elektrolyse (derzeit 12 Anbieter) und der Chlor-Alkali-Elektrolyse (derzeit 19 Anbieter). Die alkalische Elektrolyse (AEL) ist die sehr viel ältere Technologie und bietet geringere Kosten, längere Lebensdauer und kommt ohne Edelmetallkatalysatoren aus [11], [12]. Die Hochtemperatur-Elektrolyse (SOEC) verspricht höhere Wirkungsgrade, wird aber derzeit nach [13] nur von einem Hersteller angeboten.

Hinweis:

Problematisch ist, dass Wirkungsgrade von Elektrolyseuren oft auf den oberen Heizwert, anstatt wie sonst üblich auf den unteren Heizwert des Wasserstoffs bezogen werden. Wirkungsgrade erscheinen damit höher als sie sind⁸. Zudem werden oft die (höheren) Teillastwirkungsgrade anstelle der Wirkungsgrade bei Nennlast zitiert: Deutlich wird dies in **Abbildung 6**. Die vom Energiepark Mainz (**Abbildung 7**) für einen Siemens-Elektrolyseur publizierte Grafik suggeriert in Teillast Wirkungsgrade über 70 %. Der tatsächlich relevante, auf den unteren Heizwert bezogene Wirkungsgrad bei Nennlast beträgt allerdings nur unter 50 %.

Für die Elektrolyse werden für die nächsten Jahre starke Kostendegressionen und Wirkungsgradsteigerungen erwartet.

Entscheidend für die Markteinführung der Elektrolyseure und die erreichbaren Wasserstoffgestehungskosten sind aber weniger die absoluten Investitionskosten und Wirkungsgrade, sondern für

die Operational Expenditures (OPEX) vielmehr die Strompreise eines Standorts und für die Capital Expenditures (CAPEX) die Anlagenauslastung in Form der Jahresvolllaststunden. Standorte, die ganzjährig günstige Strompreise bieten, sind also gegenüber Standorten, die nur über wenige Betriebsstunden günstigen „Überschussstrom“ bieten, zu bevorzugen.

⁸ Unterschlagen werden dabei Strom-Verluste, die für die Verdampfung des Wassers aufgewendet werden müssen und bei einer Rückverstromung nicht wiedergewonnen werden.

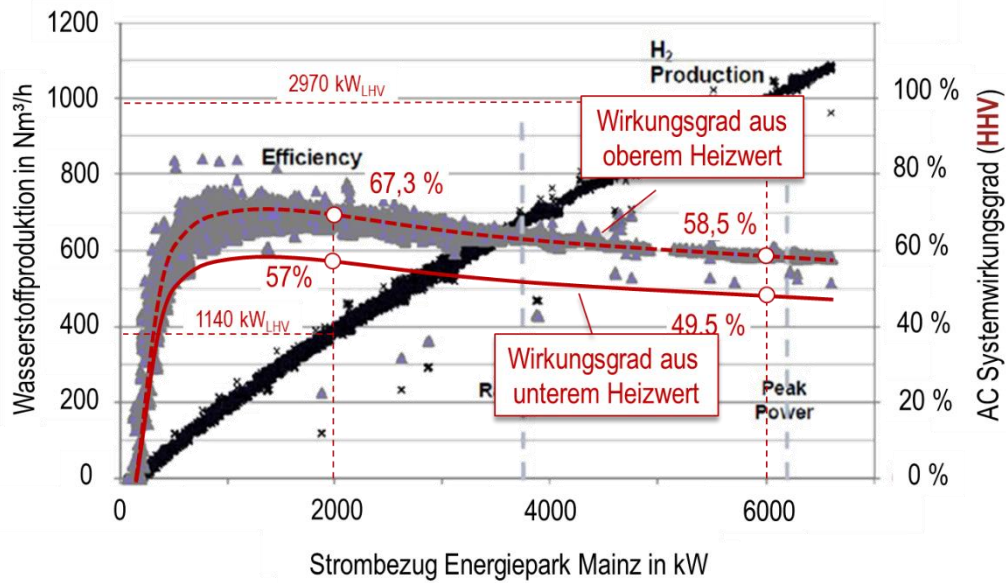


Abb. 6: Publierte und tatsächlich nutzbare Wirkungsgrade des Siemens PEM-Elektrolyseurs am Energiepark Mainz [13]. Die Darstellung des auf den oberen Heizwert (higher heating value, HHV) bezogenen Wirkungsgrades erhöht die im Wasserstoff scheinbar enthaltene Energie gegenüber der bei der Rückverstromung nutzbaren Energie um 18,2 %.



Abb. 7: Energiepark Mainz mit Siemens PEM-Elektrolyseur (Pressefoto Siemens⁹)

⁹ <https://press.siemens.com/global/en/feature/kick-worlds-largest-electrolysis-system-mainz>

Die Chlor-Alkali-Elektrolyse ist ein etablierter Prozess der chemischen Industrie. Neben Natriumlauge (NaOH) und Chlor fallen dabei **als Nebenprodukt** bundesweit jährlich etwa 9,5 TWh Wasserstoff an.

Da es sich um energieintensive Betriebe handelt, ist die Erzeugung des Wasserstoffs über die Chlor-Alkali-Elektrolyse bereits heute von der EEG-Umlage befreit.

Technology Readiness Level (1-9)



Marktrelevanz:
mäßi

Entwicklungspotential:
gering

spezifische Kosten:
800 €/kW_{H2}

Wirkungsgrad (kW_{H2}/kW_{el}):
40-60 % [1]

Entwicklungsstand

Die Technologie der Chlor-Alkali-Elektrolyse ist seit vielen Jahrzehnten ausgereift. Dabei werden Chlor und Natronlauge aus Natriumchlorid und Wasser erzeugt. Wasserstoff fällt dabei als Nebenprodukt an. Diskutiert werden für die Energiewirtschaft vor allem die aus dem hohen Stromverbrauch resultierenden Flexibilisierungsoptionen [1], [14]. Die Denanetzstudie II [15] beziffert für das Jahr 2006 die installierte Leistung in Deutschland auf 2,3 GW_{el}¹⁰. Aus der Chlorproduktion (5,07 Mio. t/a in 2006) errechnet sich ein Potential für die Wasserstoffproduktion von etwa 9,5 TWh_{H2}¹¹. Allerdings entsteht Wasserstoff nur beim Diaphragmaverfahren, beim Membranverfahren und beim Amalgamverfahren (siehe unten). Bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkathode wird zugunsten eines geringeren Stromverbrauchs auf die Wasserstoffbildung verzichtet. Der Wasserstoff wird derzeit zu 90 % genutzt¹².

Funktionsweise

Etabliert sind derzeit vier Verfahren [16]:

- Diaphragmaverfahren (diaphragm cell)

- Membranverfahren (membrane cell)
- Amalgamverfahren (mercury cell)
- Chlor-Alkali-Elektrolyse mit Sauerstoffverzehrkathode (oxygen depolarised cathode cell)

50 % werden mit dem Membranverfahren erzeugt, für welches dieselbe Nafion-Membran eingesetzt wird, wie bei der PEM Elektrolyse (siehe unten). Die Membran leitet dabei anstelle von Protonen Na⁺-Kationen. Das am zweithäufigsten eingesetzte Diaphragmaverfahren trennt Kathode und Anode, wie bei der Alkali-Elektrolyse, mit einer ionenleitenden Membran.

Technische Risiken

Die Technologien sind etabliert und technisch ausgereift.

Wirtschaftliche Risiken

Chlor und Natronlauge sind Grundchemikalien der Chemieindustrie. Die Produktion von Wasserstoff in diesen „energieintensiven“ Anlagen ist von der EEG-Umlage befreit. Die Stromkosten sind also vergleichsweise gering, allerdings besteht das Risiko steigender (Börsen-) Strompreise aufgrund des

¹⁰ Strombedarf 17,1 TWh, Anlagenauslastung 7400 h/a

¹¹ H₂-Mode nach [1]: 2 NaCl + 2 H₂O → Cl₂ + 2 NaOH + H₂, bzw. 5,07 t_{Cl} * 2 t_{H2} / 35,5 t_{Cl} = 0,28 Mio. t_{H2} pro Jahr

¹² https://www.cleaner-production.de/images/Publikationen/0000_CO2_Reduktion_bei_der_Herstellung_chemischer_Grundstoffe.pdf

Kohle- und Kernenergie Ausstiegs und steigender CO₂-Preise.

Marktsituation

Die Anwendung der Chlor-Alkali-Elektrolyse ist (heute) an Chemie-Standorte gebunden, an denen Chlor weiterverarbeitet wird (z.B. PVC-Produktion). Die Anlagen laufen in Grundlast, auch wenn die Leistung nach [15] um 30 % variiert werden kann. Interessant für die H₂-Produktion sind existierende Standorte, die auch bei bilanzieller Umstellung auf erneuerbaren Strom erhebliche Mengen grünen

Wasserstoffs produzieren könnten. Denkbar wären Geschäftsmodelle, bei denen bestehende Anlagen im Sommer bzw. tagsüber mit erneuerbarem Strom betrieben werden. **Besonders lukrativ ist die Produktion von grünem Wasserstoff in diesen Anlagen**, da diese als energieintensive Betriebe auch nach heutiger Gesetzeslage **von der EEG-Umlage befreit** sind.

Die Alkalische Elektrolyse (AEL) ist die nach der Chlor-Alkali-Elektrolyse am weitesten fortgeschrittene Brennstoffzellentechnologie und wird derzeit in Einheiten bis 6 MW_{el} kommerziell angeboten. Technisch basiert die AEL weitgehend auf dem Diaphragmaverfahren für die Chlor-Alkali-Elektrolyse. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber der PEM-Elektrolyse besteht darin, dass anstelle von Edelmetall-Katalysatoren (Platin, Iridium) kostengünstige Nickel-Katalysatoren o.ä. eingesetzt werden.

Technology Readiness Level (1-9)



Marktrelevanz:
hoch

Entwicklungspotential:
mäßig

spezifische Kosten:
700-1800 €/kW_{H₂}

Wirkungsgrad (kW_{H₂}/kW_{el}):
63-70 % [17] [18]

Entwicklungsstand

Die Alkalische Elektrolyse ist industriell etabliert und nach heutigem Stand die günstigste Methode der Wasserstoffelektrolyse. Die H₂-Produktion mittels AEL eignet sich bedingt für Speicherapplikationen, da sie einen guten Teillastwirkungsgrad, allerdings keine hohe Betriebsflexibilität aufweisen und wartungsintensiv sind. Das Entwicklungspotential der Technologie wird trotz der bereits erreichten Ausgereiftheit als ausbaufähig eingeschätzt, da ein hohes Forschungsaufkommen zur Weiterentwicklung der Technologie verzeichnet werden kann.

Funktionsweise

Der Niedertemperaturbetrieb bei 60-90 °C ermöglicht die Verwendung von nickel- oder eisen-basierten Katalysatoren. Gewöhnlich wird die AEL bei 80 °C betrieben. Die flüssige Elektrolytlösung (20-40 % KOH oder NaOH) wird von einer Membran getrennt, die für Hydroxid (OH⁻) Ionen permeabel ist, nicht aber für den produzierten Wasserstoff (**Abbildung 8**).

Anodenausführungen mit Nickel bieten einen verhältnismäßig günstigen Preis bei guter elektrochemischer Aktivität und Beständigkeit in

alkalischen Umgebungen, während für die Kathode (Edel-)stahl verwendet werden kann.[19]

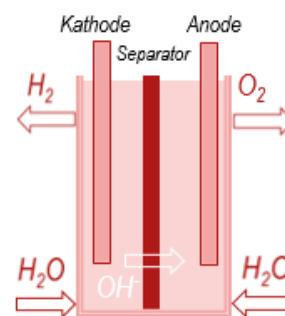


Abb. 8: Aufbau einer Alkalischen Elektrolysezelle

Zu den vielversprechenden Entwicklungen gehören Erfolge im Bereich der Forschung an Hochtemperatur- und Feststoff-ausführungen der AEL, [11][20] sowie die AEL-basierte E-TAC Technologie des Startups H2PRO, (**Abbildung 9**). Der Ansatz der Hochdruck-Wasserspaltung von H2PRO separiert den Elektrolyseprozess in einen elektrochemischen und einen thermisch aktivierten chemischen Schritt (E-TAC).[21] Dieser membranfreie Ansatz soll die Wasserstoffproduktion bei über 100 bar ermöglichen.¹³

¹³ <https://www.h2pro.co>

Technische Risiken

Die Technologie ist etabliert und technisch ausgereift, aber mit einem hohen spezifischen Energiebedarf von 4,2-5,9 kWh/Nm³ H₂ behaftet.[22]

Vorteil der Alkalischen Elektrolyse ist, dass keine kritischen Rohstoffe benötigt werden (Anode, Kathode, Membran). Die NOW-GmbH prognostiziert der AEL in der Studie IndWEde bis 2030 eine der PEM-Elektrolyse überlegene Stacklebensdauer. In der Langzeitabschätzung wird für das Jahr 2050 bei großskaligen AEL-Prozessen Lebensdauern von 125.000 h prognostiziert (momentan ~60.000 h).[17] Zu beachten ist, dass für die AEL höhere Wartungskosten aufgrund des flüssigen Elektrolyten anfallen.

Wirtschaftliche Risiken

Die AEL wird die Wasserstoffelektrolyseverfahren in den nächsten Jahren weiter dominieren, da billigere und stabilere Katalysatoren im Vergleich zu den Konkurrenzverfahren (PEM) verwendet

werden können und der Elektrolyt austauschbar ist. Bei ausreichender Skalierung der Produktionskapazitäten und Optimierung der Herstellungsprozesse für Elektroden und Membranmaterialien ist eine Senkung der Herstellungskosten (CAPEX) in einer progressiven Schätzung in den nächsten 30 Jahren auf 420 €/kW_{H₂} möglich (realistischer sind 650-800 €/kW_{H₂}, da die Forschungsspielräume für signifikante Kosteneinsparungen aufgrund der ausgereiften technischen Entwicklung unwahrscheinlich sind).[17][23]

Marktsituation

In naher Zukunft ist die Wasserstoffproduktion mittels AEL vor allem in größeren Anlagen (ab 10 MW) dominierend. Die Systeme eignen sich auch besonders für Speicher, da überzeugende Teillast-Wirkungsgrade erzielt werden können. [22] Allerdings werden sie im Bereich der Nutzung volatiler Stromangebote aus erneuerbaren Quellen nicht mit der PEM-Elektrolyse konkurrenzfähig bleiben, da die AEL träger auf Lastenänderungen reagiert und über einen relativ geringen Teillastbereich verfügt. [24]



Abb. 9: Demonstrationsanlage der E-TAC Wasserspaltung basierend auf membranfreier Alkalischer Elektrolyse des Start-Ups H2PRO, Gewinner der Shell Energy Challenge 2020.¹⁴

¹⁴ <https://ceramicenergy.technion.ac.il/system/>

Die Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse ist die nach der Chlor-Alkali- und der Alkalischen Elektrolyse die am weitesten fortgeschrittene Elektrolysetechnologie und wird derzeit in Einheiten bis 1 MW_{el} kommerziell angeboten. Die für die nachhaltige Wasserstoffherzeugung als Schlüsseltechnologie bezeichnete PEM-Elektrolyse bietet schnelle Reaktionszeiten und dynamische Betriebsmodi, welche die Kopplung an regenerative Energiequellen ermöglichen, allerdings mittelfristig noch relativ hohe spezifische Kosten verursachen.

Technology Readiness Level (1-9)



Marktrelevanz:
sehr hoch

Entwicklungspotential:
hoch

spezifische Kosten:
1.700-2.700 €/kW_{H₂}

Wirkungsgrad (kW_{H₂}/kW_{el}):
56-70 % [2]

Entwicklungsstand

Die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Elektrolyse basiert technisch auf der PEM-Brennstoffzelle, die bereits in den 90er Jahren von der Fa. Ballard Power Systems Inc., Kanada entwickelt wurde und heute für PKWs, Brennstoffzellenheizgeräten, U-Boote und Busse etabliert ist [25]. Vereinzelt gibt es kommerzielle Angebote im kW-Bereich, der Bau größerer Systeme steht aber noch am Anfang. Hier wird von signifikanten Kostensenkungspotentialen ausgegangen, die die PEM-Elektrolyse langfristig günstiger als die AEL machen kann, sollte ausreichend in die Technologie investiert werden. [17]

Funktionsweise

Es handelt sich um eine Elektrolysezelle mit einem festen Polymerelektrolyten und einer Protonenaustauschmembran. Der Feststoffelektrolyt dient der Leitung von Protonen, der Trennung der Produktgase und der elektrischen Isolierung der Elektroden. Der Zellaufbau besteht aus kompakten Stacks von Membran-Elektroden-Einheiten, die entweder mit Differenzdruck oder druckausgeglichen betrieben werden. Die Elektroden basieren im Niedertemperaturbereich auf Platin oder Iridium.

Durch den Feststoffelektrolyten ist eine dünne Ausführung der Membran möglich, was wiederum höhere Drücke ermöglicht (bis 50 bar oder für Hochdruck-PEM-Elektrolyseure sogar bis 350 bar).

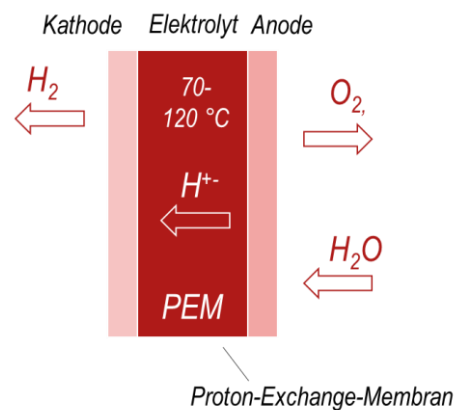


Abb. 10: Aufbau einer PEM-Elektrolysezelle

Dies führt zu geringeren Ohm'schen Verlusten und demnach zu einer höheren erzielbaren Leistung. Die Elektrolyse wird im Temperaturbereich zwischen 50 und 90°C betrieben, wobei der optimale Betriebspunkt von der angelegten Zellspannung abhängt, vgl. **Abbildung 10**. Ein weiterer Vorteil der festen Membran ist die niedrige Gasübergangsrate, was zu hoher Reinheit des produzierten Wasserstoffs und einer hohen Lagerungssicherheit führt.

Technische Risiken

Zu großen Teilen befindet sich die PEM-Elektrolyse in einem technisch weit fortgeschrittenen Zustand. Die PEM-Elektrolyse erreicht im Gegensatz zur AEL und SOEC höhere Stromdichten, bis zu 2,5 A cm⁻² [26] bei niedrigeren Wartungskosten, bedingt durch den festen Elektrolyten und der einfacheren Systemführung.

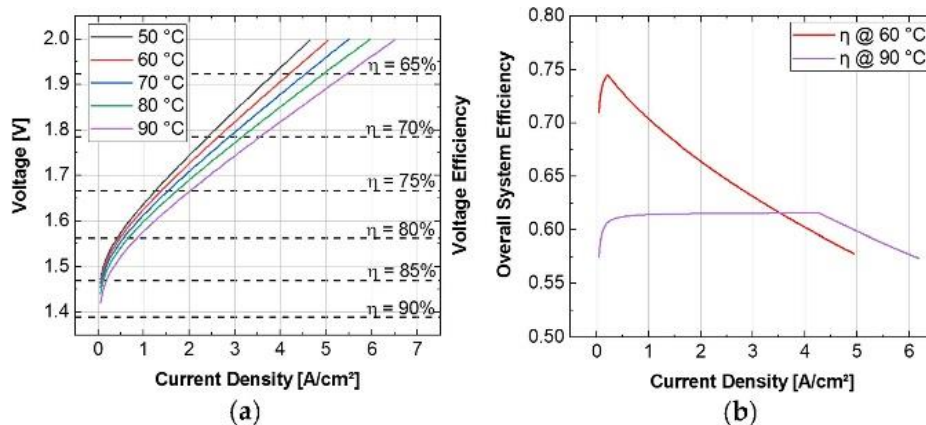


Abb. 11: (a) Zellenspannung als Funktion der Stromdichte bei unterschiedlichen Stacktemperaturen. (b) Gesamtwirkungsgrade des Systems bei Stacktemperaturen von 60°C vs. 90°C. [24].

Für den Ausbau der Technologie müssen besonders die Produktionskapazitäten der Bipolarplatten, der Membran-Elektroden-Einheiten und der anodischen porösen Strömungsschicht ausgebaut werden.

Wirtschaftliche Risiken

Die PEM Technologie ist bisher nur in kleineren Maßstäben erprobt und mit hohen Investitionskosten behaftet (Edelmetallelektroden). Stacks bis zu 1 MW sind bereits vereinzelt kommerziell verfügbar, größere Systeme sind aufgrund der hohen Anschaffungskosten noch nicht wettbewerbsfähig. Gerade in Deutschland ist aber ein Ausbau der Technologie zu erwarten, da viele ansässige Akteure die Weiterentwicklung und Skalierung vorantreiben. Ob sich die PEM-Elektrolyse langfristig preislich besser rechnet als die AEL, hängt stark von den Richtungsentscheidungen der nächsten Jahre ab. Trotz kurz- bis mittelfristiger höherer Kosten gegenüber der AEL, müsste intensiv in den Ausbau und die Skalierung der PEM-Systeme investiert werden, um langfristig von den Kostensenkungspotentialen zu profitieren. Gerade wegen der hohen Stromdichten, der kompakten Bauart und der

einfacheren Systemführung ist die PEM-Elektrolyse vielversprechend.

Marktsituation

Derzeit wird die Optimierung der Technologie größtenteils durch Industrieunternehmen vorangetrieben, um die erwünschte Kostenreduktion durch Systemskalierung zu erreichen. Linde baut mit Joint-Venture-Partner ITM Power die derzeit weltweit größte PEM-Elektrolyse-Anlage (24 MW_e) am Chemie- und Raffinerie-Standort Leuna in Sachsen-Anhalt, die 2022 in Betrieb genommen werden soll.¹⁵ Air Liquide und Siemens Energy haben sich für eine europäische Serienproduktion von Elektrolyseuren zusammengeschlossen und markieren einen Meilenstein in der industriellen Skalierung mit einer geplanten 200 MW Anlage in der Normandie. RWE,¹⁶ MAN Energy Solutions¹⁷ und Thyssen-Krupp¹⁸ planen ebenfalls großskalige Anlagen. Verfügbare Produkte im Bereich 1-1.5 MW existieren von den Firmen Hydrogenics (Hylyzer 45) und Siemens (SILYZER 200). Die ersten Anlagen der nachfolgenden Siemensgeneration des SILYZER 300 (17,5 MW/24 Module) sind ebenfalls in Bau.

¹⁵ <https://www.itm-power.com/news/sale-to-linde-of-world-s-largest-pem-electrolyser>

¹⁶ <https://www.group.rwe/en/press/rwe-generation/2020-11-06-rwes-innovative-electrolysis-project-eemshydrogen-enters-next-phase>

¹⁷ <https://www.man-es.com/company/press-releases/press-details/2021/01/15/man-energy-solutions-continues-to-invest-in-hydrogen-acquisition-of-h-tec-systems>

¹⁸ <https://www.thyssenkrupp.com/en/newsroom/press-releases/pressdetailpage/first-green-hydrogen-project-becomes-reality--thyssenkrupp-to-install-88-megawatt-water-electrolysis-plant-for-hydro-quebec-in-canada-93778>

Die Solid Oxide Elektrode Cell (SOEC)-Elektrolyse ist noch wenig ausgereift. Betriebstemperaturen um 700-800°C führen zu hohen Systemkosten und lassen hohe Degradations- bzw. Alterungsraten erwarten. Thermodynamisch betrachtet sind SOEC-Einheiten allerdings äußerst vorteilhaft: **Im „thermoneutralen Punkt“ erreicht der Wirkungsgrad das thermodynamische Optimum** von 84,6 % beim Betrieb mit flüssigem Wasser und 100 % beim Betrieb mit Dampf. Die SOEC kann auch mit Dampf-Wasserstoffgemischen betrieben werden um Synthesegas (H_2 , CO) zu erzeugen.

Technology Readiness Level (1-9)



Marktrelevanz:

mäßig

Entwicklungspotential:

sehr hoch

spezifische Kosten:

3500 €/kW_{H2}

Wirkungsgrad (kW_{H2}/kW_{el}):

60-90 % [2], [27]

Entwicklungsstand

Die Solid Oxide Electrode Cell (SOEC)-Elektrolyse weist derzeit den geringsten Entwicklungsstand auf und wurde bislang in deutlich geringerem Umfang demonstriert als die PEM und Alkalische Elektrolyse [28]. Der Technology Readiness Level TRL beträgt 4-6 [22] und es besteht noch signifikanter Forschungsbedarf aufgrund bislang unzureichend gekläarter Degradations- und Oxidationseffekte [29], [30].

Funktionsweise

Die Solid Oxide Electrode Cell (SOEC)-Elektrolyse basiert auf der oxidkeramischen SOFC-Brennstoffzelle. Eine oxidkeramische Membran trennt Anode und Kathode und leitet Sauerstoffionen (siehe **Abbildung 12**). Im Gegensatz zur PEM und AEL-Elektrolyse können auch CO₂ und CO₂-Dampfgemische dissoziiert werden. Bei Temperaturen um 500-700°C kann die SOEC auch protonenleitend betrieben werden [29].

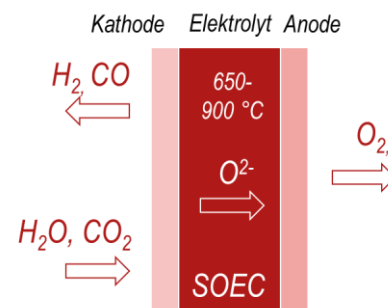


Abb. 12: Aufbau einer SOEC-Elektrolysezelle

Im „thermoneutralen“ Punkt (siehe **Abbildung 13**) kann so die Abwärme aus den Ohm'schen Verlusten genutzt werden, um Reaktionsenthalpie für die Wasserspaltung bereitzustellen. Dadurch erreicht die SOEC im Dampfbetrieb auf Zellebene den maximal möglichen Elektrolysewirkungsgrad von 100 % (84,6 % im Betrieb mit flüssigem Wasser)¹⁹. Die SOEC kann im exothermen Betrieb auch bei höheren Stromdichten betrieben werden, muss dann allerdings gekühlt werden. Der Teillast-Betrieb kann durch eine Produktzirkulation erreicht werden.

¹⁹ Hinweis: In der Literatur wird oft darauf verwiesen, dass für die SOEC ein Wirkungsgrad über 100 % möglich ist, Dabei wird angenommen, dass im endothermen Betrieb „Abwärme“ gratis genutzt werden kann. Da aber Abwärme mit

Temperaturen um 800 C in der Regel nicht gratis zur Verfügung steht, bleibt dies eine rein theoretische Betrachtung.

Technische Risiken

Durch die extrem hohen Betriebstemperaturen ist die SOEC, wie die SOFC-Brennstoffzelle, starken Degradationseffekten und thermischen Spannungen ausgesetzt, die die Lebensdauer und insbesondere die Lastflexibilität reduzieren. Vor allem im fluktuierenden Betrieb ist zu erwarten, dass Temperaturwechsel und daraus resultierende mechanische Spannungen im keramischen Elektrolyten zu Schäden führen. Hinzu kommt,

dass die für die SOFC entwickelten Materialien im SOEC-Betrieb weitere Degradationseffekte aufweisen und daher neue Materialien entwickelt werden müssen.

Wirtschaftliche Risiken

Wirtschaftliche Risiken resultieren, wie bei allen anderen Elektrolyseuren, vor allem aus der Möglichkeit steigender Strompreise.

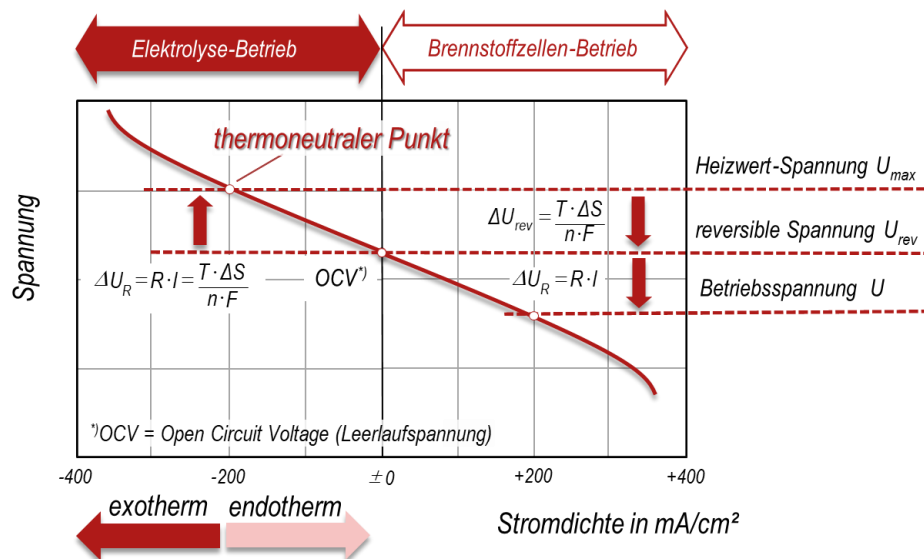


Abb. 13: U,I-Kennlinie einer Solid Oxide Cell (SOC) im Brennstoffzellen- und Elektrolysebetrieb. Im „thermoneutralen Punkt“ entspricht die durch Ohm'sche (Spannungs-) Verluste freigesetzte Wärme der für die Entropieänderung der Wasserspaltung notwendigen Wärme / Überspannung

Marktsituation

Nach [13] bietet Sunfire²⁰ bereits Stacks mit einer Leistung von 150 kW_{el} an. Mehrere Firmen (z.B. Haldor Topsoe, Cermatec, FuelCell Energy und

Toshiba arbeiten demnach an der Markteinführung. Auch nach [31] engagieren sich derzeit nahezu ausschließlich Forschungsinstitute (z.B. FZ Jülich) für die Weiterentwicklung von SOECs.

²⁰ <https://www.sunfire.de/en/home>

2.2. Wasserstoff aus Biogas

Potential für Biogas und biogenes Methan in Deutschland

Die technisch einfachste Möglichkeit, Wasserstoff nicht aus Strom, sondern aus biogenen Quellen herzustellen, ist die Nutzung von Biogas. Bundesweit werden heute in 213 Anlagen bereits jährlich etwa 10 TWh aufbereitetes Biomethan in das Erdgasnetz eingespeist, welches von Gasverbrauchern bilanziell als „grünes“ Biomethan zur Erzeugung von EEG-Strom oder für die Bereitstellung erneuerbarer Wärme für Preise um 7 ct/kWh²¹ bezogen werden kann.

Hinzu kommen als Potentiale für die Wasserstoffherzeugung nicht aufbereitetes Biogas aus 9400 Biogasanlagen²², das heute überwiegend für die Stromerzeugung in Gasmotoren genutzt wird, und ca. 9000 Kläranlagen²³ für die Nutzung von Klärgas. Insgesamt wurden in Deutschland 2019 insgesamt 86,6 TWh Biogas und Klärgas erzeugt²⁴.

Darüber hinaus existiert in Deutschland die Möglichkeit zur Nutzung von ca. 15 TWh Deponiegas, das heute überwiegend zur Stromerzeugung eingesetzt wird. Inwieweit ca. 2 TWh Grubengas als Rohstoff von grünem Wasserstoff gewertet werden könnte, ist derzeit nicht abzusehen. Strom aus Grubengas gilt, wie die Stromerzeugung aus Deponiegas, im EEG als „erneuerbare Energie“, da durch die Verstromung die Emissionen des klimawirksamen Treibhausgases Methan reduziert werden.

Optionen zur Erzeugung von Wasserstoff aus (Bio-) Methan

Da Wasserstoff heute überwiegend aus Erdgas erzeugt wird, kann Biomethan schon heute in bestehenden Großanlagen anteilig oder in kleineren Anlagen zu 100 % in Wasserstoff umgewandelt werden. Für die Herstellung von Wasserstoff aus Erdgas sind in unterschiedlichen Leistungsgrößen das Steam Methane Reforming (SMR), die Partielle Oxidation (POX) mit Sauerstoff und als Mischform das thermisch neutrale Autothermal Steam Reforming (ATR) etabliert (siehe **Abbildung 14**).

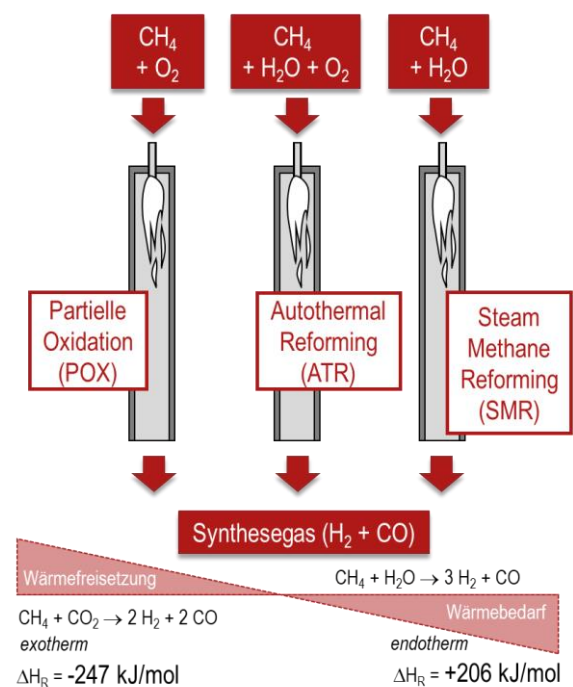


Abb. 14: Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas (H_2 , CO) aus Erdgas bzw. Methan

²¹ https://www.dena.de/fileadmin/dena/Publikationen/PDFs/2019/dena-Analyse_Branchenbarometer_Biomethan_2019.pdf

²² https://www.fnr.de/fileadmin/allgemein/pdf/broschueren/broschuere_basisdaten_bioenergie_2019_web.pdf

²³ <https://www.iwr.de/ticker/eigenversorgung-stromerzeugung-aus-klargas-bleibt-2019-in-deutschland-stabil-artikel2570>

²⁴ <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Artikel/Energie/energiedaten-gesamtausgabe.html>

Naheliegender ist für die Umwandlung von Biomethan, neben diesen üblichen Verfahren zur Erdgas-Reformierung, auch die für die Herstellung von „türkisen“ Wasserstoff aus fossilem Erdgas propagierte Methanpyrolyse. Für die Konversion von nicht aufbereitetem Biogas bietet sich aufgrund des hohen CO₂-Gehalts zudem das sogenannte Dry-Reforming an.

Aufgrund der geringen Akzeptanz von Biogasanlagen und dem Auslaufen der EEG-Förderung für viele Biogasanlagen in den nächsten

Jahren wird das ohnehin begrenzte Angebot an Biomethan wahrscheinlich zurückgehen. Derzeit fördert das EEG nur noch kleine mit Gülle betriebene Neuanlagen, deren Gasmenge für eine wirtschaftliche Wasserstoffherzeugung vermutlich nicht ausreicht.

Dennoch wird voraussichtlich zumindest ein Teil der existierenden Biogas- und Biomethananlagen durch eine Umstellung auf Abfallstoffe weiterhin Biomethan bereitstellen, das für die Wasserstoffherzeugung genutzt werden könnte.



Abb. 15: N-ERGIE Biomethananlage Gollhofen (Bild: N- ERGIE ²⁵)

Relevante Leistungsgrößen

Biogas und Biomethananlagen sind in der Anlagengröße durch die Substratlogistik beschränkt. Biomethananlagen (z.B. **Abbildung 15**) produzieren durchschnittlich 6,1 GW Biomethan. Existierende Biogasanlagen sind aufgrund der Privilegierung von

Biogasanlagen für die Stromerzeugung im Außenbereich üblicherweise auf eine elektrische Leistung von 500 kW beschränkt, produzieren also etwa 1,2 MW Biogas. Für die Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse kommen demnach Anlagengrößen um 1-10 MW in Frage.

²⁵ <https://www.n-ergie.de/n-ergie/unternehmen/unsere-energie/erneuerbare>

Technologie-Steckbrief: Dampfreformierung von Biomethan

Die Reformierung von Biogas zu Synthesegas ist eine Option für den Weiterbetrieb von Biogasanlagen nach Auslaufen der EEG-Förderung. Etwa 130 Biomethananlagen mit vorhandener CO₂-Abtrennung könnten in Deutschland Methan für herkömmliche Steam Reformer liefern und bei gleichbleibend hohen Wasserstoffpreisen von der höheren Wertschöpfung gegenüber der Einspeisung ins Erdgasnetz profitieren. Auch für die 9000 existierenden Biogasanlagen wäre die Reformierung des Methananteils von 50-60 % denkbar. Geeignete Steam Reformer sind derzeit in der Entwicklung.

Technology Readiness Level (1-9)



Marktrelevanz:

mäßig

Entwicklungspotential:

hoch

spezifische Kosten:

310 €/kW_{H2} [4]

Wirkungsgrad (kW_{H2}/kW_{Biogas}):

75 % [4]

Entwicklungsstand

Die Dampfreformierung (engl. Steam Reforming) ist die weltweit verbreitetste Technologie zur Gewinnung von Wasserstoff aus fossilen Quellen, zumeist aus Erdgas. Die dazu verwendeten (Rohr)Reaktoren und eingesetzte Katalysatoren sind seit vielen Jahrzehnten etabliert. Als Wasserstoffquelle für industrielle Prozesse erzeugen Steam Reformer nach dem Stand der Technik typischerweise Wasserstoffmengen bis 200.000 Normkubikmeter pro Stunde.

Forschungs- beziehungsweise Entwicklungsbedarf besteht demnach vorrangig im Scale-Down-Bereich, der Vereinfachung der Prozesskette für die vergleichsweise kleinen Biogas- und Biomethananlagen, sowie in der Abtrennung biogasspezifischer Spurenstoffe. Darüber hinaus muss die Regelung kleinerer und dezentral eingesetzter Dampfreformer auf wechselnde und schwankende Gasqualitäten der Ausgangsstoffe reagieren können.

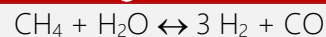
Funktionsweise

Bei der Dampfreformierung wird Methan zusammen mit Dampf unter Wärmezufuhr zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt. Die Wasserstoffausbeute kann anschließend in einem zusätzlichen Reaktor mit der Wassergas-Shift-Reaktion weiter erhöht werden. Das Methan als

Ausgangsstoff stammt entweder aus Biomethananlagen (als Reinstoff) oder aber aus dem Produktgas von Biogasanlagen (mit circa 50 % Methananteil).

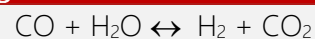
Die notwendige Wärmezufuhr kann durch Teilverbrennung des Biomethans bereitgestellt werden; dadurch erfordert dieser Prozess zur Wasserstoffgewinnung nur geringe Mengen an Strom.

Steam Reforming



$$\Delta H_R = +206 \text{ kJ/mol}$$

Wassergas-Shift bzw. CO-Shift



$$\Delta H_R = -41,2 \text{ kJ/mol}$$

Zur Gaskonditionierung ist beim Einsatz von Biogas als Ausgangsstoff eine Entschwefelung notwendig, um die eingesetzten Nickelkatalysatoren zu schützen. Die Entschwefelung ist meist zweistufig als mikrobiologische Grob- und anschließende Feinentschwefelung mit Zinkoxid ausgeführt.

Technische Risiken

Technische Risiken betreffen eine unzureichende Gasaufbereitung der Ausgangsstoffe, die zur Vergiftung des Katalysators im Dampfreformer führen können. Darüber hinaus können die Katalysatoren auch durch An- bzw. Ablagerung

von Kohlenstoff irreversibel geschädigt werden. Ursachen dafür liegen meist in einer ungünstigen Prozessführung, vor allem in zu geringer Dampfzufuhr oder schlechtem Temperaturmanagement, gerade bei schwankender Produktion der vorgeschalteten Biomethananlage.

Wirtschaftliche Risiken

Die Dampfreformierung von Biogas- und Biomethan erfordert mehrere aufeinanderfolgende Prozessschritte und ist damit vergleichsweise komplex. Somit besteht einerseits die Notwendigkeit, alle Komponenten ideal abzustimmen und andererseits auch die Gefahr, dass ein fehlerhaftes oder suboptimales Glied der Prozesskette die Wirtschaftlichkeit der Gesamtanlage drastisch verringert.

Die vergleichsweise geringe Anlagengröße geht auch mit geringeren Gesamtwirkungsgraden im

Vergleich zur großindustriellen Wasserstoff-erzeugung einher. Der Wirkungsgrad von Dampfreformern im Leistungsbereich 0.15-15 MW liegt bei circa 50 %, während Anlagen der Klasse 150-300 MW 75 % erreichen.

Marktsituation

Anlagen zur großindustriellen Dampfreformierung fossiler Brennstoffe sind weit verbreitet und am Markt etabliert. Zur Nutzung von Biomethan als Ausgangsstoff für die Wasserstoffherstellung sind allerdings kleine, dezentral einsetzbare Anlagen notwendig. Dazu gibt es wenige Hersteller, wie das modulare HYDROPRIME-System²⁶ von Linde (333- 1000 Nm³/h, **Abbildung 16**), HY.gen²⁷ (10 bis 1000 Nm³/h) oder Institutionen wie gti, die an solchen Anlagen semi-industriell forschen²⁸. Diese Anlagen zielen allerdings nicht speziell auf Biogas, sondern auf reines Methan als Ausgangsstoff ab.



Abb. 16: HYDROPRIME-Anlage der Firma Linde bzw. Hydro-Chem zur kleinskaligen Dampfreformierung

²⁶ https://www.linde-engineering.com/en/about-linde-engineering/linde_engineering_locations/hydro_chem/index.html

²⁷ <https://hygear.com/technologies/hy-gen/>

²⁸ <https://www.gti.energy/micro-scale-high-efficiency-steam-methane-reformer-smr/>

2.3. Wasserstoff aus biogenen Festbrennstoffen

Die Erzeugung von Wasserstoff aus biogenen Festbrennstoffen ist eine der naheliegenden Optionen zur Erzeugung von grünem Wasserstoff. Prinzipiell eignen sich dafür dieselben Verfahren, die heute großtechnisch für die Erzeugung von Wasserstoff aus Kohle etabliert sind. Schlüsseltechnologie ist die thermochemische Vergasung der Biomasse bei Temperaturen um 1000 °C. Dabei entsteht ein Synthesegas, das überwiegend aus Wasserstoff und CO oder CO₂ besteht.

Für die thermochemische Vergasung steht eine Vielzahl technischer Lösungen zur Auswahl (**Abbildung 17**). Die Verfahren unterscheiden sich

vor allem durch das eingesetzte Vergasungsmittel: Bei der Vergasung mit Sauerstoff (genauer: Sauerstoff-Wasserdampf-Gemischen) wird die Biomasse „partiell verbrannt“, um die für die Vergasung notwendigen Temperaturen zu erreichen (**autotherme Vergasung**). Wird nur Wasserdampf verwendet muss der Vergaser beheizt werden (**allotherme Vergasung**).

Die für Kleinanlagen verbreitete Luftvergasung kommt für die Wasserstoffgewinnung eher nicht in Frage, da der Wasserstoff nur mit sehr teuren Membranfiltern vom mit der Luft eingebrachten Stickstoffanteil getrennt werden kann.

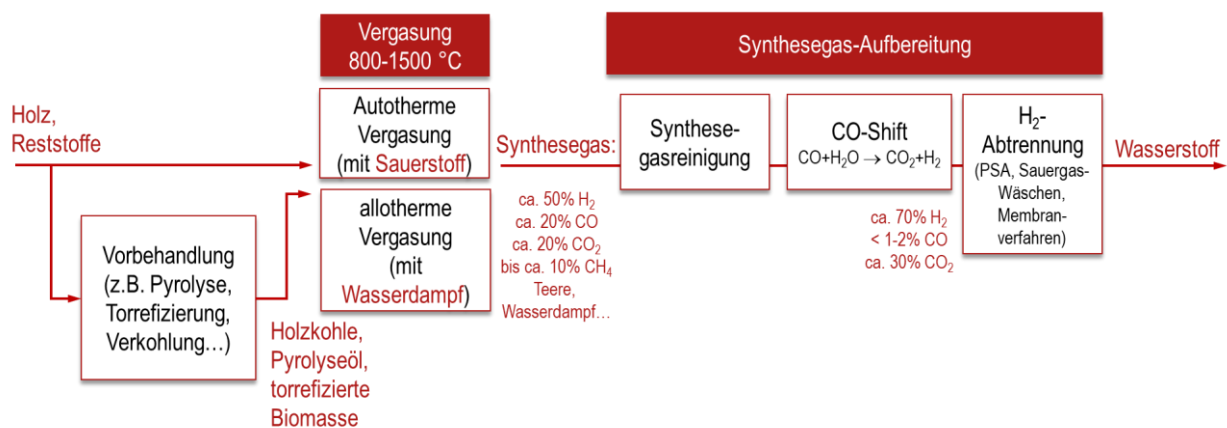


Abb. 17: Prozesskette zur Erzeugung von Wasserstoff aus fester Biomasse. Die Gaszusammensetzungen geben den Volumenanteil nach einer Trocknung der Gase an und hängen von den Prozessparametern und den eingesetzten Technologien ab.

Technisch und wirtschaftlich entscheidend für die Umsetzung der Technologie ist die Synthesegasaufbereitung. Deutlich steigt der Anteil höherer Kohlenwasserstoffe (Teere) und niedrigschmelzender Alkalien im Synthesegas gegenüber der Kohle und erschwert die Synthesegaskühlung und -reinigung. Zwar sind alle Prozessschritte für die Reinigung und Abtrennung des Wasserstoffes technisch etabliert, allerdings nur für sehr große Anlagen. Biomasseanlagen sind aufgrund hoher Logistikkosten immer in kleinen und

mittleren Leistungsgrößen (bis 100 MW_{FWL}) realisierbar. Luftzerlegungsanlagen oder Gas-Waschen, wie das zur Reinigung von Synthesegasen aus der Kohlevergasung etablierte Rectisol-Verfahren, sind für kleinere Biomasseanlagen nicht leistbar. Daher sind für die Synthesegasaufbereitung neue Prozesse (z.B. mit Heißgasreinigung) neu zu entwickeln. Vielversprechend ist die Sauerstoffvergasung heute in Verbindung mit der Elektrolyse, die Sauerstoff in großen Mengen „gratis“ bereitstellt.

Hinweis:

Als „feste Biomasse“ kommt vor allem die Nutzung von (Rest-) Holz in Betracht. Beständig hält sich das Gerücht, dass nicht ausreichend Holz für eine weitergehende energetische Nutzung zur Verfügung steht. Dies trifft allerdings nur für einige Holzfraktionen zu. Der **Holzmarkt für Waldhackschnitzel ist von regional unterschiedlichen, aber überwiegend stabilen Preisen geprägt.**

In den nächsten Jahren könnte aufgrund mehrerer Faktoren das Angebot diverser Holzfraktionen steigen.

1. Kurzfristig laufen viele „Altholzwerkwerke“ aus der EEG-Förderung.
2. Mittelfristig wird die Stilllegung teils sehr alter Kohlekraftwerke in Großbritannien und den Niederlanden große Mengen an Holzpellets freisetzen, die derzeit „mitverbrannt“ werden.
3. Trockenperioden (Borkenkäfer) und Extremwetterereignisse (Windwurf) belasten bereits heute Holzpreise und führen zeitweise und regional zu Überangeboten an Waldrestholz.
4. Nicht nur kurz-, sondern auch mittel- und langfristig wird der Umbau heimischer Wälder große Holzmengen freisetzen.

Entscheidend für die Preisentwicklung wird der Absatz von Holzbrennstoffen am Wärmemarkt sein. Gebäudedämmung, Wärmepumpen und elektrische Heizsysteme könnten den Absatz von Holzbrennstoffen für die Wärmeerzeugung künftig reduzieren.

Durch eine Vorbehandlung fester Biomasse, können die Eigenschaften der Biomasse so verändert werden, dass für fossile Brennstoffe etablierte Verfahren eingesetzt werden können. Durch die Torrefizierung (=„rösten“ bei ca. 200- 300 °C) oder der Verkohlung entsteht ein mahlbares Produkt, das sich für die Flugstromvergasung eignet. Ein ölähnliches Produkt entsteht durch die Pyrolyse und kann im Steam-Reforming eingesetzt werden.



Abb. 18: 8 MW_{FWL} Güssing-Vergaser für Biomasse der Fa. Repotec, Güssing, AT, 2003

Technologie-Steckbrief: Sauerstoffvergasung von Biomasse

Obwohl die Sauerstoffvergasung für die Vergasung von Kohle weit verbreitet und etabliert ist, sind heute keine Sauerstoffvergaser für Biomasse verfügbar. Dies liegt zum einen an den hohen Vergasungstemperaturen und den oft niedrigen Ascheschmelztemperaturen von Biomasse, zum anderen an der Luftzerlegungsanlage zur Sauerstoffbereitstellung, die für kleinere Biomasseanlagen nicht leistbar ist. Auch die für Großanlagen etablierte Gasaufbereitung hin zu 100 % Wasserstoff müsste für kleinere Biomasseanlagen stark vereinfacht werden. Um Synergien mit der Elektrolyse und den dabei entstehenden Sauerstoff zu nutzen, arbeiten derzeit mehrere Anbieter an der Umstellung von Luftvergasern auf O₂-/Dampf-Gemische.

Technology Readiness Level (1-9)

> 10 MW_{FWL} ●●●●●●●○

< 1 MW_{FWL} ●●○○○○○○○

Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

sehr hoch

spezifische Kosten:

275 €/kW_{H₂} [3]

Wirkungsgrad (kW_{H₂}/kW_{Biomasse}):

55-65 % [3]

Entwicklungsstand

Bereits in den 20er und 30er Jahren des letzten Jahrhunderts etablierte sich die Verwendung von Sauerstoff-Wasserdampf-Gemischen für die Kohlevergasung, um ein wasserstoffreiches und stickstofffreies Synthesegas zu erzeugen. Etabliert sind die

- Festbettvergasung,
- Wirbelschichtvergasung

und seit den 50er Jahren die

- Flugstromvergasung.

Heute werden überwiegend in und von China Flugstromvergaser für die Vergasung von Kohle errichtet [32]. Wenn bei der Kohlevergasung zusätzlich zum Synthesegas Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol etc.) gewonnen werden sollen, ist die Festbettvergasung verbreitet. Die sauerstoffgeblasene Vergasung von Biomasse ist bislang lediglich Gegenstand teils großer R&D-Projekte. Die Bioliq-Anlage am Karlsruher Institute of Technology (KIT) wurde errichtet, um Pyrolyseöl-

Slurry im Flugstrom mit Sauerstoff zu vergasen [33]. Der Carbo-V-Vergaser der Fa. CHOREN in Freiberg wurde im Maßstab von 45 MW demonstriert [34]. Im Rahmen des CHRISGAS²⁹ wurde 2004-2010 ein zirkulierende Wirbelschichtvergasung im schwedischen Värnamo auf Sauerstoffvergasung für die Wasserstofferzeugung umgestellt [35]. Gelegentlich wird derzeit auch die Umstellung von Festbettvergasern auf den Betrieb mit Sauerstoff erprobt³⁰.

Funktionsweise

Die autotherme Sauerstoffvergasung von Biomasse oder biogenen Zwischenprodukten ist eine partielle (unvollständige) Oxidation. Um zu hohe Temperaturen zu vermeiden, wird dem Sauerstoff Wasserdampf zugemischt. Dadurch entsteht auch ein hoher Wasserstoffgehalt im Produktgas um 40- 50 %. Nach der Vergasung muss das entstandene Synthesegas aufwändig gereinigt und gekühlt werden (**Abbildung 17**), bevor katalytisch in einem Shift-Reaktor³¹ und einer nachfolgenden CO₂-Abtrennung der Wasserstoff-

²⁹ Clean Hydrogen-rich Synthesis Gas

³⁰

<https://www.evt.tf.fau.de/forschung/forschungsschwerpunkte/2nd-generation-fuels/bmwi-projekt-intensemethane/>

³¹ die "Shift-Reaktion" wandelt den Kohlenmonoxid-Anteil des Synthesegases in Wasserstoff und Kohlendioxid: CO + H₂O → H₂ + CO₂

Gehalt im (trockenen) Produktgas auf bis zu 99 % gesteigert wird. Ein letzter Reinigungsschritt ist für die meisten Anwendungen notwendig, um das Katalysatorgift CO vollständig zu entfernen.

Technische Risiken

Obwohl es derzeit keine technischen Demonstrationen für eine Sauerstoff-Vergasung von fester Biomasse gibt, erscheint das technische Risiko für die Umstellung existierender Verfahren zur Biomasse-Vergasung auf den Wasserdampf-Sauerstoff-Betrieb eher gering. Die technischen Kernprobleme („Teerproblem“, hohe Alkalianteile bzw. niedrige Ascheschmelztemperaturen) sind aus der Luftvergasung und der Wasserdampfvergasung bekannt.

Existierende Lösungsansätze (RME-Waschen, Heißgasreinigung) wurden z.B. im österreichischen Güssing bereits jahrelang erfolgreich demonstriert, und könnten übernommen werden [36]. Allerdings wird mit diesen Verfahren die Synthesegas-Reinheit großtechnischer Prozesse nicht erreicht. Offen ist bislang die Empfindlichkeit von CO-Shift-Katalysatoren gegenüber verbleibenden Verschmutzungen im Synthesegas. Entscheidend für die Marktfähigkeit von Wasserstoff aus fester Biomasse ist die Entwicklung und Demonstration vereinfachter und kostengünstiger Gasreinigungsverfahren.



Abb. 19: 60 MW_{FWL} Sauerstoffvergasungsanlage für Biomasse der Fa. CHOREN, Freiberg, 2007

Die notwendigen Vereinfachungen bedingen allerdings immer mehr Verunreinigungen und einen

stärkeren Katalysatorverbrauch. Entscheidend für die technische Verfügbarkeit des Vergasers ist die Qualität der Biomasse. „Billigmacher“ wie Landschaftspflegematerial, Reststoffe oder Klärschlamm reduzieren die Anlagenverfügbarkeit und oft auch die öffentliche Akzeptanz.

Wirtschaftliche Risiken

Die wesentlichen wirtschaftlichen Risiken für die Wasserstoffherzeugung resultieren aus der **technischen Verfügbarkeit** der Vergasungsanlage, aus den **Preisrisiken** am Holzmarkt und oft auch aus **Akzeptanzrisiken**. Die Verfügbarkeit von Vergasungsanlagen war in der Vergangenheit aufgrund der doch hohen Komplexität der Gasreinigung oft zu gering und führte zur Stilllegung vor allem größerer mit Wasserdampfvergasung ausgestatteter Anlagen (Beispiele: GobiGas, Senden, Güssing). Die Komplexität wird sich bei ähnlichen Anlagen mit Sauerstoffvergasung nicht verringern.

Die wirtschaftlichen Risiken aufgrund volatiler Holzpreise sind von den genutzten Holzfraktionen abhängig. In den letzten Jahren waren Holzpreise in Deutschland weniger volatil als andere Brennstoffe. Aufgrund der aktuellen Fördersituation von Bioenergie wird sich die Nachfragesituation in Deutschland in den nächsten Jahren wahrscheinlich wenig ändern. Für Altholz könnte sich das Angebot allerdings aufgrund des Auslaufens der EEG-Förderung für viele Anlagen erhöhen.

Marktsituation

Größere Wirbelschicht- oder Flugstromvergaser könnten von etablierten Anlagenbauern jederzeit angeboten werden. So wurde die Technologie der Firma CHOREN 2011 von Linde übernommen. Eine größere Flugstromvergasung („Bioliq Vergasungsanlage“) wird zudem am Karlsruher KIT seit einigen Jahren demonstriert. Kleinere Sauerstoffgeblasene Biomassevergaser (z.B. Festbettvergaser) werden derzeit nicht angeboten. Dies könnte sich aber in den nächsten Jahren ändern, wenn künftig auch dezentral Sauerstoff aus der Elektrolyse angeboten wird.

Technologie-Steckbrief: Wasserdampfvergasung von Biomasse

In den letzten Jahren wurden vor allem Dual Fluidized Bed (DFB) Vergaser für die Wasserdampfvergasung entwickelt, die Synthesegase mit Wasserstoffgehalten bis 50 % und Leistungen bis 30 MW_{FWL} realisierten. Obwohl einige Anlagen (z.B. in Güssing, AT) über mehrere Jahre erfolgreich betrieben wurden, konnte sich die Technik aus wirtschaftlichen Gründen nicht etablieren. Die Aufbereitung des Synthesegases hin zum reinen Wasserstoff wurde im relevanten Leistungsbereich bislang nicht demonstriert. Aufwändig werden die Verfahren durch die Beheizung des Vergasers. Die Beheizung mit EE-Strom (z.B. als Plasma) könnte die existierenden Technologien wesentlich vereinfachen

Technology Readiness Level (1-9)



Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

sehr hoch

spezifische Kosten:

1500 €/kW_{H2} [eigene Werte]

Wirkungsgrad (kW_{H2}/kW_{Biomasse}):

55-70 % [eigene Werte]

Entwicklungsstand

Nachdem die Wasserdampfvergasung von Kohle nach intensiven Forschungsarbeiten („MBG-Verfahren“, [37]) in den 80er Jahren nicht mehr weiterverfolgt wurde, wurde die Idee der allothermen Vergasung in den 90er Jahren vor allem für die Vergasung von Biomasse aufgegriffen. Im Vordergrund stand damals zunächst die Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse für eine Verstromung in Brennstoffzellen. Technisch umgesetzt wurde allerdings die Stromerzeugung mit Gasmotoren,

beispielsweise im österreichischen Güssing („Güssing-Vergaser“) [36]. Zum Einsatz kam dabei die an der TU Wien entwickelte Dual Fluidized Bed (DFB) Vergasung. Die Vergasungsanlage in Güssing war von 2001 bis 2016 in Betrieb. Es entstanden mehrere ähnliche Anlagen in Europa und Fernost. Die Leistung der größten Anlage im schwedischen Göteborg (GobiGas-Anlage) betrug etwa 30 MW_{FWL}. Ähnliche Technologien (z.B. der „Blaue Turm“ [38], ECN-Milena-Vergaser [39], Battelle-Vergaser, agnion Heatpipe-Reformer [40]) konnten sich bislang nicht durchsetzen.

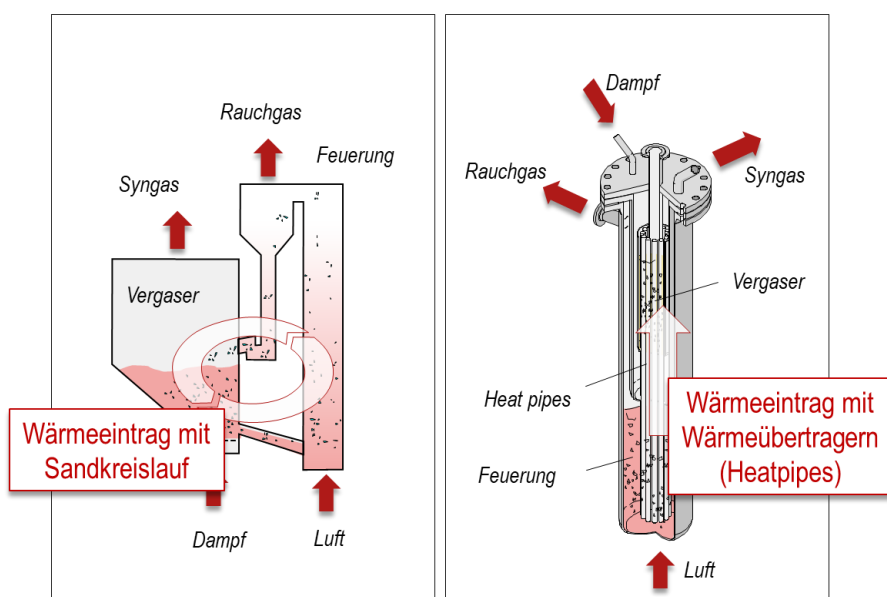


Abb. 20: Prinzip des Güssing-Vergasers (links) und des Heatpipe-Reformers (rechts). Die „Beheizung“ des Wirbelschicht-Vergasers erfolgt entweder durch heißes Bettmaterial (Sandkreislauf) oder durch Heizflächen (Heatpipes) in der Wirbelschicht.

Funktionsweise

Im Unterschied zur Sauerstoffvergasung („partielle Oxidation“) entsteht bei der Vergasung mit Wasserdampf keine Wärme. Daher muss der Vergasungsprozess aus einer externen Wärmequelle beheizt werden. Beim Güssing-Vergaser wird Sand in einer Wirbelschichtfeuerung erhitzt und in den Vergaser eingetragen. Beim Heatpipe-Reformer wird der Vergaser mit Wärmeleitrohren (Heatpipes) beheizt (**Abbildung 20**).

Stark vereinfachen würden sich die existierenden Vergaserkonzepte, wenn die Wasserdampfvergasung **mit erneuerbarem Strom elektrisch beheizt würde**. (siehe Technologie-Radar)

Bei der Wasserdampfvergasung entsteht bei Temperaturen um 800 °C Synthesegas mit bis zu 50 % Wasserstoff das analog zur Sauerstoffvergasung aufbereitet werden muss.

Technische Risiken

Der Güssing-Vergaser wurde in Summe schon mehrere tausend Stunden mit Biomasse erfolgreich betrieben. Prinzipiell weist die Wirbelschichtvergasung eine höhere Brennstoffflexibilität auf, als die Festbett- oder Flugstromvergasung. Das Betriebsrisiko ist also beim Einsatz minderwertiger Brennstoffe etwas geringer, aber dennoch hoch. Die technischen Risiken der Synthesegasaufbereitung („Teerproblem“, hohe Alkalienanteile) sind analog zur Sauerstoffvergasung signifikant, da für Großanlagen etablierte Technologien für kleinere Biomasseanlagen zu komplex sind.

Wirtschaftliche Risiken

Die wirtschaftlichen Risiken der Wasserdampfvergasung entsprechen den Risiken der Sauerstoffvergasung.

Marktsituation

In die Errichtung der insgesamt sechs europäischen Güssing-Vergaser waren unterschiedliche Planungsbüros und Anlagenbauer involviert, die derzeit weltweit weitere Anlagen projektieren.

Weitere Entwicklungen der letzten Jahre zur allothermen Wasserdampfvergasung (z.B. Silvagas-FERCO, USA, agnion inc., D, Blue Tower, D) sind derzeit nicht mehr am Markt.



Abb. 21: 500 kW Wasserdampfvergasungsanlage („Heatpipe Reformer“) für Biomasse der Fa. agnion Inc., Pfaffenhofen, 2010

2.4. Technologie-Radar zur Erzeugung von Wasserstoff

Technologie-Radar: Photokatalytische Wasserspaltung

Wasserstoff wird in einer photoelektrochemischen Zelle mit zugeführter Lichtenergie mithilfe von speziellen Halbleitern als Photokatalysatoren erzeugt. Der am meisten untersuchte Photokatalysator ist Anatase (TiO_2). Die Erreichung von Wirkungsgraden bis zu 25 % (solar-to-hydrogen) ist ein Langzeitziel, allerdings sind die Systeme aufgrund von komplexen Photoelektrodenstrukturen und kostspieligen Materialien mittelfristig nicht kosteneffizient skalierbar.

Technology Readiness Level (1-9)

●●●○○○○○

Vorteil:

- funktioniert ohne Strom
- sehr geringe Emissionen

Nachteile:

- geringe Energie- und Leistungsdichten
- kostspielige Photokatalysatoren

Entwicklungsstand

Diese Technologie ist noch nicht kommerziell verfügbar. Das US Department of Energy hat vor 10 Jahren als Langzeitziel eine solar-to-hydrogen (STH)-Effizienz für Photoelektroden-basierte Wasserspaltung von 25 % ausgegeben, mit 1,7 €/kg_{H₂}.³² Als Meilenstein wurde für 2020 ein $\eta_{\text{STH}}=20\%$ festgelegt. Die maximal möglichen Wirkungsgrade sind von den Bandlücken der Halbleiter vorgegeben. In 2018 wurde der vorerst höchsten η_{STH} von 19,3 % mit einer „Dual-Junction-Tandem“-Photoelektrode in einer maßgeschneiderten monolithischen Zelle erreicht, was 85 % des Maximalwerts für dieses System entspricht, vgl. **Abbildung 22**. [9] Viel Entwicklungspotential liegt in der Integration vergleichsweise kostengünstigen Si/Ti/Pt-Photokathoden in Perovskit-Photovoltaikzellen. [8] Es wird intensiv nach Ersatzmaterialien der Edelmetallbestandteile gesucht, was neue

Perspektiven für diese Technologie eröffnen würde.

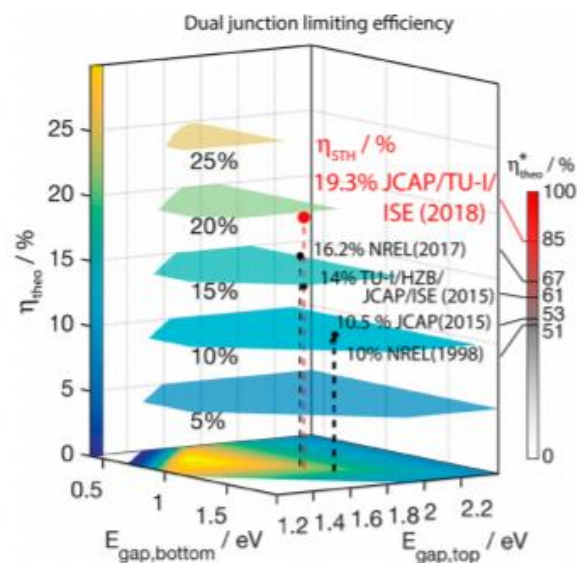


Abb. 22: Solar-to-hydrogen (STH) Wirkungsgrade, Fortschritt der Entwicklung. [9]

³² <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-hydrogen-production-photoelectrochemical-water-splitting>

Funktionsweise

Die photokatalytische Wasserspaltung (auch Photolyse, Photoelektrolyse) in einer photoelektrochemischen Zelle erfolgt direkt, also ohne Umwandlung der Lichtenergie in Strom mit nachgeschalteter Elektrolyse. Die Zersetzung von Wasser in H_2 und O_2 geschieht mithilfe geeigneter Photokatalysatoren (Halbleitermaterialien) durch Lichtabsorption.

Durch die Absorption von Photonen auf der Halbleiteroberfläche der Anode werden Ladungsträger in Form von Elektronen-Loch-Paaren gebildet, e^- und h^+ . Dies geschieht durch Anregung von Elektronen aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (CB), wenn die Photonenenergie höher als die Bandlückenenergie des Halbleiters ist. Die e^-/h^+ Paare werden durch das elektrische Feld zwischen Halbleiter und

Elektrolyt getrennt, wodurch an der Anode Protonen generiert werden, während die Elektronen durch den äußeren Stromkreis fließen. Die Protonen können den Elektrolyten passieren und an der Kathode mit den Elektronen zu Wasserstoff vereint werden.

Die CB- und VB-Kantenpotentiale definieren die Reduktions- und Oxidationsfähigkeit von e^- bzw. h^+ . [41] Es gibt nur wenige Halbleitermaterialien, die beide Halbreaktionen katalysieren können und die Wasserspaltung ist mit hohen Energieverlusten und kinetischen Überpotentialen behaftet. Die Stabilität der Katalysatoren durch die nötigen Zellspannungen von 2 - 2,4 V wird durch eintretende Photokorrosion beeinträchtigt.[9]



Abb. 23: Elektrochemische Miniaturzelle zur photokatalytischen Wasserspaltung von Bernhard Kaiser, TU Darmstadt.³³

³³ https://www.energy.tu-darmstadt.de/forschung/regenerative_brennstoffe_1/index.en.jsp

Technologie-Radar: (Solar-) Thermische Wasserspaltung

Bei sehr hohen Temperaturen kann Wasser rein thermisch gespalten werden. Eine Kopplung von konzentrierter Sonnenenergie mit einem chemischen Kreisprozess macht die stromlose Thermolyse (thermisch aktivierter Zerfall von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff) realisierbar. Zahlreiche Redox-Zyklen sind in der Lage, in Hochtemperaturprozessen Wasser zu reduzieren und dabei Wasserstoff freizusetzen. Dabei wird beispielsweise ein Metalloxid zyklisch reduziert und reoxidiert. Über 3000 theoretische thermochemische Kreisprozesse sind bekannt. Wenige wurden in der Praxis bei 800-1400 °C umgesetzt. Als Wärmequelle werden meist Solarturmsysteme mit konzentrierenden Spiegelfeldern verwendet. Die derzeit größte Pilotanlage mit 750 kW wurde 2018 mit mäßigem Erfolg in Griechenland getestet.

Technology Readiness Level (1-9)



Vorteil:

- Funktioniert ohne Strom
- Sehr geringe Emissionen
- Hohe Energie- und Leistungsdichte

Nachteile:

- Temperaturen verringern Zyklusstabilität der Materialien
- Hohe thermische Verluste
- Hoher Flächenbedarf der Spiegelfelder

Entwicklungsstand

Die Wasserstoffherzeugung mittels solarthermischer Verfahren befindet sich in der Entwicklung und ist noch nicht kommerziell verfügbar. Industrielle Anwendungen im zwei bis dreistelligen Megawattbereich sind potentiell möglich, allerdings kommt Deutschland als Standort aufgrund der klimatischen Bedingungen nicht in Frage. Theoretisch können thermische Wirkungsgrade von bis zu 50 % erreicht werden [6], jedoch müssen dazu wesentliche Fortschritte bei der Zyklusstabilität der Materialien erreicht werden. Langfristig sind H_2 -Erzeugungskosten von 8-16 €/MWh_{H₂} realistisch. [42] Hierfür werden kostengünstige Metalloxide für den Betrieb bei niedrigeren Temperaturen entwickelt [43]. Als Langzeitziel strebt das U.S. Department of Energy Solar-to-Hydrogen (STH)-Umsatzeffizienzen von 26 % an.³⁴

Ähnlich zur solaren thermochemischen Route gibt es auch in der Nuklearindustrie Bestrebungen zur

Nutzung der Hochtemperaturabwärme der Kernkraftwerke zur Wasserspaltung. Die Erzeugung der Hochtemperaturwärme wäre auch mit (Überschuss-) Strom denkbar.

Eine Durchsetzung der thermischen Wasserspaltung ist aufgrund des hohen Flächenbedarfs der Solarkollektoren und der hohen Investkosten [44] derzeit noch nicht absehbar. Das spanische Pilotprojekt SOLH2 liefert 200 kW_{th}.³⁵ Eine 100 kW Testanlage an der Plataforma Solar de Almería in Spanien ist seit 2008 in Betrieb (Hydrosol-2, 800-1.200 °C), **Abbildung 24**.³⁶ Hier wurden konventionelle Metalloxid-beschichtete Wabenstrukturen eingesetzt. Das Folgeprojekt (Hydrosol-Plant, mit drei Reaktoren mit je 250 kW_{th} thermischer Kapazität) setzte auf Nickelferrit und Ceroxid-basierte Schaummaterialien mit erhöhter Lebensdauer durch verminderte Degradationseffekte. Das insgesamt 750 kW_{th} versprechende europäische Projekt³⁷ unter Beteiligung des DLR war das bisher größte weltweit und wurde 2018 unter technischen

³⁴ <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-hydrogen-production-thermochemical-water-splitting>

³⁵ <https://www.energy.imdea.org/research/projects/solh2-production-hydrogen-solar-driven-high-temperature-process>

³⁶ <https://cordis.europa.eu/project/id/20030/reporting>

³⁷ <http://hydrosol-plant.certh.gr>

Schwierigkeiten abgeschlossen. Die Versuchsanlage in Griechenland lieferte 0,25 statt der geplanten 3 kg H₂ pro Woche.



Abb. 24: Solarturm SSPS-CRS der Plataforma Solar de Almería.³⁸

Funktionsweise

Ähnlich zu solarthermischen Kraftwerken wird direkte Sonneneinstrahlung über Spiegelflächen im Brennpunkt des Solarturms gebündelt. Für diese Solarturm-Spiegel-Systeme werden typischerweise zweifach nachgeführte Kollektorsysteme (Heliostaten) mit bis zu 1.000-fachen Konzentrationsfaktoren verwendet. [44]

Für eine konzeptionell simple einstufige thermische Dissoziation von Wasser in H₂ und O₂ (Solarthermolyse) sind für eine industriell nutzbare Dissoziation Temperaturen von über 2.500-3.000 °C nötig. Die Prozessauslegung für diese Temperaturen und die zusätzlich nötige Trennung der Produktgase zu Vermeidung explosiver Gemische konnten bisher material- und prozesstechnisch nicht realisiert werden. [45]

Ein Betrieb bei moderateren Temperaturen (800–1.400 °C) und die Trennung von H₂ und O₂ kann durch die chemische Kopplung der Wasserspaltung mit Redox-Zyklen umgesetzt werden.

Mindestens zweistufige Zyklen spezieller Redoxmaterialien ermöglichen die Wasserstoff-erzeugung durch thermische Regeneration. Man unterscheidet generell zwischen mehrstufigen

Niedertemperaturverfahren (<1.000 °C) und zweistufigen Hochtemperaturverfahren.[43] Bei letzteren werden Metalloxide thermisch zersetzt und anschließend durch Reaktion mit H₂O unter Entstehung von Wasserstoff reoxidiert, wie exemplarisch für Ceroxid in **Abbildung 25** gezeigt.

Ein weiterer thermochemischer Kreisprozess mit potentiellen Wirkungsgraden bis 50 % und bisher ungelösten Material- und Prozessherausforderungen ist der Schwefelsäure-Iod-Prozess. Iod und Schwefeldioxid reagieren mit Wasser zu Iodwasserstoff und Schwefelsäure. Auf verschiedenen Temperaturniveaus werden beide Produkte unter separater Entstehung von O₂ und H₂ regeneriert.[46] Hydrosol-2 ist eine 100 kW-Pilotanlage an der Plataforma Solar de Almería in Spanien, die Sonnenlicht verwendet, um die erforderlichen 800 bis 1.200 °C zum Spalten von Wasser zu erhalten. Hydrosol-2 ist seit 2008 in Betrieb. Der Aufbau dieser Pilotanlage basiert auf einem modularen Konzept.

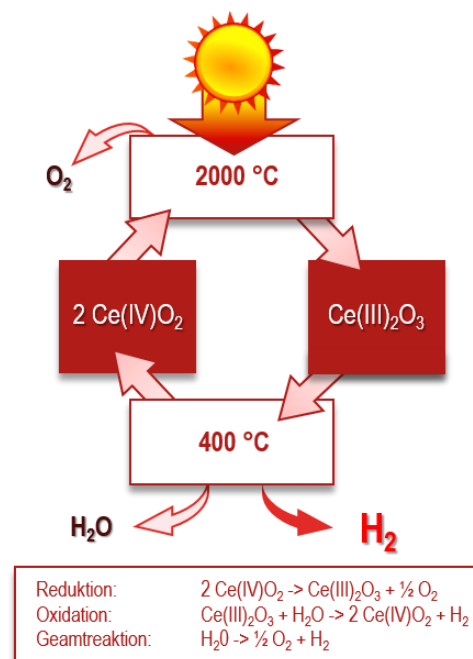


Abb. 25: Zweistufiger thermochemischer Kreisprozess mit Ceroxid.

³⁸ <https://helioscsp.com/most-efficient-solar-to-split-water-to-hydrogen-is-cspwater-to-hydrogenconcentrated-solar-power/>

Technologie-Radar: Fermentative Wasserstoffherzeugung

Wasserstoffherzeugung durch lebende Organismen kann mittels Fermentation (Gährung) von Biomasse oder photobiologisch mit Lichtenergie geschehen. Mittel- bis langfristig ist eine dezentrale/halbzentrale Produktion möglich. Das Hauptargument für biologische Erzeugung ist die Selbstvermehrung und Erneuerbarkeit des Biokatalysatormaterials. Die Wasserstoffausbeuten sind für die verschiedenen Zellkulturen sehr unterschiedlich, müssen für eine Kommerzialisierung aber mindestens um den Faktor 10 erhöhet werden.

Die Anwendung ist besonders vielversprechend in Kopplung mit der Methanproduktion (Biogasanlagen) und nicht anderweitig verwendbaren Reststromen (Kläranlagen, Abfallbehandlung, Reststoffvalorisierung).

Technology Readiness Level (1-9)

●●●○○○○○○○ hell

●●●●●○○○○ dunkel

Vorteil:

- Geringer externer Energieinput
- Nachhaltige Katalysatoren
- Selbstreplizierende Katalysatoren
- Kopplung an Abfallbehandlung

Nachteile:

- Niedrige Umsatzraten
- Noch keine kommerziell relevante Skalierung

Entwicklungsstand

In der biologischen Wasserstoffherzeugung unterscheidet man hauptsächlich zwischen lichtabhängigen „hellen“ Prozessen (a) und sogenannten „Dunkel“-Prozessen (b).

(a) In der photobiologischen H₂-Erzeugung werden spezielle sonnenlichtinduzierte Algen- oder Bakterienstoffwechselprozesse zur Protonenreduktion nutzbar gemacht. Die Empfindlichkeit der Organismen gegenüber dem als Nebenprodukt gebildeten Sauerstoff, die geringen H₂-Freisetzungsraten und die hohe benötigte Bestrahlungsfläche der Bioreaktoren limitieren bislang die Anwendbarkeit und Skalierbarkeit dieses Ansatzes. [47] Während der Nachteil der großen Kollektorflächen gemein mit anderen sonnenlichtabhangigen Erzeugungsrouten (solarthermisch, photokatalytisch) ist, überzeugen die biologischen Routen durch die einfache Prozessführung, niedrige Betriebstemperaturen und niedrige Invest- und Betriebs-

kosten, da meist keine teuren Katalysatormaterialien benötigt werden und sich die Zellen, die die entscheidenden Enzymkatalysatoren beherbergen, im Bioreaktor vermehren. Die Hauptforschungslinien sind die direkte Biophotolyse (Grünalgen), die indirekte Biophotolyse (Cyanobakterien) und die Photogahrung (anaerobe photosynthetische Bakterien). [48] Gerade in der mikroalgen-basierten Photolyse werden derzeit im Labormaßstab große Fortschritte in der Zellkonzentration, [49] dem Reaktordesign³⁹ und der Wasserstoffausbeute⁴⁰ erzielt.

(b) Die mikrobielle Verstoffwechslung von Biomasse zur Wasserstoffherzeugung findet meist anaerob, also unter Ausschluss von Sauerstoff statt. In der sogenannten Dunkelfermentation werden beispielsweise Mischkulturen ähnlich zu den Mikroorganismen in Biogasanlagen (Biomethanproduktion) als Biokatalysatoren eingesetzt, nur dass der letzte Schritt der Methanogenese (anaerobe Verstoffwechslungskette) hier in Richtung der Wasserstoffproduktion

³⁹ http://bvt.blt.kit.edu/forschung_bvt_682.php

⁴⁰ <https://news.rub.de/wissenschaft/2019-11-04-biologie-wie-sauerstoff-das-herzstueck-wichtiger-enzyme-zerstoert>

abgeändert wird. Mittels moderner Bioreaktortechnik, Gasanalytik und Prozessführung ist die Optimierung des Wasserstoffpartialdrucks für die Reaktionskinetiken möglich. Hohe H_2 - Partialdrücke verschieben das thermodynamische Gleichgewicht hin zu langkettigen Karbonsäuren, was ungünstig für die H_2 - Ausbeute ist. Den robusten und nachhaltigen Verstoffwechslungsprozessen wird ein hohes Potential vorhergesagt, da ein breites Spektrum an einsetzbaren Substraten, sowie die Kopplung an eine Reststoffbehandlung beispielsweise von organischen Abfällen, Abwässern oder Klärschlamm möglich ist. Allerdings muss eine Ausrichtung auf Wasserstoff gegenüber der Vergärung zu Methan standorttechnisch begründet werden, da die Energieumwandlung der Kohlenhydrate der Biomasse zur Speicherung in Methan wesentlich höhere Ausbeuten erzielen kann (z.B. Glucose: max. 33 % zu H_2 , max. 85 % zu CH_4). [50] Wie in **Abbildung 26** sichtbar, ist eine gekoppelte Methan- und Wasserstoffherzeugung gerade für die dezentrale Produktion vorteilhaft. [51]

Auch die Kombination von (bioelektrochemischen) Power-to-Gas-Prozessen mit mikrobieller Abwasseraufbereitung bietet vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten. So können Restströme mittels zugeführten erneuerbaren Stroms in mikrobiellen Elektrosynthesezellen sowohl aufbereitet, als auch zur Wasserstoffproduktion verwendet werden. [52], [53] Diese Art der Wasserstoffherzeugung zielt auf ansonsten nicht nutzbare Biomasserestressourcen ab, deren Abwasserbehandlung generell energieintensiv ist.

Die fermentative, dezentrale Wasserstoffherzeugung findet bereits Beachtung in Multitechnologiestrategien diverser Thinktanks, wie beispielsweise des Fraunhofer IFF im Projekt HyPerFerMent.⁴¹

Funktionsweise

(a) **Helle Prozesse:** Lichtenergieabhängige biologische Wasserstoffproduktion basiert auf Hydrogenase- oder Nitrogenasesystemen. In der **direkten Photolyse** produzieren Mikroalgen, z.B. der Art *Chlamydomonas reinhardtii*, unter anaeroben und schwefelarmen Bedingungen H_2 aus Wasser und Sonnenlicht in abgewandelten Routen der Photosynthese. Im ersten Schritt wird Wasser mittels des klassischen Photosystems I und II Katalysatorkomplexe in Wasserstoffionen und Sauerstoff gespalten. Statt der Produktion von Kohlenhydraten, Lipiden oder Proteinen katalysiert die Hydrogenase die Verbindung von H_2 . Ein Vorteil von Mikroalgen ist das schnelle Wachstum und die Ausrichtbarkeit der verwendeten Kulturen auf Salzwasser, Süßwasser oder auch Abwasser.



Abb. 26: Laborplattenreaktor für optimales Lichtmanagement zur Wasserstoffherzeugung mit Mikroalgenkulturen am KIT innerhalb des BMBF geförderten Forschungsprojekts "HydroMicPro".⁴²

⁴¹

<https://www.fraunhofer.de/de/presse/presseinformationen/2020/april/wasserstofffabrik-der-zukunft.html>

⁴² https://www.kit.edu/kit/pi_2009_604.php

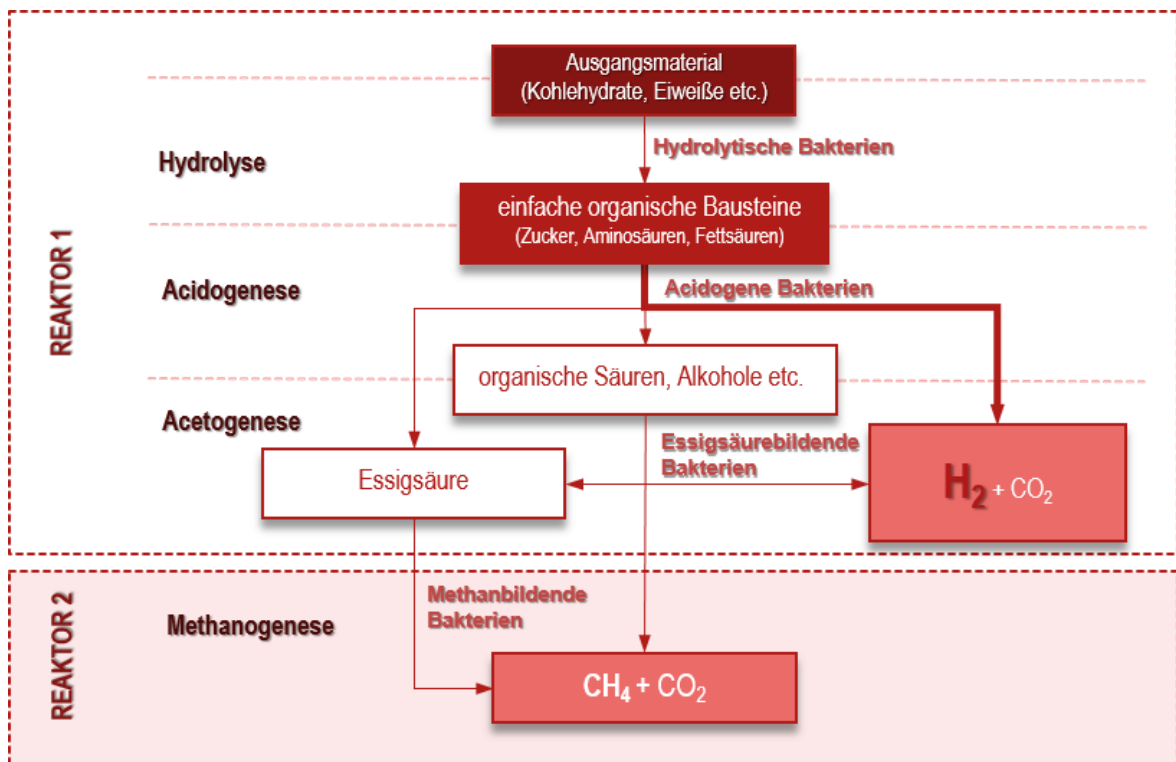


Abb. 27: Mehrstufige Vergärung zu Wasserstoff/Methan in bakterieller anaerober Dunkelfermentation. [54]

Der Nachteil ist der enorme Flächenexpositionsbedarf der Photobioreaktoren, sowie die niedrigen Wirkungsgrade. Bestimmte Cyanobakterien produzieren Wasserstoff **indirekt** über die Photosynthese von Kohlenhydraten aus Wasser und CO_2 . Der gebildete $C_6H_{12}O_6$ Zucker (Zellmaterial) wird in einem zweiten anaeroben Schritt mittels Hydrogenasen mit Wasser und Lichtenergie zu H_2 und CO_2 gespalten. Andere Systeme mit Nitrogenasen binden stattdessen Stickstoff aus der Umgebung und bilden dabei Wasserstoff. Eine weitere Nitrogenase-katalysierte Form der lichtinduzierten H_2 (und CO_2) Erzeugung ist die **Photogärung**. Hier sind organische Säuren oder Alkohole Substrate für Purpurbakterien (z.B. *Rhodobacter sphaeroides*, *Rhodospseudomonas capsulate*, *Rhodospseudomonas palustris*, *Rhodospirillum rubrum*). Diese Prozesse finden bei Stickstoffmangel statt und sie sind weniger sauerstoffempfindlich. Dadurch sind sie gut an andere Abwasserprozesse koppelbar, die photochemische Effizienz ist allerdings niedrig (3-10 %).[6] Die Fortschritte in der synthetischen Biologie sowie dem gezielten Strain Engineering vielversprechender Stämme können die photobiologische H_2 -Produktion langfristig

konkurrenzfähig machen (Stichwort „artificial photosynthesis“).

(b) Die **Dunkelfermentation** findet unter anoxischen und anaeroben Bedingungen statt. Kohlenhydrathaltige Substrate aus Biomasseresten (Glucose, Stärke, Cellulose usw.) werden durch enzymgesteuerte Stoffwechselprozesse von speziellen Bakterien- und Archaeenarten oxidiert. Sobald der natürlich Elektronenakzeptor Sauerstoff im System nicht vorhanden ist, können Protonen zu H_2 reduziert werden. Der häufige Glukosemetabolismus geschieht über bekannte Kreisläufe der Glykolyse und des Citratzyklus über Pyruvat und Acetyl-CoA mittels des Enzyms Hydrogenase, bei dem molekularer Wasserstoff frei wird. Die maximale theoretische Ausbeute beträgt $4 \text{ mol mol}_{\text{Glucose}}^{-1}$ bei reiner Umwandlung in Acetat. In der Praxis entstehen sowohl Acetat als auch Butyrat, außerdem beeinträchtigen die kinetischen und thermodynamischen Gleichgewichtsverschiebungen die Wasserstoffproduktion. Der pH-Wert sollte für optimale Bedingungen zwischen 5 und 6 gehalten werden.

Technologie-Radar: Enzymatische Wasserstoffherzeugung

Die enzymatische Wasserstoffherzeugung ermöglicht molekulare Biokatalyse ohne lebende Mikroorganismen. Sie befindet sich im frühen Stadium der Grundlagenforschung. Mit speziellen Enzymcocktails erfolgt die Wasserstoffproduktion aus erneuerbaren Biomasseresten wie zum Beispiel Stärke, Zuckern, Xylan oder Cellulose. Der Ansatz besticht durch hohe Umsatzraten, geringem Landverbrauch und Lichtunabhängigkeit. Eine Kosteneffizienz ist aufgrund der aufwändigen Enzymisolierung und mangelnden Stabilität noch nicht absehbar.

Technology Readiness Level (1-9)

● ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○

Vorteil:

- Hohe Spezifität in heterogenen Substratströmen
- Hohe Umsatzraten
- Geringer Platzbedarf

Nachteile:

- mangelnde Katalysatorstabilität
- teils kostenintensive Aufreinigungsschritte zur Enzymisolierung

Entwicklungsstand

Die Nutzung extrahierter Enzyme zur biobasierten Herstellung von Wasserstoff wird derzeit kleinskalig in-vitro erprobt (TRL 1-2). Die Konzentration auf die wesentlichen enzymatisch katalysierten Spaltungsreaktionen im Gegensatz

zum komplexen Metabolismus mikrobieller Prozesse ermöglicht extrem schnelle Umsatzraten von Wasser und Biomasse zu Biowasserstoff und ist zudem nicht auf Sonnenlicht angewiesen. Die schnellen Elektronentransferraten und moderate Temperaturführung der Bioreaktoren (20 - 80 °C) stehen aufwändige Vorprozesse und geringe Zyklenstabilität gegenüber.

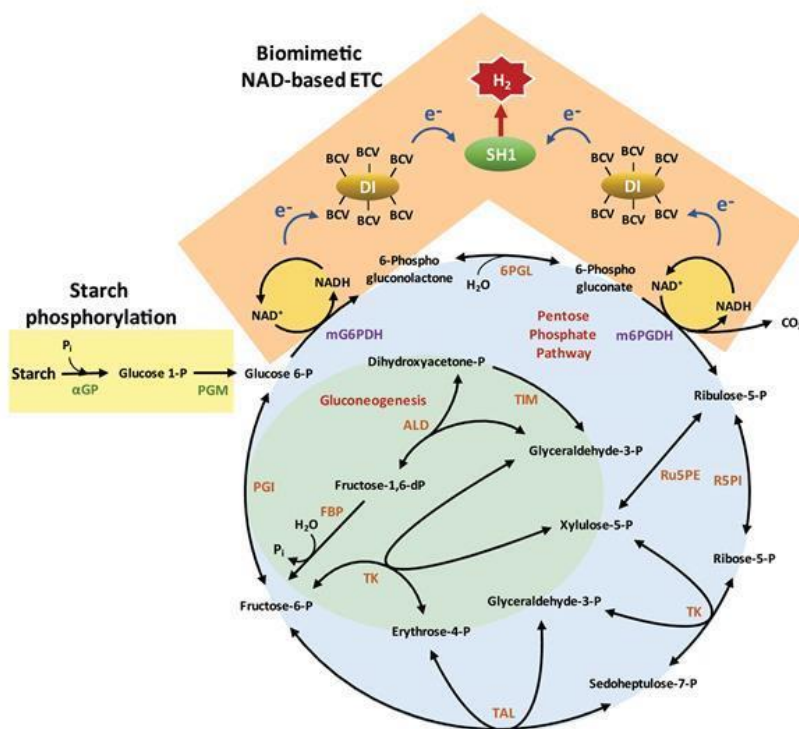


Abb. 28: Schematik der enzymatischen Wasserstoffproduktion aus Wasser und Stärke (Starch) basierend auf einer 17 Enzyme-basierten Biokatalyseprozess. Nach [55].

Die Entwicklung der nötigen ineinandergreifenden Enzymkaskaden ist erst durch den fortschreitenden Erkenntnisgewinn energetischer Verwertungswege von lebenden Organismen möglich, welche im Reagenzglas modelliert und optimiert werden können. Beispielweise wurde die Produktion von H_2 aus Stärke und Wasser mit einem 17 Enzymehaltigen Katalyse-Cocktail nachgebaut, **Abbildung 28**. [55] Hier konnten im Labormaßstab bereits H_2 -Produktionsraten von $1\text{ g l}^{-1}\text{ h}^{-1}$ erreicht werden. Allerdings lassen die Enzymkosten und die mangelnde Prozessstabilität noch keine Prognosen für eine Skalierung zu. Der Beispielprozess lieferte mit einem Batch-Katalysator und Intervallzugabe an Stärke bis zu

neun Tagen H_2 , mit stark abnehmender Aktivität, wie aus **Abbildung 29** ersichtlich. Die heutigen Möglichkeiten des Protein-Engineerings zur Optimierung der Umsatzraten und die enormen Spielräume zur Kostenreduktion der Enzymaufreinigungsschritte bei entsprechend steigender Nachfrage können die enzymatische Wasserspaltung langfristig zu einem wichtigen Pfeiler der nachhaltigen Wasserstoffproduktion machen. Optimistische Schätzungen halten eine H_2 Produktion von 1500 kg pro Tag in einem 80 m^3 Bioreaktor für möglich – eine Produktionsrate für die derzeit eine Landfläche von 100.000 m^2 für die solarthermische Wasserspaltung nötig wäre.[55]

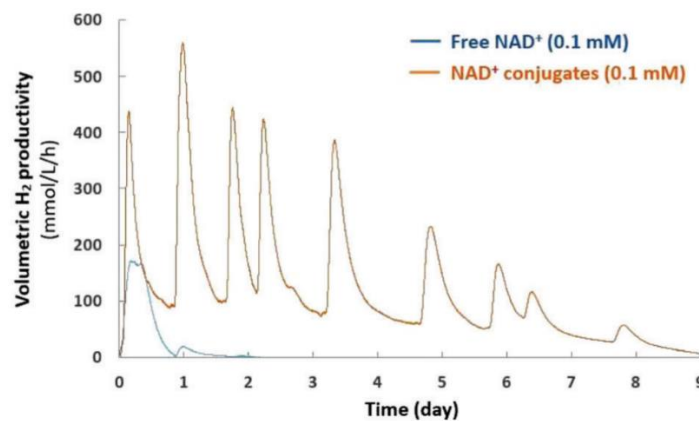


Abb. 29: Enzymatische Wasserstoffproduktion ($\text{mmol l}^{-1}\text{ h}^{-1}$ im Langzeitversuch über 9 Tage bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ mit konjugiertem Coenzym (NAD) in Gelb und intervallisch zugegebenem Substrat (Stärke). Nach [55].

Funktionsweise

Die Mehrzahl der derzeit erforschten enzymatischen Wasserstoffsyntheserouten basieren auf sogenannten Hydrogenasen und Dehydrogenasen, die mittels in lebenden Organismen vorkommenden Coenzym in Redoxreaktionen Wasserstoffbrücken spalten oder bilden. Komplexe Enzymkaskaden bilden biomimetische Elektronentransportketten des zelleigenen Stoffwechsels nach, die in der Freisetzung von H_2 aus der Regeneration von Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (NADP) oder Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid

(NAD) münden. Die Phosphorylierung von Stärke wird beispielsweise über einen oxidativen Pentosephosphatweg auf NAD-Basis mit dem Enzym Glucose-6-Phosphat (G6P) Dehydrogenase katalysiert. Für in-vitro Prozesse sind die stabileren und kostengünstigeren NAD-basierten Prozesse zu bevorzugen. Die oxidierte Form NAD^+ (bzw. $NADP^+$) dient den Dehydrogenaseenzymen als Elektronenakzeptor, während die Regeneration aus $NADH$ bzw. $NADPH$ die Freisetzung von Wasserstoff ermöglicht. Der Erkenntnisgewinn und die Labornachbildung der Umsetzung verschiedener Substrate wie Alkoholen, Zuckern, oder Cellulosen ist sehr unterschiedlich weit fortgeschritten.[54]–[56]

Technologie-Radar: Partielle Oxidation flüssiger und gasförmiger biogener Reststoffe

Neben dem Steam Reforming kann Wasserstoff aus biogenen Gasen und Ölen prinzipiell auch aus der partiellen Oxidation flüssiger oder gasförmiger Biomasse erzeugt werden. Die technische Realisierung ist einfacher als das Steam Reforming, benötigt aber Sauerstoff, z.B. aus der Elektrolyse. Etabliert ist die partielle Oxidation für die Verwertung von Reststoffen größere Anlagen in der Ölindustrie und der chemischen Industrie

Technology Readiness Level (1-9)

●●●●●○○○

Vorteil:

- Vergleichsweise einfache Anlagentechnik
- Synergien bei der Nutzung von Sauerstoff aus der Elektrolyse

Nachteile:

- Nur für Großanlagen der Ölindustrie etabliert.

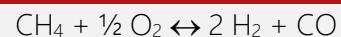
Entwicklungsstand

Neben dem weit verbreiteten Steam Reforming und der für Biogas aufgrund des CO₂-Anteils attraktiven Dry-Reformings kann Wasserstoff aus biogenen Gasen und Ölen prinzipiell auch aus der partiellen Oxidation gewonnen werden. Industriell kommt die partielle Oxidation oft dann zum Einsatz, wenn flüssige oder gasförmige Rückstände verwertet werden sollen. Entsprechend käme die partielle Oxidation für eine Vielzahl biogener Reststoffe in Frage, z.B. Pyrolyseöl, Glycerin aus der Biodiesel-Produktion, heizwertreiche Reststoffe aus der Lebensmittelindustrie wie z.B. Melasse oder Vinasse aus der Zuckerherstellung. Prinzipiell käme die partielle Oxidation aber auch für die Umsetzung von Biogas, Biomethan, Klärgas oder Deponiegas in Frage. Existierende Verfahren, z.B. von Linde⁴³, könnten einfach auf biogene Reststoffe adaptiert werden.

Funktionsweise

Die partielle Oxidation ist einfacher umzusetzen als das allotherme Steam-Reforming, da der Prozess nicht beheizt werden muss. Die partielle Oxidation ist exotherm, bei sehr heizwertreichen Edukten muss also Wärme abgeführt werden.

Partielle Oxidation



$$\Delta H_R = -36 \text{ kJ/mol}$$

Bei der autothermen Reformierung wird genau in dem Maß Wasserdampf zugegeben, sodass keine Wärme zu- oder abgeführt werden muss (**Abbildung 14**). Dies kann auch bei wasserhaltigen Brennstoffen gewährleistet sein. Die partielle Oxidation wird als unterstöchiometrische Sauerstoffverbrennung bei Temperaturen um 1000 °C durchgeführt. Dies schränkt die Nutzung von Brennstoffen mit niedrigen Ascheschmelztemperaturen z.B. (Melasse/Vinasse) ein. Saubere biogene Gase können auch bei niedrigeren Temperaturen katalytisch partiell oxidiert werden.

⁴³ https://www.linde-gas.at/de/anwendungen/petrochem_verarb_raffinieren/partielle_oxidation/index.html

„Dry Reforming“ von Erdgas wird bereits kommerziell angeboten und bietet Kosten- und Effizienzvorteile gegenüber der konventionellen Synthesegaserzeugung mit Dampfreformierung und partieller Oxidation. Die Anwendung mit Biogas ist naheliegend aber noch nicht demonstriert.

Technology Readiness Level (1-9)



Vorteil:

- Effizienzvorteile

Nachteile:

- Mit Biogas/Klärgas bislang nicht erprobt

Entwicklungsstand

Das „Dry Reforming“ von Erdgas kann alternativ zum Steam Reforming oder zur partiellen Oxidation zur Erzeugung von Synthesegas eingesetzt werden [57]. Das Verfahren wird beispielsweise von der Fa. Linde kommerziell angeboten⁴⁴ (**Abbildung 30**).



Abb. 30: Dry Reforming „pilot reformer“ Anlage der Fa. Linde⁴⁵

Linde empfiehlt den Prozess für die Erzeugung von Synthesegasen in „processes with a CO₂ source“ und einem H₂/CO-Verhältnis <3 und begründet Kosten- und Effizienzvorteile mit dem geringeren

Dampfbedarf. Entsprechend ist der Schritt zur Anwendung der Technologie für Klärgas oder Biogas naheliegend. Aktuelle Demonstrationen der Technologie mit Biogas oder Klärgas konnten allerdings nicht ermittelt werden.

Funktionsweise

Beim „Dry Reforming“ wird Methan nicht wie beim konventionellen Steam Reforming mit Wasserdampf reformiert, oder bei der (autothermen) partiellen Oxidation mit Sauerstoff in ein Synthesegas umgewandelt, sondern mit CO₂ reformiert. Es entsteht ein Synthesegas mit dem H₂/CO-Verhältnis von 1:1, das allerdings für die meisten Synthesen entsprechend mit einer nachfolgenden Shiftreaktion noch erhöht werden muss. Technisch problematisch ist vor allem die Bildung von Kohlenstoff am Katalysator.

Dry Reforming



$$\Delta H_R = -247 \text{ kJ/mol}$$

Diese Kohlenstoffbildung („Verkokung“) zerstört den Katalysator [58], [59]. Aus diesem Grund wird die Dampfreformierung mit Wasserdampfüberschuss (Steam-to-Carbon-ratio S/C > 2) betrieben. Möglich wird das Dry-Reforming in kommerziellen Anlagen durch neu entwickelte, kohlenstofftolerante Katalysatoren. [60], [61]

⁴⁴ <https://www.engineering.linde.com/dryref>

⁴⁵ https://www.linde-engineering.com/en/news_and_media/press_releases/news_20151015.html

Methanpyrolyse bezeichnet die direkte Spaltung von Methan CH₄ in Wasserstoff und festen Kohlenstoff. Derartige Verfahren existieren seit den 1960er Jahren zur Erzeugung von Industrieruß und werden seit einigen Jahren gezielt für die Wasserstoffherzeugung entwickelt. Der Prozess ist theoretisch thermodynamisch günstiger als das konkurrierende Steam Reforming, aber weitaus weniger verbreitet und ineffizienter in der praktischen Umsetzung.

Technology Readiness Level (1-9)

- thermisch
- katalytisch
- Plasma

Vorteil:

- Fester Kohlenstoff als Nebenprodukt oder für CCS (negative CO₂ Emissionen)

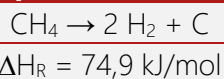
Nachteile:

- Geringere Effizienz als etablierte Konkurrenztechnologien

Funktionsweise

Methanpyrolyse bezeichnet die direkte Spaltung von Methan CH₄ in die Reaktionsprodukte Kohlenstoff (als Ruß) und Wasserstoff. Die Reaktion erfolgt ohne weitere Reaktionspartner wie beispielsweise Luft, Sauerstoff, Kohlendioxid oder Dampf, wie es bei Reforming-Prozessen der Fall ist.

Methanpyrolyse



Dadurch entsteht im Gegensatz zu den meisten kohlenstoffbasierten Prozessen zur Wasserstoffgewinnung kein bzw. nur wenig Kohlendioxid CO₂. Über Nebenreaktionen entstehen in der Praxis aber geringe Mengen an gasförmigen Kohlenwasserstoffen, was anschließende Reinigungsschritte für den

Wasserstoff erfordert. Bei effizienter Prozessführung kann circa. 50 % des Heizwerts an Methan in Wasserstoff umgewandelt werden.

Der entstehende feste Kohlenstoff – massenmäßig das Hauptprodukt der Reaktion – kann als „Industrieruß“ weiterverwendet werden; alternativ wird auch die Lagerung unter Tage im Sinne von CCS diskutiert.

Die Reaktion kann auf verschiedene Arten umgesetzt beziehungsweise beschleunigt werden (vgl. auch **Abbildung 31**):

- **katalytisch** an Nickel bei moderaten Temperaturen ab 500 °C,
- **thermisch** bei Temperaturen ab 700 °C sowie
- in **Hochtemperaturplasmen** bis 2000 °C („Kvaerner-Verfahren“).

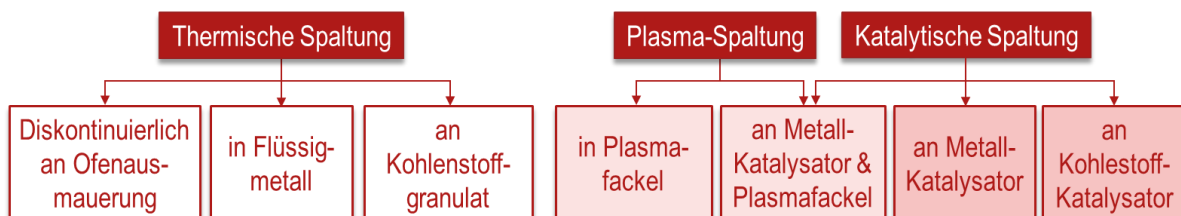


Abb. 31: Technische Möglichkeiten zur Pyrolyse von Methan

Dadurch unterscheiden sich diese Prozesse grundsätzlich bezüglich ihrer Reaktionsführung und ihres Einsatzbereichs.

Entwicklungsstand

Die Entwicklung des Prozesses begann in den 1960er Jahren in den USA als katalytischer Wirbelschichtprozess zur Gewinnung von Wasserstoff, die Entwicklung erreichte TRLs von 3- 4 und wurde anschließend nicht weiterverfolgt. Ab den 1990er Jahren entstanden in Kanada einige Pilot- und Industrieanlagen zur Erzeugung von Industrieruß nach dem Kvaerner-Verfahren, also plasma-basiert, und waren bis in die frühen 2000er Jahre in Betrieb. In Lincoln, Nebraska (USA) ist für 2021 die Inbetriebnahme einer Industrieanlage zur Wasserstoffherzeugung für die Ammoniaksynthese auf Basis eines Plasmaprozesses avisiert (durch die Firma Monolith Materials Inc.). Dementsprechend haben plasma-basierte Verfahren ein TRL von 8 erreicht.

Das kanadische Startup Ekona Power entwickelte in den letzten Jahren einen neuen Reaktortyp im Demonstrationsstadium zur sogenannten Puls-Methan-Pyrolyse (Eigenbezeichnung)⁴⁶ Die Firma Ekona geht auf die beiden vor allem durch die Förderung kanadischer Ölsande (also unkonventioneller fossiler Ressourcen) bekannter Firmen Suncor und Cenovus zurück. Über die Reaktortechnik sind wenig zuverlässige Informationen zu finden; für 2021 wurden erste Feldtests angekündigt⁴⁷.

BASF entwickelt gemeinsam mit weiteren akademischen und universitären Partnern aktuell mit knapp 9 Mio. € vom BMBF-geförderten Me²H₂-Projekt ein Verfahren zur Methanpyrolyse in neuartigen chemischen Reaktoren. Die wesentliche Herausforderung ist hier die Stabilität und Langlebigkeit des eingesetzten Katalysators. Das Projekt adressiert fossiles Erdgas – nicht Biogas – als Ausgangsstoff; der Prozess (der gerade ein TRL von 3-4 erreicht hat) könnte aber auch für biogenes Gas eingesetzt werden.



Abb. 32: Im Aufbau befindliche Methanpyrolyseanlage der Firma Monolith Materials in Olive Creek, Nebraska (USA)⁴⁸

⁴⁶ <https://eralberta.ca/projects/details/development-and-field-testing-of-a-tri-generation-pyrolysis-tgp-system-for-low-cost-clean-hydrogen-production/>

⁴⁷ <https://eralberta.ca/wp-content/uploads/2019/11/Chris-Reid.pdf>

⁴⁸ <https://monolithmaterials.com/about/our-story>

Technologie-Radar: elektrisch beheizte Wasserdampf-Vergasung von Biomasse

Mit geringen Änderungen könnten Wirbelschichtvergaser elektrisch mit Strom aus erneuerbaren Energien beheizt werden. Dadurch wird die eingesetzte Biomasse effizienter genutzt. Etwa 2/3 der Energie im Wasserstoff stammt dann aus Biomasse, 1/3 aus Strom. Offen ist die zu erwartende Lebensdauer elektrischer Heizelemente.

Technology Readiness Level (1-9)

● ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○

Vorteil:

- effiziente Biomassenutzung durch Nutzung von (Überschuss-) Strom
- einfache Anlagentechnik

Nachteile:

- Möglicherweise hoher Verschleiß der Heizstäbe/Elektroden

Entwicklungsstand

Elektrisch beheizte Wasserdampfvergaser sind bislang nur für Laboranlagen üblich.

Funktionsweise

Eine elektrische Beheizung des Vergasers macht die Brennkammer eines DFB-Vergasers (siehe **Abbildung 20**) obsolet und vermeidet damit auch die Rauchgasverluste der Brennkammer. Mit elektrischen Heizstäben wäre ein elektrisch beheizter Wasserdampf-Vergaser also leicht zu

realisieren. Um eine ausreichende Kühlung der Heizstäbe zu gewährleisten, kommen dafür vorzugsweise Wirbelschichtvergaser in Frage. Da mit dem Strom die Energie für „endotherme“ Vergasungsreaktionen bereitgestellt wird, entstehen bilanziell etwa 2/3 des Wasserstoffs aus Biomasse und 1/3 aus Strom.

Ein wesentlicher Vorteil der elektrisch beheizten Vergasung besteht darin, dass begrenzte biogene Ressourcen besonders ressourceneffizient in Wasserstoff oder synthetische Energieträger gewandelt werden.

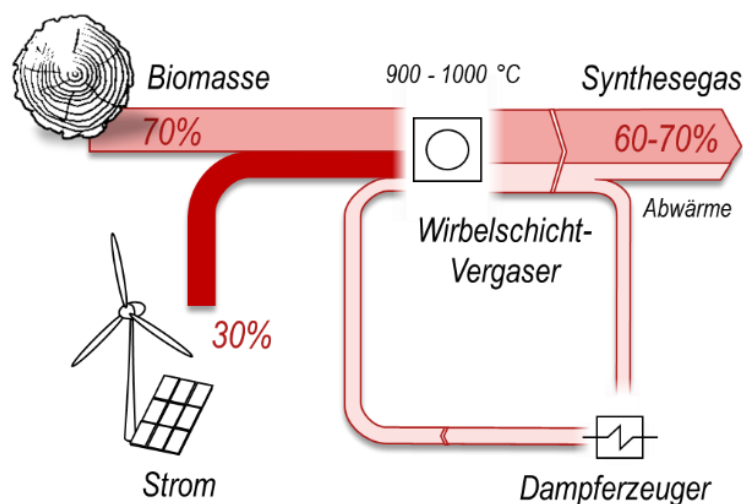


Abb. 33: Energiebilanz einer elektrisch beheizten Wasserdampf-Vergasung. Bioenergie kann nahezu vollständig in Wasserstoff umgesetzt werden.

Technologie-Radar: Absorption Enhanced Reforming

Beim Absorption Enhanced Reforming (AER) wird ein DFB-Vergaser mit Biomasse und Kalk (CaCO_3) als Bettmaterial betrieben. Dadurch erhöht sich der Wasserstoffgehalt im Produktgas von 40-50 auf bis 70 %. Die Technologie wurde mehrere Monate in Güssing demonstriert. Kernproblem ist der hohe Abrieb des Bettmaterials.

Technology Readiness Level (1-9)



Vorteil:

- Wasserstoffgehalte im Rohgas bis 70 %

Nachteile:

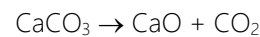
- Hoher Abrieb des Bettmaterials

Entwicklungsstand

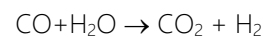
Die AER Technologie wurde 2007 im Rahmen einer Messkampagne für das EU-Projekt AER-Gas II bereits an der 8 MW Vergasungsanlage in Güssing erprobt [62]. Dabei wurde mit nur 50,6 % Wasserstoff im Synthesegas deutlich weniger Wasserstoff erzielt als in einem für den Prozess optimierten 100 kW Reaktor der TU Wien (69,5 % mit Holz und 76,1 % mit Braunkohle) [63]. Durch den Abrieb des sehr weichen Kalksteins in der Wirbelschicht, sind die Bettmaterialverluste hoch.

Funktionsweise

Der AER-Prozess basiert auf dem DFB-Vergaser für die Wasserdampfvergasung (Güssing-Vergaser, **Abbildung 20**, links) und ähnelt dem Carbonate-Looping-Prozess [64], der für die Abtrennung von CO_2 aus Rauchgasen entwickelt wurde. Als Bettmaterial wird Kalkstein oder Dolomit verwendet. Das darin enthaltene Kalziumkarbonat (CaCO_3) wird in der Brennkammer bei Temperaturen von 800-900 °C zu CaO „gebrannt“



und bindet in der Folge bei ca. 650-700 °C CO_2 im Vergaser. Das Reaktionsgleichgewicht der Shift-Reaktion



verschiebt sich dadurch zum Wasserstoff (**Abbildung 34**). Interessant wäre es, das „Kalkbrennen“ mit Sauerstoff durchzuführen. Analog zum Carbonat Looping Prozess könnte dann CO_2 einfach separiert und ein Prozess mit „negativen CO_2 -Emissionen“ realisiert werden.

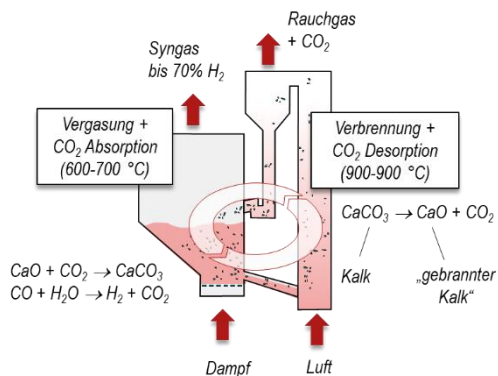


Abb. 34: Prinzip des Absorption Enhanced Reforming (AER)-Prozesses.

Technologie-Radar: Chemical Looping Reforming und Chemical Looping Hydrogen Production

Die Chemical Looping Combustion (CLC) zählt zu den Oxyfuel-Prozessen der 2. Generation, die eine sehr einfache CO₂-Abtrennung bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe erlauben. Derselbe Aufbau wird vorgeschlagen, um Biomasse partiell zu oxidieren (Chemical Looping Reforming) oder mit einem reduzierten „Oxygen Carrier“ Wasser zu Wasserstoff zu reduzieren (Chemical Looping Hydrogen Production).

Technology Readiness Level (1-9)

● ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○

Vorteil:

- Produktion von reinem Wasserstoff aus Biomasse

Nachteile:

- Bislang überwiegend nur theoretische Untersuchungen

Entwicklungsstand

Für die Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen werden auch sogenannte Chemical Looping Prozesse vorgeschlagen [65], [66]. Dafür werden meist Dual Fluidized Bed-Reaktorsysteme diskutiert (**Abbildung 35**).

Funktionsweise

Bei der Chemical Looping Combustion (CLC) oxidiert ein kohlenstoffhaltiger Brennstoff nicht mit dem Sauerstoff der Verbrennungsluft, sondern wird in einem „Fuel Reactor“ mit einem „Oxygen Carrier“ oxidiert. Diese Oxygen Carrier sind Metalloxide, beispielsweise Eisenoxid, Nickeloxid oder Mineralien wie Ilmenit. Der Oxygen Carrier wird durch die Oxidation des Brennstoffs reduziert und in einen zweiten Reaktor („Air Reactor“) mit

Luftsauerstoff reduziert. Der Prozess ermöglicht als Oxyfuel-Prozess der 2. Generation, eine sehr einfache CO₂-Abtrennung, da im „Fuel Reactor“ nur CO₂ und Wasserdampf entstehen und der Wasserdampf einfach auskondensiert werden kann. Wird der Brennstoff, z.B. Biomasse, nicht vollständig, sondern nur partiell oxidiert, entsteht ein wasserstoffhaltiges Synthesegas (siehe Kapitel „Partielle Oxidation flüssiger und gasförmiger biogener Reststoffe“).

Derselbe Aufbau wird beim Chemical Looping Hydrogen Production vorgeschlagen, um den Oxygen Carrier nicht mit Luft, sondern mit Wasserdampf zu oxidieren. Dabei entsteht Wasserstoff

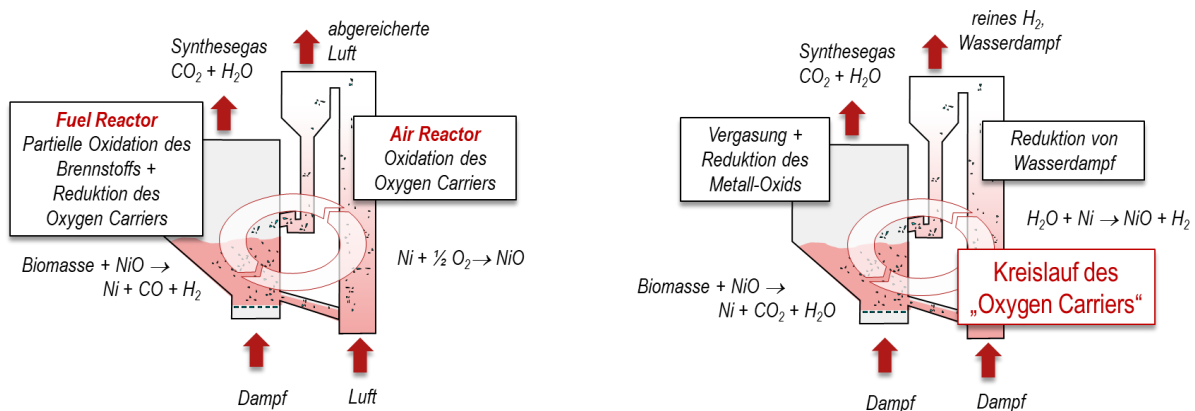
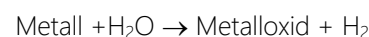


Abb. 35: Chemical Looping Reforming (Partielle Oxidation, links) und Chemical Looping Hydrogen Production (rechts) in Dual Fluidized bed Reaktorsystemen.

Technologie-Radar: Vergasung mit Insitu-H₂-Abtrennung

Durch den Einbau von wasserstoffdurchlässigen Membranen in den Wasserdampfvergaser kann hochreiner Wasserstoff ohne eine weitere Synthesegasaufbereitung gewonnen werden. Das Prinzip wurde mit Nickelmembranen am Heatpipe-Reformer am EVT erprobt.

Technology Readiness Level (1-9)



Vorteil:

- Erzeugt hochreinen Wasserstoff ohne weitere Gasaufbereitung

Nachteile:

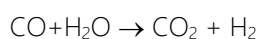
- erfordert druckaufgeladene Vergasung

Entwicklungsstand

Metallische Membranen (z.B. Palladium-Silber-Membranen) werden bislang für die Feinreinigung von Wasserstoff verwendet. Am Bavarian Hydrogen Center wurde eine Bündel mit Nickel-Membran-Röhrchen (Wandstärke 0,3 mm) in den 100 kW Heatpipe-Reformer des Lehrstuhls für Energieverfahrenstechnik eingebaut und extrahierte über mehrere Stunden hochreinen Wasserstoff [67]. Um ausreichend hohe Permeationsraten zu erzielen, müssten Kompositmembranen mit sehr dünnen Membranschichten entwickelt werden.

Funktionsweise

Die „Permeation“ von Wasserstoff durch metallische Membranen (z.B. Palladium/ Silber, Nickel, Niob, Vanadium, etc.) hängt stark von der Temperatur ab und steigt bei den im Vergaser üblichen Temperaturen von 800 °C gegenüber den für Pd/Ag-Membranen üblichen 150-200 °C um den Faktor 100. Dies reduziert die notwendige Membranfläche entsprechend. Die metallische Membran ist nur für Wasserstoff durchlässig, der entstehende Wasserstoff ist hochrein. Die Insitu-Extraktion von Wasserstoff verschiebt das Reaktionsgleichgewicht der Shift-Reaktion



wieder zum Wasserstoff und erhöht die Wasserstoffausbeute

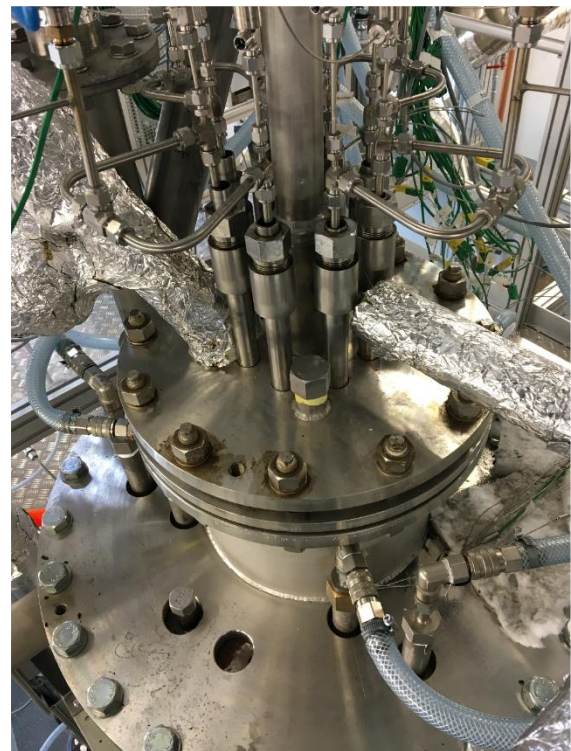


Abb. 36: Nickel-Membranbündel und Labor-Heatpipe-Reformer am EVT [68].

Technologie-Radar: Plasma-Vergasung von Biomasse

Die Plasmavergasung mit „thermischen“ Plasmen wurde vor allem in der Müllverbrennung und Sondermüllentsorgung eingesetzt, um Problemstoffe bei sehr Temperaturen über 1.500 °C sicher zu entsorgen. Kernproblem sind hohe Betriebskosten durch geringe Standzeiten der Elektroden der Lichtbogen-Plasmabrenner. Am Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik wurde zuletzt für Siemens die Plasmavergasung von Biomasse in „nichtthermischen“ Plasmen bei Temperaturen unter 1000 °C untersucht

Technology Readiness Level (1-9)

●●●●●○○○○

Vorteil:

- effiziente Biomassenutzung durch Nutzung von (Überschuss-) Strom

Nachteile:

- Möglicherweise hoher Verschleiß von Elektroden

Entwicklungsstand

Die Plasmavergasung ist eine alte und bekannte Technologie, die seit den 90er Jahren in mehreren Anlagen demonstriert und erprobt wurden [69] und sich aufgrund hoher Betriebskosten nicht etablieren konnte. Eingesetzt wird sie vor allem für die Müllverwertung und aufgrund sehr hoher Temperaturen für die Sondermüll-Entsorgung. Am EVT wurde zuletzt im Rahmen des Projektes PlasmaGas mit Siemens die Vergasung in „nichtthermischen“ Plasmen untersucht [70].

Funktionsweise

Die Plasmavergasung erlaubt die Vergasung fester Reststoffe bei extrem hohen Temperaturen bis 1.500 °C. Als Vergasungsmittel wurde üblicherweise Luft eingesetzt [69]. Die „thermischen“ Plasmen können mit Mikrowellen oder mit Lichtbögen erzeugt werden [71]. Aufgrund der hohen Temperaturen bilden die mineralischen Bestandteile der Reststoffe ein Schlackebad, in dem Schadstoffe zuverlässig und effizient vernichtet werden. Beim PlasmaGas Projekt (Siemens/EVT) wurden „nichtthermische“ Plasmen bei niedrigeren Temperaturen erzeugt, um das Prinzip der Flugstromvergasung für kleinere Biomasse Vergasungsanlagen für die

Wasserdampfvergasung von Biomasse zu realisieren.

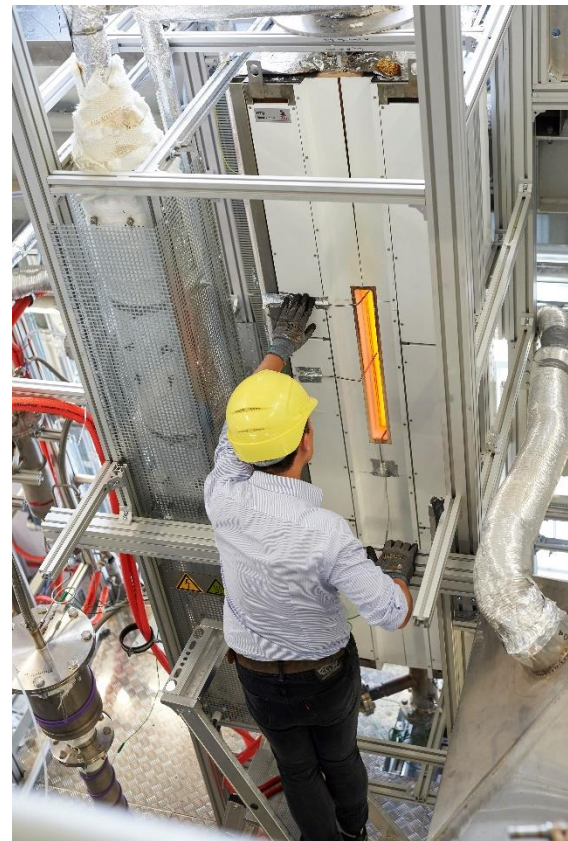


Abb. 37: Droptube Reaktor für die Plasmavergasung am EVT [41].

3. Technologien für den Transport von Wasserstoff

KURZFASSUNG:

Die geringe volumetrische Energiedichte von Wasserstoff erfordert für eine leistbare Logistik vor allem eine Erhöhung der Energiedichte. Während im Mobilitätssektor besonders die gravimetrische Energiedichte relevant ist, entscheidet für den Transport im Energiesektor vorrangig die volumetrische Energiedichte. Besonders wichtig für den regionalen Transport auf Verteilebene sind Sicherheitsaspekte bei der Handhabung. Für den (transkontinentalen) Langstreckentransport entscheidend ist der Kapitalaufwand für das Wasserstoff-Trägermedium und die Nutzung bestehender Logistik. Entsprechend sind LOHCs vor allem für die regionale Wasserstofflogistik (Ersatz von fossilem Heizöl) attraktiv, wogegen synthetische Treibstoffe besonders für den Aufbau einer überregionalen Wasserstofflogistik in Frage kommen. Methan als Wasserstoffträger nutzt bestehende Pipelines und LNG-Terminals und ist technisch einfach zu synthetisieren. Langfristig interessant für den Wasserstoff-„Transport“ sind möglicherweise zahlreiche Redox-Zyklen. Transportiert wird dabei nicht der Wasserstoff, sondern ein Feststoff, der erst mit Wasserstoff reduziert wird, als Schüttgut transportiert wird und am Zielort Wasser reduziert und so Wasserstoff freisetzt.

Technische Optionen für den Transport von Wasserstoff

Neben effizienten Technologien zur Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff erfordern zahlreiche Wasserstoffanwendungen auch den Transport über Distanzen unterschiedlichster Länge. Die Stoffeigenschaften von Wasserstoff, insbesondere die niedrige volumetrische Energiedichte, stellen dabei die wesentliche Herausforderung für wirtschaftliche und verlustarme Transportverfahren dar.

Technologien dazu lassen sich einerseits nach der Form, in welcher Wasserstoff während des Transports vorliegt, unterscheiden: Dazu kann Wasserstoff in gasförmigem, flüssigem Zustand oder physikalisch/chemisch gebunden in Flüssigkeiten (z.B. als LOHC), Feststoffen oder pastös verwendet werden. Eine weitere – abstraktere – Form des Transports ist die (oft auch irreversible) chemische Umwandlung in leichter oder günstiger zu handhabende Stoffe wie

Ammoniak oder synthetische Kohlenwasserstoffe und anschließende Nutzung dieser Stoffe anstelle von Wasserstoff in Folgeprozessen.

Andererseits können Transportverfahren auch nach der geeigneten Transportinfrastruktur unterschieden werden, also beispielsweise über Fahrzeuge (LKW, Züge, Schiffe) oder stationäre Systeme wie Pipelines.

Grundsätzlich lässt sich festhalten, dass keine allgemein „beste“ Transportform für Wasserstoff existiert, sondern je nach Anforderung, Nutzungsszenario, Transportdauer-, -strecke und -menge unterschiedliche Technologien ihre jeweiligen Stärken ausspielen. Dadurch erfordert die Wahl eines Transportverfahrens auch immer eine Betrachtung der gesamten Prozesskette. Idealerweise können so Eigenschaften des jeweiligen Transportmediums (beispielsweise der Druckzustand des Wasserstoffs oder die Temperatur zum Zeitpunkt der Freisetzung) mit dem gesamten Prozess abgestimmt werden.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die typischen derzeit gängigen Verfahren – Druck- und Flüssigtransport, Wasserstoffpipelines und die wesentlichen derzeit in Entwicklung befindlichen neueren Verfahren beleuchtet.

Kosten für den Transport von Wasserstoff

Auch die Abschätzung der Kosten für den Transport von Wasserstoff ist mit hohen Unsicherheiten behaftet. Auch hier variieren die zugrundeliegenden Annahmen für die verwendete Anlagentechnik (Investition, Strom- und Wärmebedarf) Zins und Abschreibungsdauer etc. erheblich. Die meisten Studien adressieren den Langstreckentransport mit Pipelines und Überseeschiffen und betrachten die

Transportkosten gemeinsam mit Erzeugungskosten [72], [73]. Das EWI-Institut der Universität Köln⁴⁹ veröffentlicht ein Online-Excelsheet zur Berechnung von Wasserstoffkosten, das Transportkosten in Pipelines und als Flüssigwasserstoff einschließt. Einen aktuellen und detaillierten Vergleich weiterer Transportoptionen publiziert das Norwegische Beratungsunternehmen DNV-GL⁵⁰. Diese Daten [2] bilden die Grundlage der in **Abbildung 38** dargestellten Kosten für den Langstreckentransport und ergeben für Flüssigwasserstoff deutlich höhere Transportkosten als beispielsweise von EWI publiziert. Deutliche höhere Transportkosten für LOHC als von Runge et al. [72] publiziert wurden ergeben sich, wenn auch der Preis des Wärmeträgers (DBT oder Toluol) berücksichtigt wird.

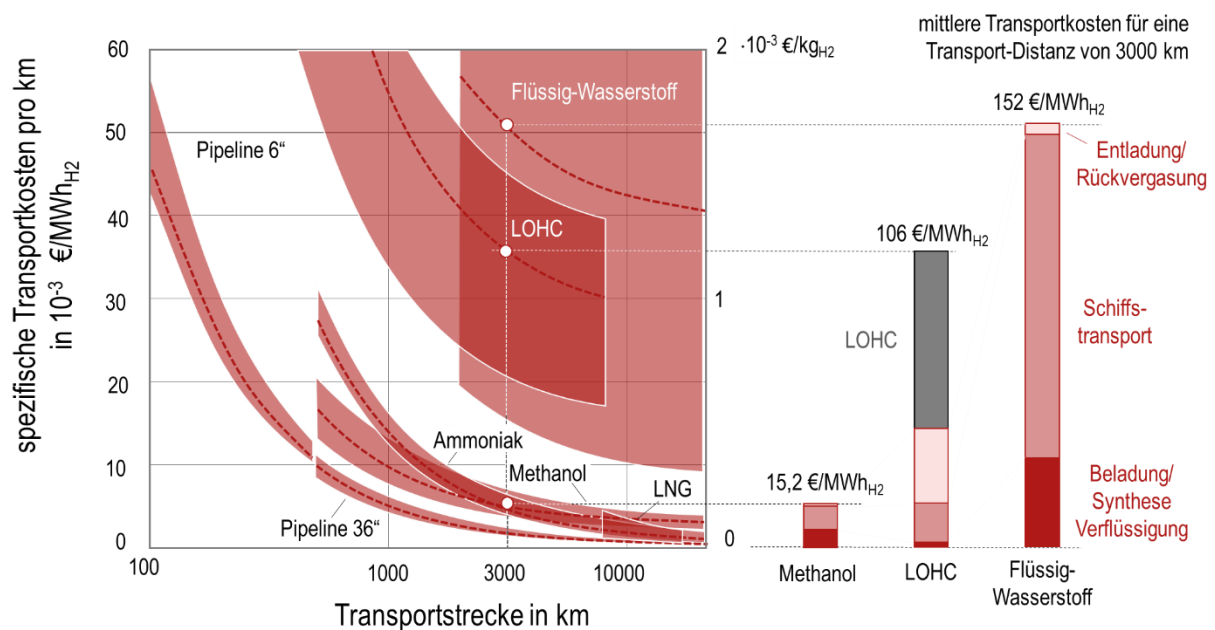


Abb. 38: Spezifische Transportkosten für den Langstreckentransport (in €/MWh_{H₂} pro km), Annahmen: Zins: 2 %, Abschreibung 12 Jahre, 7500 Volllaststunden, Stromkosten 5 ct/kWh, Anlagenkosten und Verbrauchskosten nach [74], Laufleistung Schiffstransport 417 km/Tag, Daten für LNG nach [75], Preis LOHC: Marlotherm (DBT): 2,5-7 €/kg

⁴⁹ <https://www.ewi.uni-koeln.de/en/news/policy-brief-h2-costs/>

⁵⁰ www.dnvgl.com/energy

3.1. Transport von Wasserstoff als Reinstoff

Technologie-Steckbrief: Flüssigwasserstoff

Wasserstoff liegt erst ab -253 °C in flüssigem Zustand vor; dadurch ist die Verflüssigung energieintensiv und die Lagerung aufgrund der Notwendigkeit spezieller Kryotanks aufwändig. Selbst bei ausgeklügelter Isolation treten dabei immer Verluste durch Erwärmung und Verdampfung von Wasserstoff auf („Boil-off“). Hinzu kommen hohe Verluste beim Umfüllen und Verladen. Wasserstoff hat in flüssiger Form allerdings die vergleichsweise höchste volumetrische Speicherdichte. Die typische Transportform für flüssigen Wasserstoff (LH2) ist mittels Tank-LKW, darüber hinaus wird an Flüssigtankschiffen gearbeitet.

Technology Readiness Level (1-9)

●●●●●●●○

Marktrelevanz:

hoch

Entwicklungspotential:

sehr hoch

spezifische Kosten für 3000 km:

48-239 €/MWh_{H2} (vgl. Abbildung 38)

Energiedichte:

2,37 MWh_{H2}/m³

Entwicklungsstand

Die Verflüssigung von Wasserstoff ist seit dem 19. Jahrhundert bekannt und technisch möglich. Der eigentliche Prozess der Verflüssigung wurde seitdem ständig durch prozesstechnische Optimierungen oder neue Materialien weiterentwickelt.

Auch größere transportable Speicher für Flüssigwasserstoff auf LKWs oder Zügen sind seit den 1950er Jahren verfügbar. Gerade für den Transport über lange Distanzen wird seit einigen Jahren an speziellen Wasserstofftankschiffen geforscht (siehe Marktsituation).

Erwähnenswert sind weiterhin noch Kryowasserstoffdrucktanks, eine relativ neue Entwicklung. Behälter mit Temperaturen um -200 °C und Druckniveaus von 500 bar ermöglichen vergleichsweise hohe Speicherdichten [76].

Funktionsweise

Die Verflüssigung von Wasserstoff erfordert extrem niedrige Temperaturen von -253 °C , also 20 K oberhalb des absoluten Nullpunkts [77]. Diese Temperaturen können erreicht werden, indem

gasförmiger Wasserstoff in einem mehrstufigen Prozess von höherem Druck entspannt wird und sich dabei abkühlt.



Abb. 39: Wasserstoffkryospeicher der Firma Linde

Die Entspannung erfolgt in spezielle isolierte Gefäße („Coldbox“ bzw. in kleinem Maßstab

errichtet⁵¹; der Wasserstoff soll danach in Tank-LKWs weitertransportiert werden.

Transportable Flüssigtanks für Wasserstoff sind kommerziell verfügbar, ebenso wie die dazu notwendige Infrastruktur.

Flüssigwasserstofftankschiffe sind derzeit nicht breit verfügbar. Das Euro-Kanadische EQHPP Projekt [80], ein Pilotvorhaben zur Entwicklung eines Tankers, wurde aus Kostengründen erfolglos eingestellt. 2019 war der Stapellauf des weltweit ersten Wasserstofftankers von Kawasaki in Japan⁵²,

welcher in Australien hergestellten Wasserstoff (aus Kohle) transportieren soll (**Abbildung 41**). Weitere Schiffe sollen folgen, stehen aber in Konkurrenz zu Tankschiffen auf Basis chemisch gespeicherten Wasserstoff (in diesem Fall in Form von Cyclohexan).

Kryo-Wasserstoffdruckspeicher sind derzeit noch nicht am Markt erhältlich und eher Gegenstand theoretischer Betrachtungen.



Abb. 41: Japanischer Flüssigwasserstofftanker von Kawasaki Heavy Industries, Foto: Kawasaki Heavy Industries

⁵¹ <https://www.process.vogel.de/linde-baut-wasserstoff-verfluessiger-in-leuna-a-769523/>

⁵² <https://asia.nikkei.com/Business/Energy/World-s-first-liquid-hydrogen-carrier-ship-launches-in-Japan>

Wasserstoff in Druckbehältern ist die derzeit typische Speicherform für mobile Anwendungen in PKW, LKW und Zügen. Ebenso ist die Abfüllung in und der Transport von Gasflaschen in Standardgrößen von 50-150 l das derzeitige Mittel der Wahl für dezentrale und kleinskalige Anwendungen. Darüber hinaus existieren spezielle Tanklastwagen („Tube Trailers“) verschiedener Größe. Der Druck liegt dabei typischerweise im Bereich von 180-250 bar, wobei moderne Materialien auch höhere Drücke bis 700 bar in der Praxis ermöglichen. Solche Drücke werden derzeit aber vor allem als Eigen- bzw. Tankspeicher für mobile Anwendungen genutzt, selten zu Transportzwecken. Dennoch sinken auch die spezifischen Transportkosten mit höherem Wasserstoffdruck, trotz höheren Investkosten.

Technology Readiness Level (1-9)



Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

mäßig

spezifische Kosten für 3000 km:

n.a. €/MWh_{H2}

Energiedichte:

bei 200 bar: 0,53 MWh_{H2}/m³

bei 350 bar: 0,8 MWh_{H2}/m³

bei 700 bar: 1,33 MWh_{H2}/m³

Entwicklungsstand

Der Transport von Wasserstoff in Drucktanks ist weit verbreitet und entspricht dem Stand der Technik. Aktuelle Entwicklungen betreffen die verwendeten Materialien mit dem Ziel der Ermöglichung höherer Druckniveaus – was die Speicherdichte signifikant steigert – oder Kostenreduktion durch günstigere Materialien und Herstellungsformen. Moderne Tanks erreichen Betriebsdrücke von 700-800 bar; technisch möglich, allerdings nicht wirtschaftlich darstellbar, sind Tanks bis 1.200 bar.

Funktionsweise

Wasserstoff wird in Drucktanks typischerweise bei Umgebungstemperatur gelagert. Das verwendete Druckniveau hängt von den eingesetzten Materialien ab und liegt bei bis zu 700 bar. Aus Kostengründen werden solche Drücke vor allem bei begrenztem Platzangebot – zum Beispiel als Tank in Brennstoffzellenfahrzeugen – gewählt.

Je nach Menge und Druckniveau können unterschiedlichste Verdichtertypen verwendet werden, beispielsweise Kolbenkompressoren, Flüssigkeitsringkompressoren oder Membranverdichter. Der Energieeinsatz zum Verdichten von

Wasserstoff hängt vom gewünschten Druckniveau und dem Kompressortyp ab und liegt zwischen 1,05 kWh/kg_{H2} (350 bar) und 1,36 kWh/kg_{H2} (700 bar). Der energetische Aufwand liegt damit weit unter der zur Verflüssigung notwendigen Energie.

Kleinere Mengen an Wasserstoff werden in Stahlflaschen oder Bündeln gelagert; moderne Druckspeicher sind allerdings aus Kompositmaterialien: Ein dünner innerer Behälter aus Aluminium oder Polyethylen ist dabei mit faserverstärktem Material umwickelt. Druckbehälter für Wasserstoff werden je nach Material und Bauweise in die Klassen I bis IV eingeteilt

Technische Risiken

Grundsätzlich ist die Druckspeicherung von Wasserstoff sicherheitstechnisch nicht bedenkenwerter als die vergleichbare Lagerung und der Transport anderer (brennbarer) Gase [78]. Die hohe Flüchtigkeit und geringe Dichte von Wasserstoff bewirkt sogar eine rasche Ausbreitung und Verdünnung. Der breite Zündbereich erfordert dennoch eine ausreichende Belüftung, um eine Verdünnung, beispielsweise im Fall von Leckagen, auf Wasserstoffgehalte unter 1% sicherzustellen.

Wirtschaftliche Risiken

Die wirtschaftlichen Risiken sind gering. Grundsätzlich erfordert die Druckspeicherung Investitionen in Kompressoren, Tanks und Transportmittel.

Marktsituation

Wasserstoffdruckspeicher sind marktreif und weltweit verfügbar.



Abb. 42: Hochdruckwasserstoff-Tube-Trailer der Firma HyGear (Bildquelle: fuelcellworks.com)⁵³

⁵³ <https://fuelcellworks.com/news/hygear-expands-its-hydrogen-trailer-fleet-in-europe/>

Die zulässigen Konzentrationen von Wasserstoff im Erdgasnetz sind derzeit in der Diskussion. Obwohl früher Wasserstoff-Konzentrationen bis über 60 Vol.-% in den Gasnetzen der „1. Gasfamilie“ (Stadtgas) etabliert waren, ist die Zumischung derzeit eingeschränkt. Aktuelle Studien der DVGW empfehlen die Zulässigkeit der Zumischung bis zu 10 Vol.-%.

Die Umstellung existierender Erdgasnetze reduziert die Lebensdauer der Pipelines. Allerdings existieren auch in Deutschland schon große Wasserstoffnetze zur Versorgung von Chemieparken im Ruhrgebiet und in Leuna.

Technology Readiness Level (1-9)



Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

mäßig

spezifische Kosten für 3000 km:

5,1-6,6 €/MWh_{H2} (vgl. Abbildung 38)

Energiedichte:

n.a.

Entwicklungsstand

Die Einspeisung von Gasen mit hohen Wasserstoffkonzentrationen war in der Vergangenheit für die Verteilung von Stadtgasen weit verbreitet. Noch in der 2013 geltenden Version der DVGW-Richtlinie G260 „Gasbeschaffenheit“ vom Mai 2008 wurden Gase der „1. Gasfamilie“ spezifiziert, die einen Wasserstoffgehalt von 40 bis 67±5 Vol.-% im Verteilnetz zuließen. Mit Einführung des Erdgases („2. Gasfamilie“) wurden vor allem die brenntechnischen Kenndaten für L-Gas und H-Gas stark reglementiert. Bis 2013 erlaubte die G260 auch für die 2. Gasfamilie einen Wasserstoffgehalt von 12 %. Die DVGW-Richtlinie G262 „Nutzung von Gasen aus regenerativen Quellen in der öffentlichen Gasversorgung“ vom November 2004 reduzierte den zulässigen Wasserstoffgehalt (nur für den Fall, dass das Gas aus erneuerbaren Quellen stammt) auf 5 %.

Neuere Fassungen der beiden Richtlinien von 2011 (G262) und 2013 (G260) verzichten auf eine Festlegung des zulässigen Wasserstoffgehalts und

verweisen auf den bestehenden Forschungsbedarf und Einschränkung aufgrund

- der DIN 51624 (Grenzwert für Wasserstoff von 2 Vol.-% für Tanks in Erdgasfahrzeugen),
- von Herstellerangaben für Gasturbinen Limitierung auf 1-5 Vol.-%,
- von Prozessgaschromatographen; die teilweise nicht in der Lage sind Wasserstoff zu analysieren, sowie
- der Gefahr eines Bakterienwachstums und H₂S-Produktion in Untertageporenspeichern.

Der Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Wasserstofftoleranz der Erdgasinfrastruktur inklusive aller assoziierten Anlagen“ vom Februar 2014⁵⁴ kam zum Schluss, dass für die meisten Endgeräte bei Wasserstoffanteilen < 10 Vol.-% keine negativen Auswirkungen auf das Betriebsverhalten der meisten Bestandsanlagen zu erwarten ist. Kritische Komponenten, die eine Anpassung erfordern, sind Gasturbinen, Kavernenspeicher, CNG-Fahrzeugtanks und Großbrenner.

⁵⁴ https://www.dvgw.de/medien/dvgw/forschung/berichte/g1_02_12.pdf

Ein erstes Modellprojekt zur Nutzung von Gasen mit bis zu 20 % startete 2019 im niedersächsischen Helmstedt [81]. Aktuell ist von der DVGW vorgesehen, das bestehende Regelwerk für Konzentration von bis zu 20; sowie 100 Vol.-% Wasserstoff weiterzuentwickeln⁵⁵

Neben der Zumischung in das Erdgasnetz ist auch der Transport in Pipelines für reinen Wasserstoff technisch möglich und vor allem zur Verbindung industrieller Standorte (z.B. zur Anbindung von Haber-Bosch-Anlagen an Steam-Reformer) bereits etabliert.

Funktionsweise

Die Zumischung von Erdgas in die bestehende Erdgasinfrastruktur hat heute so zu erfolgen, dass die brenntechnischen Eigenschaften des Gases gewährleistet bleiben. Diese sind nach der DVGW Richtlinie G260 über den Wobbe-Index und den Brennwert beschrieben (siehe **Abbildung 43**). Ein wichtiger Parameter ist dabei die „relative Dichte“ (Verhältnis der Dichte des Brenngases zur Dichte von Luft). Diese relative Dichte verringert sich aufgrund der geringen Dichte von Wasserstoff schon bei kleinen Wasserstoffkonzentrationen erheblich. Die Untergrenze darf aber nach DVGW Richtlinie G260 unterschritten werden, wenn Wasserstoff dem Erdgas zugemischt wird.

Technische Risiken

Nach dem DVGW-Bericht „Wasserstofftoleranz der Erdgasinfrastruktur inklusive aller assoziierten Anlagen“ (s.o.) kann von einer Verträglichkeit von bis zu 10 % Wasserstoff in die Erdgasinfrastruktur in den meisten Netzbereichen bereits heute ausgegangen werden, soweit keine „kritischen“ Verbrauchspunkte (z.B. Erdgastankstellen, Gasturbinen) versorgt werden.

Die Wasserstoffversprödung von Stählen mindert die Lebensdauer der Pipelines und erfordert eine besondere Überwachung derselben [82].

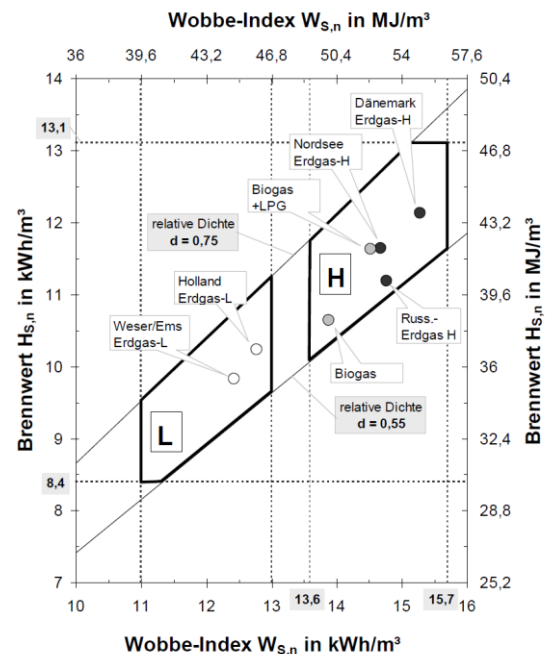


Abb. 43: Brenntechnische Eigenschaften für die 2. Gasfamilie nach DVGW Richtlinie 260

Um die Degradation der Stähle zu mindern, können Röhren mit Coatings, Inhibitoren oder mit Rohr-in-Rohr-Systemen geschützt werden [83]. Auch für Reinwasserstoffpipelines sind Materialfragen für Armaturen und Röhren weitgehend bekannt. Allerdings ist der Einsatz von bis zu 100 % Wasserstoff bislang nur in der amerikanischen ASME B 31.12 (Dezember 2019) geregelt. Die DVGW plant die Bewertung nach ASME B 31.12 zu übernehmen und im DVGW-Regelwerk zu verankern⁵⁶.

Technische Risiken aus der Schwankung der Gaszusammensetzung werden durch automatische Kompensationsmaßnahmen bei Großverbrauchern schon heute abgefangen und könnten bei vielen Anwendungen über die Regelung von Abgaskennwerten kompensiert werden.

⁵⁵ <https://www.dvgw.de/themen/forschung-und-innovation/forschungsprojekte/dvgw-forschungsprojekt-h2-infrastrukturen-weltweit>

⁵⁶ <https://www.dvgw.de/themen/forschung-und-innovation/forschungsprojekte/dvgw-forschungsprojekt-h2-tauglichkeit-von-staehlen>

Wirtschaftliche Risiken

Kosten bei der Umstellung von Erdgasnetzen auf höhere Wasserstoffgehalte könnten möglicherweise für die Nachrüstung von Kompensationsmaßnahmen für schwankende Gaszusammensetzungen bei Großverbrauchern entstehen. Auch Neueinstellungen für Anlagen bei Kleinverbrauchern würden Kosten verursachen, die möglicherweise ganz oder teilweise von den Gasnetzbetreibern zu tragen sind.

Die Neuinvestition in Wasserstoffpipelines oder die Umstellung existierender Gasnetze auf den Betrieb mit 100 % Wasserstoff ist mit sehr hohen wirtschaftlichen Risiken verbunden. Sehr hohen Investments stehen derzeit noch große Unsicherheiten auf Verbraucherseite gegenüber, da ein Umstieg von Verbrauchern immer erst nach einer sicheren Bereitstellung der Infrastruktur erfolgen wird.

Marktsituation

Eine flächendeckende Infrastruktur für Wasserstoffpipelines ist bislang nicht vorhanden. Eine Ausbreitung ist aufgrund der wirtschaftlichen Risiken vor allem entlang existierender

(industrieller) Netze zu erwarten, z.B. um Elektrolyseure anzuschließen.

Ein europäisches Netz verbindet Nordfrankreich und Rotterdam seit den 1970er/1980er Jahren. Die weltweit längsten Wasserstoffpipelines mit mehreren hundert Kilometern Länge befinden sich in Texas und Louisiana (USA) und verbinden Raffineriestandorte mit der Ammoniakherzeugung.

In Deutschland existiert ein Wasserstoffnetz in Leuna das im Zuge von HYPOS zur Achse Böhlen-Leuna-Schkopau-Bitterfeld-Rodleben (auf insg. 150 km) ausgebaut werden soll.

Das größte Wasserstoffnetz Deutschlands mit einer Länge von über 240 km betreibt derzeit AirLiquide im Rhein-Ruhr-Gebiet⁵⁷.

2020 wurde bekannt, dass eine Wasserstoffpipeline das Ruhrgebiet mit dem Emsland verbinden soll; daran angeschlossen werden ein 100 MW-Elektrolyseur (RWE), Raffinerien und Chemieparks als Abnehmer. Die Pipelines sollen vorrangig nicht neu verlegt werden. Stattdessen soll die bestehende Infrastruktur umgewidmet werden. Neben RWE sind BP, Evonik und die Netzbetreiber Nowega und OGE beteiligt⁵⁸.

⁵⁷ <https://industrie.airliquide.de/wasserstoffanlagen>

⁵⁸ <https://www.welt.de/regionales/nrw/article206619435/Wasserstoff-Pipeline-ins-Ruhrgebiet-geplant.html>

Technologie-Steckbrief: Kryo-Wasserstoff als „Slush“

Kryo-Wasserstoff kann nicht nur in der flüssigen Phase (LH2) gespeichert werden, sondern bei weiterer Kühlung in einen fest-flüssig-Zweiphasenzustand überführt werden. Dieses als „Slush“ bezeichnete Gemisch weist eine höhere Energiedichte als Flüssigwasserstoff auf und kann prinzipiell auch durch Pipelines transportiert werden. Neben der höheren Energiedichte ist die Lagerung von Slush verlustärmer als die von flüssigem Wasserstoff. Slush wird auch als Treibstoff für die Luft- und Raumfahrtindustrie diskutiert.

Technology Readiness Level (1-9)

●●●○○○○○

Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

mäßig

spezifische Kosten für 3000 km:

n.a.

Energiedichte:

2,73 MWh_{H₂}/m³

Entwicklungsstand

Es ist technisch möglich, Slush herzustellen und auch die wesentlichen notwendigen Komponenten (Kryotechnik, Fördertechnik, Pumpen, Lagerung, Messtechnik und Armaturen) sind grundsätzlich vorhanden. Entsprechende Komponenten werden allerdings noch nicht in Massenproduktion hergestellt und sind entsprechend teuer. Die grundsätzlichen Verfahren sind aber seit vielen Jahrzehnten Gegenstand der Forschung vor allem in der Raumfahrt [84], beispielsweise in Programmen der NASA.

Funktionsweise

Um Slush herzustellen, sind nochmals niedrigere Temperaturen als für Flüssigwasserstoff notwendig (knapp 14 K statt 20 K). In diesem Zustand ist das Verhältnis aus fester und flüssiger Phase in etwa 1:1. Wasserstoff hat dabei eine 15 % erhöhte Dichte gegenüber LH2. Verschiedene konkurrierende Herstellungsverfahren sind bekannt, die

verbreitetsten davon sind das „Freeze-thaw-Verfahren“, „das „Spray-Verfahren“ und die „Auger-Methode“ mit einem Bohrer [85].

Technische Risiken

Die technischen Risiken sind hoch, da für wesentliche Komponenten noch keine Langzeiterfahrungen vorliegen.

Wirtschaftliche Risiken

Aufgrund des apparativen Aufwands und der technischen Unsicherheit sind die wirtschaftlichen Risiken hoch. Die grundsätzlichen Risiken entsprechen – durch die geringere technologische Reife in ausgeprägterer Form – denen von Flüssigwasserstoff.

Marktsituation

Das Verfahren ist seit vielen Jahren für die Luft- und Raumfahrt in der Entwicklung und nicht am Markt verfügbar.

3.2. Transport von Wasserstoff mit chemischen Speichern

Für den Transport von Wasserstoff eignen sich insbesondere chemische Speicher. Chemische Speicher vereinfachen die Handhabung und erlauben die Nutzung bestehender Transport-Infrastrukturen.

Chemische Wasserstoffspeicher entstehen durch Synthesen (genauer: Hydrierung) mit Wasserstoffträgern. Beispiele für Wasserstoffträger sind CO₂ (z.B. Methan), Stickstoff (z.B. Ammoniak) und flüssige organische Verbindungen (Liquid Organic Hydrogen Carriers, LOHCs). Die Synthesen sind exotherm und daher mit hohen Verlusten behaftet.

Ausschlaggebend für die Wirtschaftlichkeit und mögliche Anwendungsfelder der Verfahren sind die Kosten der Wasserstoffträger und die Speicherdichte, also der Aggregatzustand und das H/C-Verhältnis, im Wasserstoffträger (siehe **Abbildung 44**). Teure Wasserstoffträger (LOHCs) bieten sich für häufiges Laden/Entladen in regionalen Distributionsstrukturen an. Günstigere Wasserstoffträger wie CO₂ und N₂ binden weniger Kapital und kommen auch für den überregionalen, transkontinentalen Transport mit wenigen Lade-/Entladezyklen oder für die direkte Nutzung des chemischen Wasserstoffträgers in Frage.

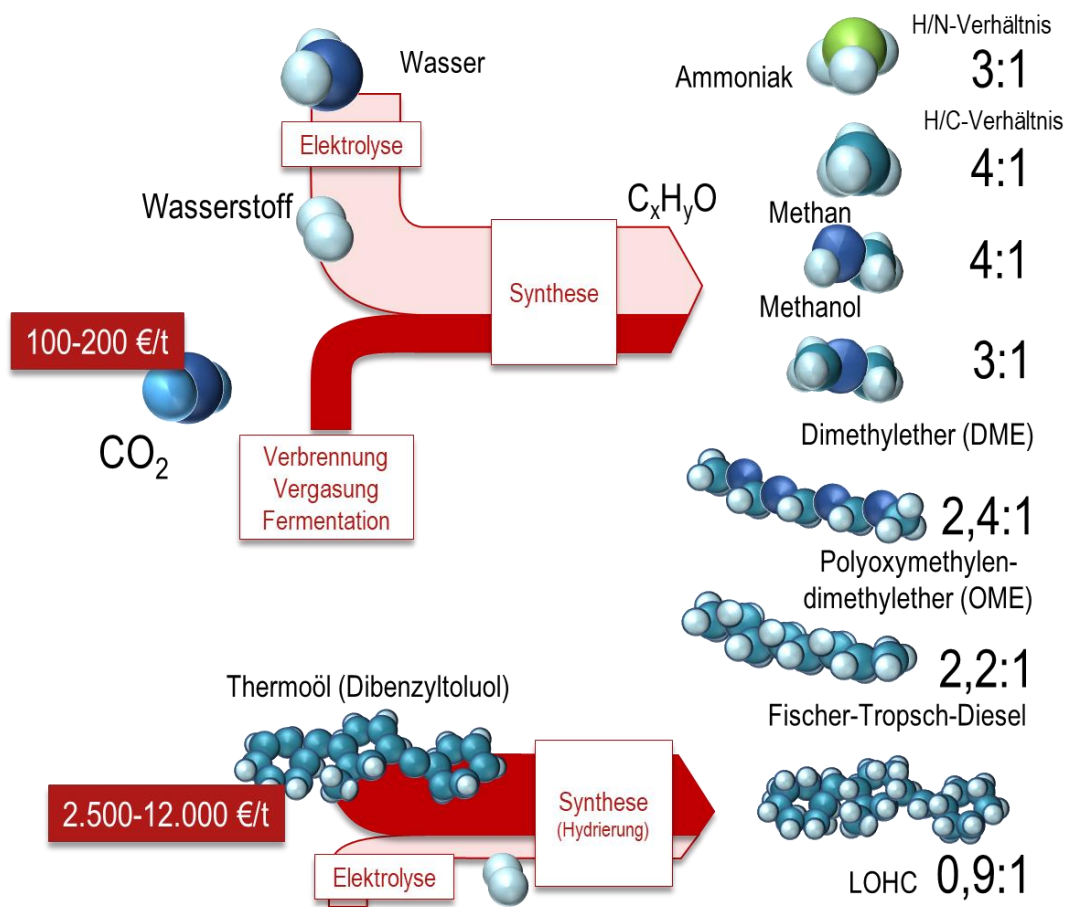


Abb. 44: Stoffliche Speicherdichte (H/C bzw. H/N-Verhältnis) verschiedener chemischer Wasserstoffspeicher

Technologie-Steckbrief: Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs)

Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs) speichern Wasserstoff in (Thermal-) Öl mit bis zu 20 % der volumetrischen Energiedichte von Heizöl oder Hochdruck-Wasserstoff bei 700 bar. Sie sind dabei drucklos, schwer entflammbar und eignen sich vor allem für Speicherung und Transport in kleinen Mengen, z.B. zu und bei Endverbrauchern. Insbesondere in Anwendungsbereichen, in denen heute Heizöl verbreitet ist, könnten bestehende Infrastrukturen genutzt werden. Voraussetzung dafür sind kleine dezentrale Dehydriereinheiten zur Freisetzung des Wasserstoffs. Gegen Langstreckentransporte sehr großer Energiemengen mit wenigen Lade-Entladezyklen spricht der hohe Kapitalaufwand für das Trägeröl von 1300- 2.700 €/MWh_{H₂}⁵⁹ bei einmaliger Beladung.

Technology Readiness Level (1-9)

●●●●●○○○

Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

mäßig

spezifische Kosten für 3000 km:

62-135 €/MWh_{H₂} (vgl. Abbildung 38)

Energiedichte:

1,86 MWh_{H₂}/m³

Entwicklungsstand

Die Idee, Wasserstoff durch Hydrierung flüssiger Kohlenwasserstoffe zu speichern, wurde bereits in den 70er Jahren publiziert [86], im Jahr 2003 für Air Products and Chemicals, USA patentiert [87] und für unterschiedlichste Trägerflüssigkeiten untersucht. Niermann et al. [88] bewerten 8 von 24 in der Literatur diskutierte LOHCs als vielversprechend. Meist handelt es sich dabei um hydrierbare aromatische Kohlenwasserstoffe. Allerdings ordnet [88] auch Methanol und Ameisensäure den LOHCs zu. Nachdem zunächst vielfach vor allem N-Ethylcarbazol („Carbazol“) favorisiert wurde [89], wird in Deutschland vor allem durch die Entwicklungen der Fa. Hydrogenious Dibenzyltoluol favorisiert [90], das als Thermoöl (Handelsname „Marlotherm“) auch in großen Mengen vergleichsweise günstig verfügbar ist. In Japan und den USA wird dagegen oft Toluol⁶⁰ favorisiert [91], [92]. Der wesentliche

Vorteil des Dibenzyltoluol ist die einfache und ungefährliche Handhabung, die auch eine Implementierung bei Endverbrauchern zulassen würde.

Funktionsweise

Der flüssige Wasserstoffträger muss im ersten Schritt katalytisch unter Druck (bei ca. 30 bar) mit Platinkatalysatoren „hydriert“ werden und kann in beladener Form auch über weite Distanzen transportiert werden.

Beim Verbraucher ist für die Freisetzung des Wasserstoffs Wärme bei Temperaturen um 200-300 °C notwendig (**Abbildung 45**). Da sich bei der Hydrierung und Dehydrierung auch nieder- bzw. höhersiedende Nebenprodukte bilden, muss der freigesetzte Wasserstoff für Anwendungen, die hochreinen Wasserstoff voraussetzen, noch gereinigt werden. [93]

⁵⁹ entspricht etwa 2,5-5 € pro kg

⁶⁰ <https://www.rechargenews.com/transition/-world-s-first-international-hydrogen-supply-chain-realised-between-brunei-and-japan/2-1-798398>

<https://www.greencarcongress.com/2017/07/20170728-ahead.html>

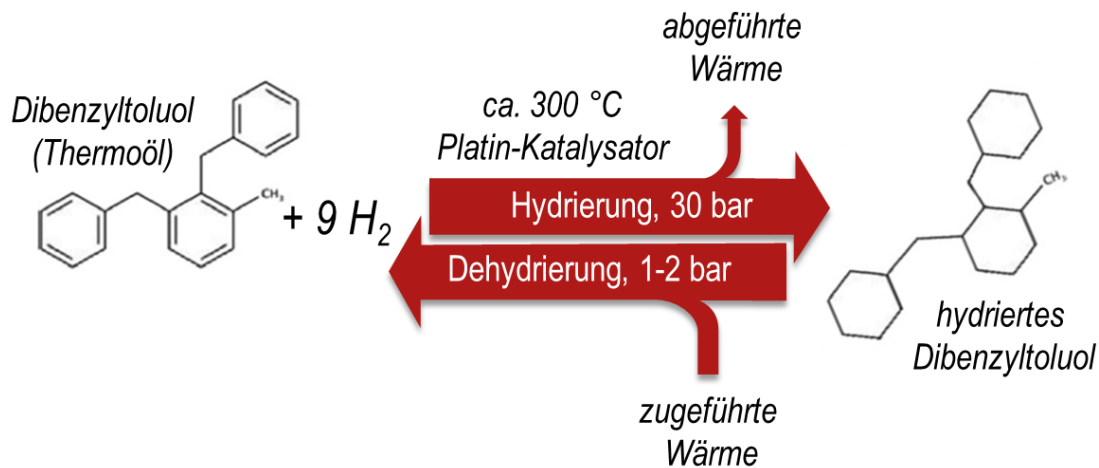


Abb. 45: Hydrierung und Dehydrierung von Liquid Organic Hydrogen Carriers, LOHCs

Hydrierung und Dehydrierung können für eine einfache Speicherung im selben Reaktor, oder für den Aufbau einer Wasserstofflogistik örtlich voneinander getrennt erfolgen (**Abbildung 46**). Dadurch kann das beladende LOHC z.B. als Treibstoff im Mobilitätssektor verwendet werden oder um Wasserstoff gefahrlos an Endverbraucher (z.B. Haushalte) zu liefern. Im Mobilitätssektor sind momentan aufgrund der noch komplexen Anlagentechnik für die Hydrierung der Schienen- und der Schiffsverkehr vielversprechende

Anwendungen. Eine Miniaturisierung der Dehydriereinheiten würde auch kleinskalige Anwendungen z.B. in Haushalten ermöglichen. Besonders attraktiv wären hierfür mit beladenem LOHC betriebene Brennstoffzellensysteme [94].

Der Träger bleibt beim Transport flüssig, ist drucklos und schwer entflammbar, kann also in allen Infrastrukturen, die bereits heute z.B. Heizöl handhaben, problemlos eingesetzt werden.



Abb. 46: Logistikstruktur für den Transport von LOHCs (Bild: Hydrogenious)

Technische Risiken

Da die Technologie noch in der Demonstrationsphase ist, ist deren Implementierung derzeit noch mit technischen Risiken

verbunden. Insbesondere ist denkbar, dass die Langzeitstabilität der Katalysatoren noch nicht im erwünschten Umfang gewährleistet ist. Aktuelle Untersuchungen bestätigen eine Degradation des Katalysators und des Wasserstoffträgers. Jorschick

et al [93] berichtet von 1,6 Gew.-% „by-products“ nach 96 Betriebsstunden bei der Hydrierung und bis 6,8 Gew.-% höhersiedender Komponenten nach 13 Hydrier-/Dehydrierzyklen innerhalb von drei Wochen. Auch die Aktivität der Katalysatoren nahm in dieser Zeit signifikant ab. Während die bei der Dyhdrierung entstehenden höhersiedenden Komponenten möglicherweise nur die Viskosität, Hydrierbarkeit, Toxizität und andere Stoffeigenschaften verändern, führt die Bildung höhersiedender Komponenten wie Toluol bei der Dehydrierung auch zu Abdampfverlusten und Verunreinigungen des freigesetzten Wasserstoffs. Die Langzeit- und Zyklusstabilität des Wasserstoffträgers Marlotherm ist also möglicherweise noch nicht im für eine kommerzielle Anwendung notwendigen Maß gewährleistet.

Aus dem Betrieb von Thermoölkesseln mit Wärmeträgerölen, wie Marlotherm (z.B. in ORC-Anlagen), ist zudem ein erhöhtes Brandrisiko bei Leckagen im Thermoölsystem bekannt.

Wirtschaftliche Risiken

Neben den üblichen wirtschaftlichen, aus einer möglicherweise verringerten Anlagenverfügbarkeit resultierenden Risiken bei der Einführung neuer Technologien erscheinen vor allem die Kosten des Wasserstoffträgers relevant. Im Internet finden sich für Marlotherm-SH Großhandelspreise⁶¹ von

5- 12 €/kg. Reuß et al. [95] erwarten Preise bis 2,5 €/kg bzw. 2,4 €/kWh_{H₂,Kapazität}. Damit entfallen bei einem Zinssatz von 2 % über 10 Jahre allein 27 ct/kWh_{H₂,Kapazität} auf den Kapitaldienst für das Wasserstoffträgeröl. Jeder Lade/Entladezyklus mit einem Verlust von 1,6 Gew.-% [93] erhöht die Kosten um weitere 0,4 ct/kWh_{H₂,Kapazität}.

Die Ladung eines 200.000 bis 400.000 Tonnen-Tankers für den Übersee-Transport würde also Kapital von ca. 0,5-1 Mrd. € (mehr als das 100-fache des Transports von Methanol oder Methan) dauerhaft binden. Der Einsatz von LOHCs ist demnach eher dann wettbewerbsfähig, wenn das Trägeröl durch häufiges Beladen/Entladen in hochpreisigen Segmenten, also beim Endverbraucher, die maximale Wertschöpfung generiert. In diesen Marktsegmenten könnte LOHC aufgrund seiner einfachen Handhabung bevorzugt eingesetzt werden und damit vor allem Märkte erschließen, in denen heute fossiles Heizöl eingesetzt wird.

Marktsituation

In Deutschland ist neben Hydrogenious GmbH⁶² mit dem Aufbau und der Entwicklung einer LOHC-Logistik vor allem auch die Firma Framatome⁶³ aktiv. In Japan agiert hauptsächlich die Fa. Mitsubishi mit Toluol als Wasserstoffträger.

⁶¹ z.B. Export/Import-Daten Indien:
<https://www.eximpulse.com/import-product-Marlotherm.htm>

⁶² <https://www.hydrogenious.net/index.php/de/>

⁶³ <https://www.framatome.com/solutions-portfolio/portfolio/product?product=A1752>

Technologie-Steckbrief: Transport mit synthetischen Kohlenwasserstoffen

Der wesentliche Vorteil synthetischer Treibstoffe ist die Nutzung bestehender Transportinfrastrukturen. Insbesondere für den Langstreckentransport können existierende Pipelines und Tankschiffe genutzt werden. Als Wasserstoffträger wird im Gegensatz zu LOHCs einfaches CO₂ genutzt. Der Kapitalaufwand für das Trägergas CO₂ beträgt 16- 34 €/MWh. Technisch besonders einfach sind die Synthesen von Methan und Methanol. Diese thermochemischen Synthesen sind großtechnisch etabliert. Neue Syntheserouten konzentrieren sich auf Produkte zur direkten Substitution fossiler Energieträger wie Benzin-, Kerosin- oder Dieselähnliche („mixed Alcohols“, OMEs) oder Flüssiggas (DME), sowie auf biologische Synthesen.

Technology Readiness Level (1-9)



Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

mäßig

spezifische Kosten für 3000 km (Methanol):
12-20 €/MWh_{H₂} (vgl. Abbildung 38)

Energiedichte (Methanol):

4,4 MWh_{H₂}/m³

Entwicklungsstand

Synthesen von Kohlenwasserstoffen, wie die Methanisierung, die Fischer-Tropsch-Synthese oder die Methanolsynthese sind bereits seit den 1920er Jahren bekannt und großtechnisch – d.h. für die Nutzung von Synthesegasen aus Kohle, Naphtha und Erdgas – etabliert [96], [97]. Laufende Entwicklungsarbeiten fokussieren auf Prozessmodifikationen für dezentrale Anwendungen (z.B. mit biogenen Synthesegasen [98]) und die Umsetzung von Sondergasen, z.B. aus Stahlwerken [99]. Für die Methanisierung traten zuletzt thermochemische Synthesen in Mikroreaktoren [100], [101], [102] und biologische Prozesse in den Vordergrund [103].

Neuere Synthesen für die Bereitstellung höherer Alkohole („mixed Alcohols“) [103], Dimethylether (DME) [104],[105] oder Oxymethylene dimethyl ethers (OME, deutsch: Polyoxymethylen-dimethylether) [106] zielen auf die Substitution von Energieträgern vor allem für den Transportsektor und könnten unmittelbar existierende Logistikstrukturen nutzen. Die Synthese von OMEs verspricht zudem eine besonders emissionsarme Nutzung in Verbrennungsmotoren.

Die Logistikinfrastruktur für den Transport flüssiger und gasförmiger Energieträger ist ausgereift und weltweit etabliert.

Nicht etabliert sind bislang Märkte für die Bereitstellung großer Mengen an grünem CO₂ für die Synthese.

Funktionsweise

Bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen reagiert ein Synthesegas, also in der Regel ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, in einen Kohlenwasserstoff. Die Reaktion ist exotherm und – d.h. mit thermischen Verlusten behaftet – und wird von hohen Drücken und niedrigen Temperaturen (üblicherweise 200-300 °C) begünstigt. Die Reaktionen erfordern geeignete Reaktoren, Kühlkonzepte und laufen oft mehrstufig ab (z.B. OMEs). Für viele Synthesen (z.B. DME, OME, Ethanol) dient Methanol als Zwischenprodukt.

Biologische Synthesen sind bislang nur für die Erzeugung von Methan aus Synthesegas erprobt. Zum Einsatz kommen dabei Methanbildner (Archaeen), die auch in den Mischkulturen von Biogas- und Kläranlagen vorkommen. Im Gegensatz zu den meist „mesophil“, d.h. bei ca. 38 °C, betriebenen Biogasanlagen kommen bei

der biologischen Methanisierung Archaeen auch („thermophile“) Reinkulturen bei höheren Temperaturen (65 °C) zum Einsatz.

Kernproblem für die Nutzung von CO₂ als Wasserstoffträger ist dessen Bereitstellung. Die Nutzung von CO₂ als Wasserstoffträger ist nur dann CO₂ neutral, wenn

- „grünes“ CO₂ aus erneuerbaren Quellen für die Synthese genutzt wird (z.B. aus der Atmosphäre oder aus Biomasse), oder
- geschlossene CO₂-Kreisläufe sicherstellen, dass das CO₂ nicht durch Verbrennung an die Atmosphäre gelangt.

Tabelle 2: Herstellung flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe für die chemische Speicherung von Wasserstoff aus CO₂

| Thermochemische Synthesen | | | | |
|---------------------------|--|---|-----------------------------|-----|
| Wasserstoffträger | Reaktionsgleichung | Katalysator | Temperatur/ Druck | TRL |
| Methan | $4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ | Nickel | 250-300° 1-20 bar | 8 |
| Methanol | $3 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ | CuO/ZnO | 250 °C 40-300 bar | 9 |
| Fischer-Tropsch-Synthese | $(3n+2) \text{ H}_2 + n \text{ CO}_2 \rightarrow \text{H}_2[\text{CH}_2]_n + 2n \text{ H}_2\text{O}$ | Kobalt/Eisen- | 230 bis 350 °C 20-25 bar | 9 |
| DME | zweistufig, aus Methanol: $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ einstufig: $6 \text{ H}_2 + 2 \text{ CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3 \text{ H}_2\text{O}$ | CuO / Aluminiumoxid/ Aluminiumsilikat | 200-300 °C 70 bar | 8 |
| OME | $(2+n) \text{ CO}_2 + (6+2n) \text{ H}_2 \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_3 + (3+n) \text{ H}_2\text{O}$ | Flüssigkatalysatoren | 100-150 °C | 7 |
| Biologische Synthesen | | | | |
| Wasserstoffträger | Reaktionsgleichung | Katalysator | Temperatur | TRL |
| Methan | $4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ | Archaeen | 60-120 °C 1-20 bar | 8 |

Der Transport flüssiger Kohlenwasserstoffe kann, wie der Transport von Rohöl und Ölprodukten, in Tankfahrzeugen und Tankschiffen erfolgen. Für den Transport von synthetischem Methan kommt der Transport in Pipelines, als CNG (Compressed Natural Gas) in Gasflaschen und Druckspeichern in Frage. Auch DME kann, wie Flüssiggas (liquefied petroleum gas, LPG), in Gasflaschen und Druckspeichern transportiert werden. Über große Distanzen und für den interkontinentalen Transport ist für Erdgas der Transport bei -160 °C als LNG (Liquefied Natural Gas) in großen Tankschiffen etabliert. Dafür sind Großanlagen für

die Verflüssigung und Rückverdampfung des verflüssigten Erdgases weltweit in Betrieb. Daneben ist vielerorts der Aufbau einer dezentralen LNG-Logistik für den Hochseeschiffsbetrieb, die Binnenschifffahrt [107] und Schwerlasttransport in der Diskussion [108] und teilweise bereits im Aufbau.

Technische Risiken

Die technischen Risiken der Synthese von Kohlenwasserstoffen sind in Großanlagen

aufgrund des fortgeschrittenen Entwicklungsstandes gering. Entscheidend für die Langlebigkeit der Katalysatoren ist die Aufbereitung des Synthesegases. Insbesondere wenn das Synthesegas zumindest teilweise (CO oder CO₂) aus thermochemischen Prozessen stammt, können geringe Verunreinigungen, vor allem H₂S oder organischer Schwefelkomponenten (COS, Thiophene, Mercapthane) zu einer unzulässigen Schwefelbildung führen. Andere Verunreinigungen wie Ethen, Ethin oder aromatische Bestandteile fördern die Kohlenstoffbildung und können den Katalysator dauerhaft schädigen.

Das Kernproblem innovativer Konzepte mit Mikroreaktoren besteht darin, dass für kleine dezentrale Anlagen niemals derselbe technische Aufwand für die Gasreinigung betrieben werden kann, wie für Großanlagen. Zudem sind die Katalysatoren oft direkt auf die Reaktorstruktur aufgebracht und entsprechend nicht einfach austauschbar. Schädigungen durch Schwefel, Verkokung oder Hot-Spots sind meist irreversibel und führen zum Totalschaden des Mikroreaktors.

Biologische Prozesse sind weitaus toleranter als Katalysatoren gegenüber Schwefelkomponenten und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Gasaufbereitung kann also wesentlich vereinfacht werden. Allerdings besteht zur Sicherstellung einer stabilen Fermentation für viele Kulturen noch erheblicher Forschungsbedarf.

Zusätzliche Risiken für den Transport ergeben sich durch den Umstieg von fossilen auf synthetische Kohlenwasserstoffe nicht.

Wirtschaftliche Risiken

Der große Vorteil synthetischer Kohlenwasserstoffe besteht darin, dass unmittelbar existierende Logistikstrukturen und etablierte Märkte genutzt werden können. Insbesondere synthetisches Methan (Substitute Natural Gas, SNG) kann in bestehenden Gasnetzen transportiert und verteilt werden. FT-Diesel und OMEs können in der bestehenden Mineralölinfrastruktur genutzt werden. Dadurch entfallen Investitionen in die Infrastruktur und wirtschaftliche Risiken werden minimiert. Die für den Wasserstoff entstehenden Transportkosten sind bekannt und gering.

Zu beachten ist, dass bei der Nutzung synthetischer Kohlenwasserstoffe immer auch wieder CO₂ entsteht. Falls der Kohlenstoff für die Synthese nicht aus Biomasse oder aus der Atmosphäre, sondern aus fossilen Quellen stammt, ist künftig mit steigenden Kosten aufgrund der CO₂-Emissionen zu rechnen. Insbesondere falls der Gesetzgeber künftig konsequenterweise die Verwendung von grünem CO₂, z.B. für den Mobilitätssektor, vorschreibt, ist mit deutlich steigenden Kosten für diesen Wasserstoffträger zu rechnen.

Marktsituation

Führende Anlagenbauer (z.B. Linde, Haldor-Topsoe, Thyssen, Air-Liquide) bieten seit Jahrzehnten unterschiedlichste Anlagen für die großtechnische Umsetzung der Synthesen an. Hinzu kommen kleinere Anbieter für dezentrale Anwendungen mit Mikroreaktoren (Beispiele: Ineratec⁶⁴) oder für die biologische Methanisierung (Electrochaea⁶⁵, MicrobEnergy⁶⁶) zum Einsatz.

⁶⁴ <https://ineratec.de/en/home/>

⁶⁵ <http://www.electrochaea.com/>

⁶⁶ <https://www.microbenergy.de/>

Ammoniak zeichnet sich durch eine besonders hohe Speicherdichte für Wasserstoff aus und wird flüssig bei -33 °C oder bei geringen Drücken transportiert. Aufgrund der Toxizität kommt es nur für eine überregionale Verteilung, beispielsweise mit Tankschiffen oder Schienenverkehr, in Frage. Für regionale Verteilung ist die sichere Verteilung von Ammoniak als Feststoff in Metall-Amin-Komplexen mit noch höheren Speicherdichten möglich. Ammoniak kann wie Methanol oder Methan auch direkt, beispielsweise in Verbrennungsmotoren oder SOFC-Brennstoffzellen, genutzt werden

Technology Readiness Level (1-9)



Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

mäßig

spezifische Kosten für 3000 km:

14-17 €/MWh_{H₂} (vgl. Abbildung 38)

Energiedichte (flüssig, -33 °C):

3,55 MWh_{H₂}/m³

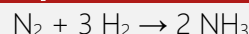
Entwicklungsstand

Ammoniak ist eine der wichtigsten Basis-Chemikalien der chemischen Industrie und wird bereits heute weltweit in große Mengen und über lange Distanzen in Schiffen, Pipelines, Zügen und LKWs transportiert [109]. Aufgrund des hohen Wasserstoffgehalts und der Tatsache, dass es sich um einen kohlenstofffreien Energieträger handelt, wird Ammoniak vor allem für den Aufbau überregionaler Wasserstofftransporte favorisiert. Das US-amerikanische DOE diskutiert auch die Nutzung als „on-board“ Wasserstoffspeicher im Mobilitätssektor [110]. Die Ammoniaksynthese aus Wasserstoff und Stickstoff ist ein großtechnisch etablierter Prozess und wird derzeit auch in kleinen dezentralen Einheiten unter 10 MW_{el} demonstriert [111], ebenso wie die katalytische Freisetzung von Wasserstoff aus Ammoniak („Ammonia Cracking“, auch „Ammoniak-Reformierung“) bei sehr hohen Temperaturen. Favorisiert wird Ammoniak vor allem, da es auch direkt in Verbrennungsmotoren [112], z.B. für den Schiffsverkehr [113], oder in SOFC-Brennstoffzellen [114] genutzt werden kann. Der wesentliche Nachteil ist die Toxizität und die damit verbundene problematische Handhabung. Interessant sind daher aktuelle Arbeiten zur Speicherung von Ammoniak an Feststoffen, z.B. in Metall-Amin-Komplexen und Boranen [115], [116]. Die Grundlagenforschung beschäftigt sich derzeit auch mit der elektrochemischen Synthese von Ammoniak.[117]

Funktionsweise

Die Ammoniak-Synthese wurde bereits 1908 patentiert und ist als Haber-Bosch-Verfahren großtechnisch etabliert. Die Synthese erfolgt bei Drücken bis 300 bar und bei $450\text{-}500\text{ °C}$. Neben Eisenkatalysatoren wurden unterschiedlichste alternative Katalysatoren, z.B. auf Rutheniumbasis, entwickelt [118], um Prozesse bei geringeren Temperaturen und Drücken zu ermöglichen.

Ammoniak-Synthese



$$\Delta H_R = -92,3 \text{ kJ/mol}$$

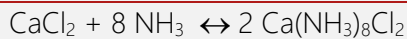
Ammoniak wird entweder flüssig bei -33 °C oder bei Umgebungstemperatur bei etwa 10 bar transportiert.

Die Ammoniak-Synthese ist, wie die Methanisierung oder Methanolsynthese, exotherm. Das bedeutet, dass für die Freisetzung des Wasserstoffes (beim „Ammonia Cracking“) Wärme aufgewendet werden muss. Ammoniak-Cracker arbeiten mit Nickel-Katalysatoren, sind ähnlich aufgebaut wie Erdgas-Reformer und werden auf Temperaturen über 900 °C beheizt. Bei Temperaturen unter 1000 °C verbleibt noch ein signifikanter Anteil an Ammoniak im Produktgas, das beispielsweise für die Nutzung des Wasserstoffs in PEM-Brennstoffzellen noch abgetrennt werden muss [119]. Mit Ruthenium-Katalysatoren kann die Wasserstofffreisetzung bereits bei 300 °C katalysiert werden und zum

Beispiel mit Membranprozessen kombiniert werden, die den freigesetzten Wasserstoff in-situ abtrennen [109]. Wie Methan und Methanol kann Ammoniak (z.B. in Motoren) verbrannt oder in Brennstoffzellen direkt genutzt werden [120].

Interessant für regionale Distributions- und Logistik-Konzepte sind zahlreiche Möglichkeiten, Ammoniak in ungefährlichen Feststoffen, vor allem in Salzen mit Metall-Amin-Komplexen [121], die eine Freisetzung von Wasserstoff bei moderaten Temperaturen 100-200 °C erlauben.

Ammoniak-Speicherung in Metall-Amin-Komplexen



Technische Risiken

Die technischen Risiken für die Verwendung von Ammoniak für eine überregionale Wasserstoff-Logistik sind gering, da sowohl Synthese, Transport, als auch die Zersetzung großtechnisch erprobt sind. Anforderungen an die zu verwendenden Materialien und den Umgang mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak sind bekannt. Allerdings ist die direkte Nutzung von Ammoniak in Verbrennungsmotoren, Gasturbinen und SOFCs bislang nur in Forschungsvorhaben demonstriert.

Für dezentrale kleinere Anlagen im nicht-industriellen Umfeld ist der Umgang mit Ammoniak allerdings stets problematisch. Bereits kleine Leckagen führen zu stark wahrnehmbarer Geruchsbelastung und führen oft zu betrieblichen Problemen.

Wirtschaftliche Risiken

Die wirtschaftlichen Risiken sind, wie bei der Verwendung von Methan oder Methanol, gering. Ammoniak ist mit einer Produktion von 180 Millionen Tonnen jährlich eine der wichtigsten Basischemikalien. Preisrisiken aus der Verfügbarkeit von Ammoniak sind nicht zu erwarten.

Marktsituation

Aktivitäten zur Produktion von „Green Ammonia“ laufen weltweit. Eine Vorreiterrolle spielen dabei Projekte in Japan und die 2019 von zahlreichen japanischen Konzernen unterstützte Clean Fuel Ammonia Association (CFAA)⁶⁷. Während in den USA überwiegend Förderprojekte vom DOE vorangetrieben werden, sind große industrielle Demonstrationen vor allem in Australien, in den Niederlanden und in Norwegen geplant. Ein weltweit agierender Treiber sind beispielsweise der australische Düngemittelhersteller Yara⁶⁸, der derzeit plant, mit den europäischen Energieversorgern Vattenfall/NOUN (NL)⁶⁹ und Statkraft (NO) ein Gaskraftwerk in Eemshaven, NL von Erdgas auf Wasserstoff aus Ammoniak umzustellen, bzw. im norwegischen Porsgrunn „Europe's first large-scale green ammonia project“⁷⁰ zu realisieren. Bereits 2017 startete Yara in Pilbara in Westaustralien mit Planungen für die Erzeugung von Green Ammonia aus Solarstrom eines „10,000 km² solar field in the Australian desert that would generate 500 GW“⁷¹

⁶⁷ https://greenammonia.org/index_eng.html

⁶⁸ <https://www.yara.com/news-and-media/news/archive/2020/arena-announces-funding-for-yara-pilbara-and-engies-feasibility-study-on-a-renewable-hydrogen-to-ammonia-solution-in-fertiliser-production/>

⁶⁹ <https://group.vattenfall.com/press-and-media/newsroom/2018/vattenfallnoun-takes-another-step-towards-fossil-free-gas-power-production>

⁷⁰ <https://www.yara.com/corporate-releases/yara-partners-with-statkraft-and-aker-horizons-to-establish-europes-first-large-scale-green-ammonia-project-in-norway/>

⁷¹ <https://www.ammoniaenergy.org/articles/yaras-solar-ammonia-plant-is-a-key-step-toward-global-trade-in-renewable-energy/>

3.3. Technologie-Radar

Technologie-Radar: Redox-Zyklen für den Transport von Wasserstoff

Redox-Zyklen können genutzt werden um als „Pseudo-Speicher“ nicht den Wasserstoff selbst, sondern die darin gespeicherte Energie zu transportieren. Für die Freisetzung des Wasserstoffs wird das zuvor reduzierte Metall mit Wasser oder Wasserdampf oxidiert. Auch mit Nanosilizium kann Wasserstoff aus flüssigem Wasser freigesetzt werden.

Technology Readiness Level (1-9)

●●○○○○○○○○

Vorteil:

- Basiert auf sehr alten, bekannten Prozessen für die Herstellung von Wasserstoff

Nachteile:

- Nur wenige Untersuchungen für die Wasserstoff-Speicherung

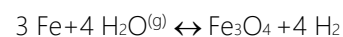
Entwicklungsstand

Wenig diskutiert werden derzeit Verfahren zur Speicherung und Freisetzung von Wasserstoff über Redox-Zyklen. Die Wasserstofffreisetzung über Redox-Zyklen wurde bereits im 18. Jahrhundert bekannt [122] und 1913 als Eisen-Dampf-Prozess patentiert [123]. Der Prozess diente ursprünglich zur Herstellung von Wasserstoff. Eisen wurde mit Synthesegas, beispielsweise aus der Kohlevergasung, reduziert, um dann bei Temperaturen um 800 °C Wasser zu reduzieren. Das Konzept wird heute als „Chemical Looping Prozess“ auch für die Herstellung von Wasserstoff vorgeschlagen [66], (siehe Kapitel 2.4) eignet sich aber auch zur Speicherung von Wasserstoff. Favorisiert wird für diese Redox-Zyklen meist noch immer Eisen, das mit entsprechenden Additiven bereits bei Temperaturen um 400 °C Wasserstoff aus Wasserdampf freisetzen kann [124]. Besonders interessant ist auch die Nutzung von reduziertem

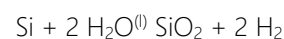
Silizium, das als Nanosilicon bereits flüssiges Wasser reduzieren kann⁷² [125].

Funktionsweise

Mit Redox-Zyklen wird nicht Wasserstoff selbst gespeichert, sondern nur die Energie des Wasserstoffs. Entsprechend wird dies auch als „Pseudo-Speicherung“ bezeichnet, bei der nur das reduzierte Metall transportiert wird. Prinzipiell kommen für den Prozess eine Vielzahl unterschiedlicher Metalle in Frage, die sich im Wesentlichen durch den Aufwand für die Reduktion unterscheiden. Die Freisetzung von Wasserstoff erfolgt meist bei hohen Temperaturen (z.B. 400-800 °C) mit Wasserdampf,



Kann aber teils sogar – z.B. mit Natrium oder Nanosilizium – bei Umgebungstemperatur mit flüssigem Wasser realisiert werden



⁷² <https://www.spiegel.de/wissenschaft/asche-zu-asche-sand-zu-sand-a-879b4d8d-0002-0001-0000-000017817519>

Das Kernproblem „CO₂-freier“ synthetischer Treibstoffe, nämlich die Bereitstellung des für die Synthese notwendigen erneuerbarem CO₂ löst sich am einfachsten, indem die Wasserstofferzeugung über die Elektrolyse mit der thermochemischen Vergasung von Biomasse kombiniert wird. Die entstehenden Synergien optimieren die Nutzung begrenzter Bioenergie-Ressourcen und erzeugen im Gegensatz zur Synthese mit CO₂ aus fossilen Quellen echt „grünen“ Treibstoff bzw. chemische Wasserstoff-Speicher.

Technology Readiness Level (1-9)



Vorteil:

- Ideale Ausnutzung biogener Kohlenstoffressourcen

Nachteile:

- wird derzeit noch nicht angeboten

Entwicklungsstand

Besonders einfach lässt sich Wasserstoff aus der Elektrolyse in „Biofuels“ speichern und transportieren. Aus Biomasse können prinzipiell dieselben synthetischen Kohlenwasserstoffe erzeugt werden, die oben als „Wasserstoffspeicher“ mit CO₂ als Wasserstoffträger diskutiert wurden. Synthesen mit Mischungen von Wasserstoff aus der Elektrolyse und Synthesegas aus Biomasse existieren bislang allerdings nur als Konzept [126].

Funktionsweise

Durch die Mischung von Synthesegas aus Biomasse mit Wasserstoff aus der Elektrolyse kann die Stöchiometrie jeder Synthese ideal eingestellt werden. Bei einer Kombination von Elektrolyse-

Wasserstoff mit Synthesegas aus der Vergasung von Biomasse ergeben sich so erhebliche Synergien:

- Der Kohlenstoff ist vollständig „grün“, stammt also vollständig aus der Atmosphäre und nicht aus fossilen Quellen.
- Im Gegensatz zur Erzeugung von SNG oder Methanol aus Biomasse vereinfacht sich die Synthesegasreinigung eklatant. Überschüssiges CO₂ muss nicht mehr abgetrennt werden, sondern wird mit zusätzlichem Wasserstoff direkt in das gewünschte Produkt umgewandelt.
- Die begrenzten Ressourcen des biogenen Kohlenstoffs werden optimal genutzt und die Erzeugung synthetischer Treibstoffe pro Hektar kann verdreifacht werden (**Abbildung 47**).

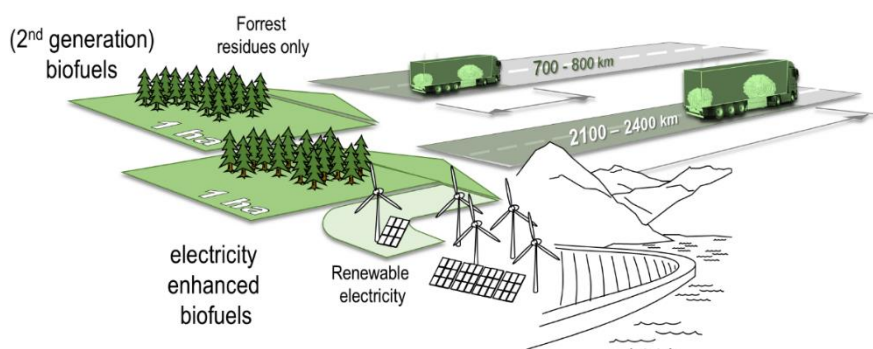


Abb. 47:

Erhöhung des Flächenertrags durch die ressourceneffiziente Nutzung von biogenem Kohlenstoff für „electricity enhanced Biofuels“

Technologie-Radar: Transport mit Feststoffen (Hydride, MOFs, Adsorbentien)

Feststoffspeicher, wie Metall-Hydride, Metall Organic Frameworks (MOFs) oder Adsorbentien (z.B. Zeolithe) bieten hohe gravimetrische Speicherdichten. Sie werden mit Druck beladen, sind einfach zu handhaben, zu lagern und als Schüttgut oder in einfachen Druckbehältern transportierbar. Einfache Systeme mit Hydriden werden bereits (z.B. für E-Scooter) kommerziell angeboten.

Technology Readiness Level (1-9)



Vorteil:

- Hohe gravimetrische Speicherdichten

Nachteile:

- Hohe Druckwechsel bei Be- und Entladung

Entwicklungsstand

Zahlreiche Entwicklungen fokussieren die Fixierung von Wasserstoff an Feststoffen. Dadurch entstehen Schüttgüter mit meist hohen Speicherdichten, die wie andere Schüttgüter einfach lager- und transportierbar werden. Oft basieren die gewählten Feststoffe auf leichten Elementen, wie Lithium oder Magnesium, die entweder als Hydride chemische Bindungen eingehen (Chemisorption) oder als sogenannte Metallic Organic Frameworks (MOFs), ähnlich wie Zeolithe, hochporöse Strukturen bilden, in denen sich Wasserstoff physikalisch löst (Physisorption), siehe Kapitel 4. Vor allem Metall-Hydride erreichen hohe gravimetrische Speicherdichten, und sind besonders für mobile Anwendungen attraktiv.

Während neue Stoffsysteme wie MOFs noch Gegenstand der Grundlagenforschung sind, werden Metallhydrid-Speicher-Lösungen bereits kommerziell – z.B. für E-Scooter – angeboten.

Funktionsweise

Die Physisorption und Chemisorption von Wasserstoff in Feststoffen ist, wie die Löslichkeit von Gasen, in Flüssigkeiten stark druckabhängig. Die Beladung erfolgt unter hohem Druck, idealerweise bei niedrigen Temperaturen. Die Entladung wird durch Druckminderung und/oder Erwärmung der Feststoffe durchgeführt. Dafür eignen sich Druckbehälter, die allerdings die gravimetrische Speicherdichte wiederum verringern (**Abbildung 48**).



H2Tank2Go®

Abb. 48: Mobile Wasserstoffspeicher für E-Scooter auf Basis von Metall-Hydriden ⁷³

⁷³ <http://mobility.zoz.de/>

4. Technologien zur Speicherung von Wasserstoff

KURZFASSUNG:

Die Technologien zur Speicherung entsprechen im Wesentlichen den Technologien, die auch für den Transport von Wasserstoff in Frage kommen. Entscheidend für die Kosten sind wieder die volumetrischen Energiedichte und sicherheitstechnische Aspekte. Hohe Kosten des Trägermediums sind besonders für die langfristige / saisonale Speicherung nachteilig. Daher **kommen LOHCs und Druckspeicher vor allem für die kurzfristige Speicherung** in Frage, wogegen **synthetische Treibstoffe und die Speicherung in bestehenden (Erdgas-) Infrastrukturen besonders für die saisonale Speicherung** attraktiv sind. Aufgrund der meist geringen Kosten des „Träger“-Materials sind auch Redox-Zyklen für die saisonale Speicherung geeignet.

Technische Optionen für die Speicherung

Im Abschnitt über Technologien zum Transport von Wasserstoff wurden bereits die grundsätzlichen Maßnahmen zur Speicherung von Wasserstoff vorgestellt. Allerdings wirken sich die jeweiligen Vor- und Nachteile je nach Technologie, Speicherzweck und -dauer unterschiedlich aus. Beispielsweise sind Flüssigwasserstoffspeicher aufgrund der kontinuierlichen Verluste („Boil-off“) für die Langzeitspeicherung ungeeignet.

Darüber hinaus unterscheiden sich Transport- und Speicherbehälter unter Umständen durch die darstellbaren Volumina und Massen fundamental. So eröffnet die Lagerung von Wasserstoff in Salzkavernen Möglichkeiten für eine auf sehr große Maßstäbe und langfristig angelegte Speicherung.

Wesentliche Vorteile der Speicherung von Wasserstoff mit chemischen Speichern sind die Möglichkeiten zur Nutzung bestehender

Infrastrukturen, höhere Speicherdichten und die einfachere Handhabung.

Während im vorangegangenen Abschnitt die Technologien mit ihren für den Transport relevanten Eigenschaften dargestellt und diskutiert wurden, liegt der Schwerpunkt im Folgenden auf deren Eignung als Energiespeicher. Hinzu kommen Technologien, die – wie die genannten Kavernenspeicher – für Transportzwecke nicht in Frage kommen; diese sind ausführlich dargestellt.

Speicherdichte

Für die Bewertung chemischer Speicher werden sehr unterschiedliche Definitionen für die Speicherdichten verwendet. Relevante Kriterien für den Transport und die Speicherung von Wasserstoff für die Energiewirtschaft sind aufgrund der hohen benötigten Energie- und Wasserstoffmengen in erster Linie volumetrische Speicherdichten- und -kapazitäten. Die gravimetrische Speicherdichte ist dagegen in erster Linie für den Einsatz im Mobilitätssektor relevant.

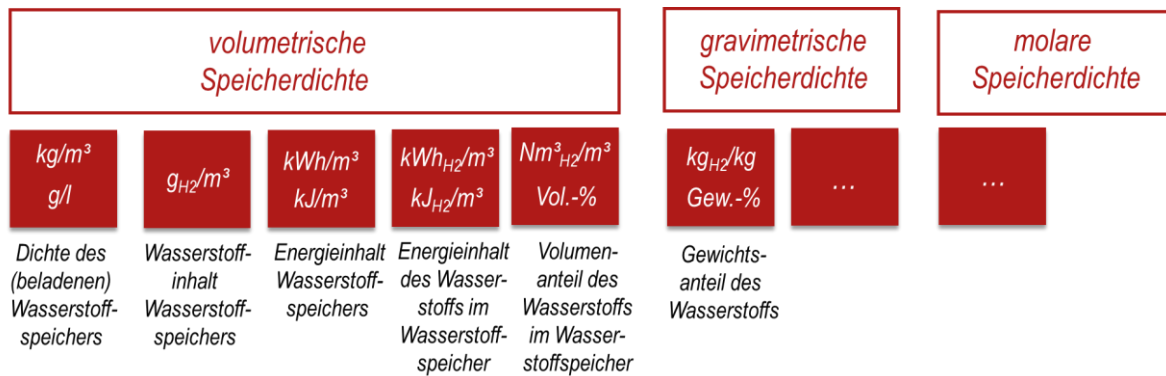


Abb. 49: Übliche Definitionen für die Speicherdichte bzw. Speicherkapazität chemischer Wasserstoffspeicher

Die höhere volumetrische Speicherdichte ist der wesentliche Vorteil chemischer Speicher und der Speicherung von Wasserstoff in Feststoffen, z.B. in Metallhydriden. Die volumetrische Speicherdichte (in MWh/m^3 oder kWh/l) ist bei den meisten in

Frage kommenden chemischen Speichern zwar geringer als bei Dieseltreibstoff, aber noch erheblich höher als bei der Speicherung von kryogenem Flüssig-Wasserstoff (LH_2) oder Druckwasserstoff bei 200 bar (**Abbildung 50**).

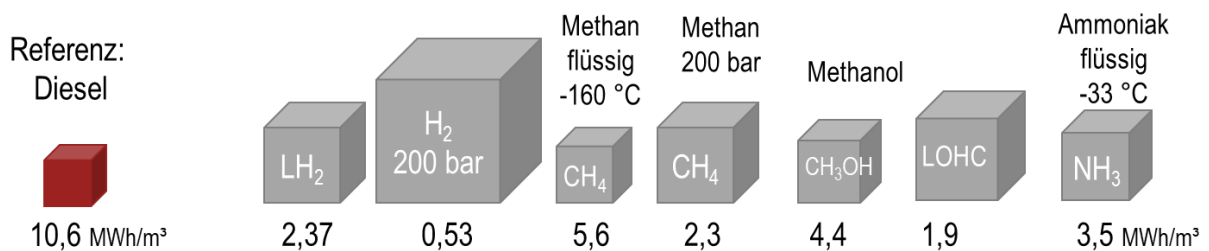


Abb. 50: Volumetrische Speicherdichte verschiedener chemischer Wasserstoffspeicher

Round-Trip-Efficiency

Problematisch ist stets die vergleichende Bewertung der Effizienz der Wasserstoffspeicherung. Üblich ist die Definition einer auf den Stromverbrauch bezogenen „Round-Trip-Efficiency“ oder des „Power-to-Power-Wirkungsgrades“. Die für deren Bestimmung wählbaren Randbedingungen und Annahmen sind aber in höchstem Maße uneinheitlich und variieren mit der Anlagengröße, der wärmetechnischen Integration der Prozesse, den betrachteten

Technologien, der Technologie und Verschaltung der Kompression und vor allem mit dem angenommenen Entwicklungsstand der Komponenten. So werden beispielsweise für die Elektrolyse oft weitaus höhere Wirkungsgrade angenommen, als heute technisch realisierbar sind. Wie stark sich Variationen der Wirkungsgrade zu Beginn der Prozesskette (z.B. bei der Elektrolyse) auf die Wirkungsgrade der gesamten Prozesskette auswirken, zeigen **Abbildung 51** und **52**.

4.1. Speicherung von Wasserstoff als Reinstoff

Die Round-Trip-Efficiency bei der Speicherung von Wasserstoff als Reinstoff von den Verlusten der Elektrolyse dominiert. In einer ähnlichen Größenordnung sind allerdings auch die Verluste bei einer Verflüssigung von Wasserstoff. Diese Verluste werden mit 0,24 bis 0,39 kWh pro kWh_{H₂} angegeben⁷⁴. Die Energie muss mit Strom bereitgestellt werden, der dann nicht für die Elektrolyse zur Verfügung steht. Etwas geringer, mit 0,089 bis 0,124 kWh pro kWh_{H₂}, werden die Verluste bei der Kompression angegeben. Der Strombedarf für die Rückverdampfung ist dagegen gering. Hinzu kommen Verluste durch den „Boil-off“, also das Verdampfen des bei Umgebungsdruck bei -253 °C gelagerten Wasserstoffs. Die Verluste werden mit 0,1 – 0,4 % pro Tag angegeben.

Abbildung 51 berücksichtigt jeweils die für die angegebenen Wirkungsgrade und Eigenbedarfe im günstigsten und ungünstigsten Fall entstehenden Verluste. Mindestens 2/3 des ursprünglich für die Elektrolyse verwendeten Stroms geht also mit heute verfügbaren Elektrolyseuren verloren. Für einen wirtschaftlichen Business Case **müssen die Stromerlöse bei der Ausspeicherung mindestens das Dreifache der Kosten des eingespeicherten Stroms** betragen.

Entscheidend reduziert werden können diese Verluste nur durch eine effizientere Elektrolyse (SOEC).

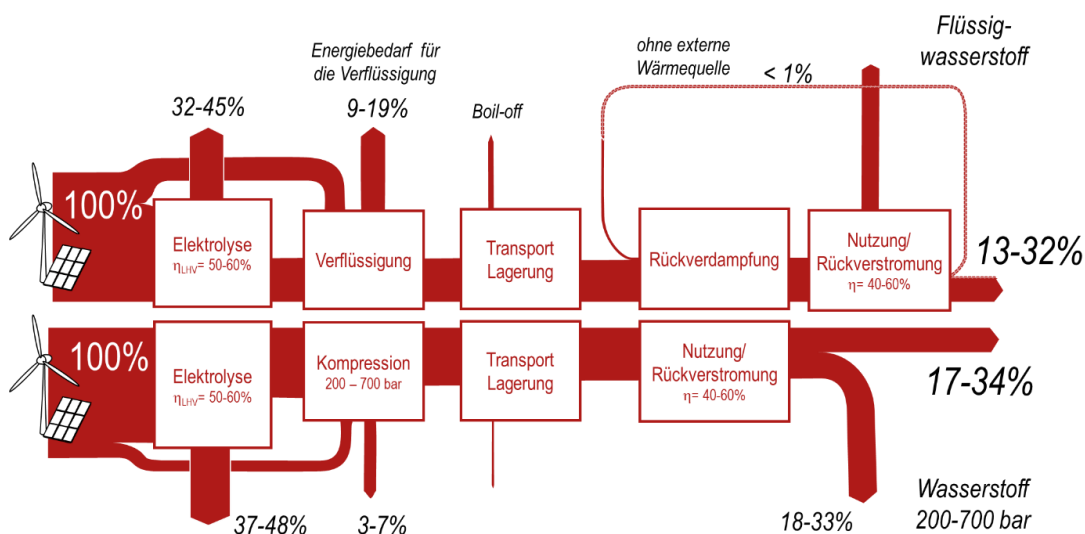


Abb. 51: Round-Trip-Efficiency bzw. Power-to-Power-Wirkungsgrad und Verluste bei der Speicherung von reinem Wasserstoff (signifikante zusätzliche Verluste entstehen bei Flüssigwasserstoff bei Transport und Speicherung aufgrund des „Boil-offs“)

⁷⁴ <https://www.gie.eu/index.php/gie-publications/studies/28529-dnv-gl-study-on-the-import-of-liquid-renewable-energy-technology-cost-assessment/file>

Technologie-Steckbrief: Speicherung als Flüssigwasserstoff

Die Speicherung von Flüssigwasserstoff ist energetisch und apparativ aufwändig und lohnt sich daher nur für große Mengen. Kontinuierliche Verluste während der Lagerung – bedingt durch die sehr niedrigere Temperatur und Wärmeverluste – stehen einer Nutzung für Langzeitspeicher entgegen.

Technisch ist die Speicherform als Flüssigwasserstoff allerdings ausgereift und bietet im Vergleich zu anderen Speicherverfahren als Reinstoff hohe volumetrische Energiedichten.

Technology Readiness Level (1-9)



Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

mäßig

Energiedichte:

2,37 MWh_{H₂}/m³

Entwicklungsstand

Die Verflüssigung von Wasserstoff und dessen Speicherung in flüssiger Form (bei -253 °C) sind technisch etabliert.

Wie oben dargestellt, ist die Speicherung von Kryo-Wasserstoff derzeit noch ineffizienter, trotz höherer Speicherdichten.

Funktionsweise

Wasserstoff wird abwechselnd verdichtet, entspannt und dabei gekühlt, beispielsweise durch flüssiges Helium oder Stickstoff. Zur Wasserstoffverflüssigung existiert eine Reihe technisch ausgereifter industrieller Prozesse; die Verflüssigung ist allerdings energetisch sehr aufwändig. Beim Ein-, Aus- und Umlagern geht auch stets ein Teil des Wasserstoffs durch Wärmeverluste verloren.

Zur Kurzzeitspeicherung ist Flüssigwasserstoff geeignet und aufgrund der vergleichsweise hohen volumetrischen Speicherdichte auch vorteilhaft.

Eine Langzeitspeicherung ist aufgrund der kontinuierlichen Verluste (in der Größenordnung bis 0,5 % pro Tag) keine ernsthafte Option.

Technische Risiken

Die technischen Risiken beschränken sich auf Sicherheitsaspekte bei der Lagerung und im Umgang mit Wasserstoff.

Wirtschaftliche Risiken

Anlagen zur Wasserstoffverflüssigung sind kapitalintensiv, vgl. die Darstellungen in Kapitel 3.1.

Marktsituation

Flüssigwasserstoffspeicher sind am Markt erhältlich.

Technologie-Steckbrief: Speicherung als Hochdruck-Wasserstoff

Die Speicherung von Wasserstoff als Reinstoff unter Druck ist weit verbreitet und günstig. Der energetische Aufwand zur Kompression und die notwendigen Verdichter sind weitaus günstiger als Anlagen zur Wasserstoffverflüssigung. Das Druckniveau zur Speicherung liegt oft im Bereich von 200- 300 bar, weitaus höhere Drücke sind technisch aber möglich. Ein großer Vorteil liegt darin, dass die Freisetzung auch auf fast beliebigen Druckniveaus oberhalb des Umgebungsdrucks erfolgen kann und dadurch – je nach Anschlussnutzung – kein Verdichter mehr notwendig ist. Ein weiterer Vorteil ist die vergleichsweise hohe Ausspeichergeschwindigkeit, was beispielsweise für die Tankstelleninfrastruktur günstig ist. Im Vergleich zu anderen Speichertechnologien sind die erzielbaren Speicherdichten allerdings um ein Vielfaches geringer. Die Folge ist entweder eine vergleichsweise geringe Speichermenge oder ein hoher Platzbedarf.

Technology Readiness Level (1-9)



Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

mäßig

Energiedichte:

0,53 MWh_{H₂}/m³

Entwicklungsstand

Die Speicherung von Wasserstoff in Druckbehältern ist technisch ausgereift und entspricht dem Stand der Technik. Üblich ist die Speicherung bei 200 bar, und für den Mobilitätssektor bei Drücken bis 350 und 700 bar.

Funktionsweise

Die Einspeicherung erfolgt durch Kompression mittels Gasverdichtern auf das gewünschte Druckniveau und die Einspeisung in geeignete Druckgefäße.

Aufgrund der hohen Drücke und den daraus resultierenden Anforderungen an die Speicherbehälter sind Druckwasserstoffspeicher oftmals modular aufgebaut und in zylindrischer Form, beispielsweise als Bündel oder Tube-Trailer.

Technische Risiken

Besondere technische Risiken bestehen keine. Die hohen Druckniveaus erfordern spezielle Behälter und deren sorgfältige Auslegung und Fertigung.

Wirtschaftliche Risiken

Es bestehen keine besonderen wirtschaftlichen Risiken. Näheres hierzu findet sich in Kapitel 3.1 im Abschnitt zum Transport von Hochdruckwasserstoff.

Marktsituation

Benötigte Technik, Kompressoren und Armaturen und Lagerbehälter sind am Markt erhältlich.

Als Kavernenspeicher dienen unterirdische, zumeist vom Menschen geschaffene Hohlräume, die als Gasspeicher fungieren können. Dazu bieten sich vorrangig Salzlagerstätten an, die für Erdgas manchmal genutzten „Porenspeicher“ – ausgeförderte Öl- oder Gasvorkommen – sind für die Wasserstoffspeicherung hingegen nicht geeignet. Für Erdgas sind Kavernenspeicher weltweit etabliert, dazu existieren mehrere hundert Speicher – diese können theoretisch auch für die Wasserstoffspeicherung umgerüstet werden. Geeignete Hohlräume liegen bis zu 3 km tief unter der Erdoberfläche und können bis zu 100 Millionen Normkubikmeter Wasserstoff speichern, der Speicherdruck kann bis zu 200 bar reichen. Es kann aber nur die Hälfte bis zwei Drittel des gespeicherten Gases genutzt werden, der Rest verbleibt als „Kissengas“ unter Tage. In Deutschland laufen aktuell mehrere geförderte Projekte zur Errichtung und Erforschung von Wasserstoffkavernenspeichern.

Technology Readiness Level (1-9)

●●●●●○○○

Marktrelevanz:

hoch

Entwicklungspotential:

Sehr hoch

Energiedichte:

0,32⁷⁵ MWh_{H₂}/m³

Entwicklungsstand

Kavernen für die Speicherung von Erdgas und Erdöl entsprechen seit vielen Jahren dem Stand der Technik. Die strategische Ölreserve der Bundesrepublik Deutschland lagert vorrangig in norddeutschen Salzkavernen. Diese Kavernen können grundsätzlich auf Wasserstoff umgerüstet werden, reine Wasserstoffkavernenspeicher sind allerdings derzeit noch nicht im kommerziellen Betrieb, sondern Gegenstand von Forschungsvorhaben.

In Deutschland gibt es aktuell zwei große Demonstrationsprojekte: Das Projekt „H₂-Forschungskaverne“ als Teil der HYPOS-Initiative zielt darauf ab, einen Speicher des Leipziger Gasgroßhändlers VNG in Bad Lauchstädt bis 2025 auf Wasserstoff umzustellen. Im Projekt „HyCAVmobil“ errichtet die Fa. EWE Gasspeicher GmbH (ein Betreiber von Erdgaskavernen) eine Versuchskaverne in Rüdersdorf (Brandenburg).

Ebenfalls als Teil von HYPOS werden im Projekt „H₂-UGS“ Rahmenbedingungen und mögliche standardisierte Methoden zur Errichtung und Umrüstung von Kavernenspeichern erforscht.

Die Beimischung von Wasserstoff in Erdgaskavernenspeicher ist heute bereits problemlos möglich. Problematisch sind hier allerdings regulatorische Aspekte, wie der maximale Anteil von 9,9 % Wasserstoffbeimischung nach den DVGW-Richtlinien.

In Frage kommende geologische Formationen – vor allem Salzstöcke – befinden sich fast ausschließlich im Norden Deutschlands. Dort befinden sich auch nahezu alle der bestehenden Erdgaskavernenspeicher.

Funktionsweise

Für die Wasserstoffspeicherung im Untergrund werden vorrangig künstliche Hohlräume – Kavernen – gehandelt. Dazu bieten sich aus zwei

⁷⁵ Nach F. Crotogino und R. Hamelmann: Wasserstoff-Speicherung in Salzkavernen zur Glättung des Windstromangebots, KBB Underground Technologies GmbH und FH Lübeck. Berechnung für Kaverne mit 1000 m Teufe, Druckbereich 60-180 bar und 500.000m³ Volumen. Der Wert bezieht sich auf die nutzbare, nicht die gesamte Wasserstoffmenge.

Gründen insbesondere Salzlagerstätten an: Einerseits weisen Salzvorkommen eine hohe Dichtigkeit und damit Entkopplung mit umgebenden geologischen Schichten auf; andererseits lassen sich Hohlräume durch Tiefbohrungen, gefolgt von einer Einleitung und Spülung mit Wasser mit vergleichsweise geringem Aufwand realisieren.

Das Raumvolumen dieser Kavernen rangiert typischerweise zwischen 50.000 und 100.000 m³, es gibt allerdings auch weitaus größere Speicher, zum Beispiel im Golf von Mexiko, die bis zu einer Million Kubikmeter aufweisen.

Wasserstoff wird über Kompressoren (z.B. Kolbenverdichtern) in die Kaverne eingeleitet. Dabei stellt sich über die Höhe der Kaverne ein Druckverlauf ein; das Druckniveau hängt demnach einerseits von der Auslegung und Spezifikation der Kompressoren, andererseits von der Größe und Form der Kaverne ab. Typisch ist ein Druckverlauf im Bereich 70 bis 200 bar über die Speicherhöhe. Ein Speicher mit 100.000 m³ und diesem Druckniveau kann in etwa 9 Millionen Normkubikmeter Wasserstoff (entsprechend ca. 25 GWh Heizwert) aufnehmen. Allerdings kann nicht das gesamte Speichervolumen technisch genutzt werden, da ein Teil des Gases bei Minimaldruck immer unter Tage verbleibt.

Die benötigte Verdichterarbeit hängt von der Tiefe und vom Druckniveau des Speichers ab. Typischerweise liegt der Energiebedarf für die Speicherung im Bereich bis 3 % des Heizwerts von Wasserstoff (70-200 bar); Neumann-Esser gibt für die Verdichtung von 60 auf 120 bar 0,9 % des Heizwerts von Wasserstoff als Energiebedarf an.

Bei 60 bar Pipelinedruck bei der Wasserstoff-einspeicherung und einem Volumenstrom von 300.000 Nm³/h Wasserstoff werden circa 15 MW Antriebsleistung für die Kompressoren veranschlagt.

Technische Risiken

Technische Risiken betreffen vorrangig die Eigenschaften des wieder ausgespeicherten Gases: Wenn aufgrund von Diffusionsprozessen während

der Lagerung Verunreinigungen in den Wasserstoff gelangen, würde dies entweder die Nutzbarkeit einschränken und/oder zusätzlichen Reinigungsaufwand darstellen. Vor allem Schwefelwasserstoff (Schwefel ist in Salz in Spuren enthalten und kann z.B. durch mikrobiologische Prozesse freigesetzt werden) vergiftet Katalysatoren und Brennstoffzellen. Für die Nutzung des ausgespeicherten Wasserstoffs in Brennstoffzellen muss auch eine Entwässerung vorgesehen werden.

Weitere Risiken sind Leckagen und unkontrollierter Wasserstoffaustritt (begünstigt durch die hohe Diffusionsneigung von Wasserstoff) sowie die Versprödung eingesetzter Werkstoffe in Wasserstoffatmosphäre.

In der Folge ist der Aufwand zum Abdichten und Sichern von Wasserstoffkavernen grundsätzlich höher als bei vergleichbaren Erdgasspeichern.

Wirtschaftliche Risiken

Als wirtschaftliches Risiko sind vorrangig die hohen notwendigen Investitionskosten zu nennen. Dadurch benötigen Wasserstoffkavernenspeicher für einen wirtschaftlichen Betrieb eine gewisse Rechtssicherheit und mittel- bis langfristige Marktperspektiven. Durch die Umrüstung von Erdgaskavernen sinkt der Aufwand zwar, allerdings müssen hier Investitionen zur Anpassung an Wasserstoff und zusätzliche Sicherheits- und Dichtungstechnik getätigt werden. Unter Umständen steigt dadurch das wirtschaftliche Risiko für Leckagen oder größeren Schäden.

Marktsituation

Das Potential für die Wasserstoffspeicherung in Kavernen ist beträchtlich, beschränkt sich aber fast ausschließlich auf Norddeutschland.

Marktakteure im Bereich fossiler Kavernenspeicher sind derzeit in der Entwicklung von Geschäftsmodellen zur Wasserstoffspeicherung aktiv, vgl. die genannten Demonstrationsvorhaben. Mit einer breiteren Marktverfügbarkeit ist allerdings erst in der zweiten Hälfte der 2020er-Jahre zu rechnen.

4.2. Speicherung mit chemischen Speichern

Wie bei der Speicherung in reinem Wasserstoff ist die Round-Trip-Efficiency für die Speicherung von Strom mit chemischen Speichern erheblich geringer als beispielsweise bei Batteriespeichern, Pumpspeicherkraftwerken oder Druckluftspeichern, unabhängig davon, ob die Speicherung in LOHCs, synthetischen Kohlenwasserstoffen oder als Ammoniak erfolgt. Die Verluste für Kompression oder Verflüssigung von Methan sind erheblich geringer als für die Speicherung von reinem Wasserstoff. Verluste für die Kompression bei der Synthese können durch die Expansion teilweise wiedergewonnen werden. Dagegen entstehen zusätzliche Verluste durch die Exothermie der Synthese bzw. den daraus resultierenden zusätzlichen Energiebedarf für die Wiederfreisetzung des Wasserstoffs durch Reformierung, Dehydrierung oder Cracking des Wasserstoffträgers (**Abbildung 52**).

Die Freisetzung des Wasserstoffs für eine Rückverstromung kommt daher nur für Standorte/Anwendungen in Frage, an denen ausreichend Abwärme für die Freisetzung zur

Verfügung steht. Dieser zusätzliche Energiebedarf entfällt bei der direkten Nutzung/Verstromung des Wasserstoffträgers. Deshalb ist die direkte Nutzung des Wasserstoffs in der Regel zu bevorzugen. Die wesentlichen Verluste entstehen wieder durch die Elektrolyse. Zusätzlich sind vor allem die Reaktionsbedingungen der Speicherung bzw. Synthese (Druck, Temperatur) relevant. Allerdings variieren Wirkungsgrade erheblich mit der angenommenen Prozessintegration, also mit der prozessinternen Rückgewinnung von Wärme oder der Wiedergewinnung mechanischer Arbeit bei der Expansion. Diese wirkungsgradsteigernden Maßnahmen sind unabhängig vom Wasserstoffträger in Großanlagen stets einfacher zu realisieren als in kleinen dezentralen Anlagen. Aufgrund des großen Einflusses der Prozessintegration und damit der Anlagengröße werden im Folgenden daher **nur die für Power-to-Power-Wirkungsgrade relevanten thermodynamischen Größen** (freigesetzte Reaktionswärme „Reaktionsenthalpien“), Speicherdrücke und Speichertemperaturen **verglichen**.

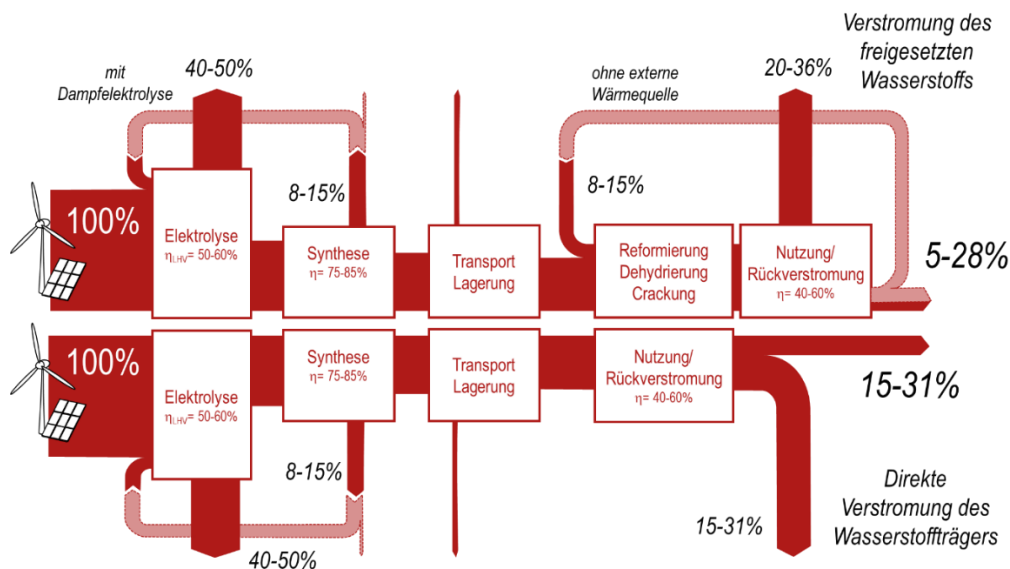


Abb. 52: Round-Trip-Efficiency bzw. Power-to-Power-Wirkungsgrad und Verluste bei der chemischen Speicherung von Wasserstoff (zusätzliche Verluste entstehen bei der Synthese aufgrund erhöhter Temperaturen und Drücke. Diese Verluste können insbesondere bei Großanlagen teilweise prozessintern genutzt und reduziert werden)

LOHCs lassen sich wie alle flüssigen Wasserstoffträger sehr einfach und verlustfrei und entsprechend kostengünstig und sicher in atmosphärischen Tankanlagen speichern. Im Gegensatz zur Speicherung in Kohlenwasserstoffe oder in Ammoniak muss der Wasserstoff vor einer Nutzung freigesetzt werden. Aufgrund der sehr hohen Wärmetönung von $65,4 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ ist die Round-Trip-Efficiency bei der Nutzung von Dibenzyltoloul (DBT) in vergleichbaren Anlagen geringer als bei der Nutzung von Toluol als Wasserstoffträger ($22,8 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$). Entsprechend ist auch der Energiebedarf für die Freisetzung bei der Dehydrierung vergleichsweise hoch und bei Temperaturen um $300 \text{ }^\circ\text{C}$ oft ineffizient.

Technology Readiness Level (1-9)
(für die komplette Prozesskette)

●●●●●○○○○

Marktrelevanz:

hoch

Entwicklungspotential:

Sehr hoch

Energiedichte:

$1,86 \text{ MWh}_{\text{H}_2}/\text{m}^3$

Entwicklungsstand

Die Speicherung von beladenen und unbeladenen LOHCs erfolgt wie die Speicherung flüssiger fossiler Energieträger in drucklosen Tankanlagen und ist daher uneingeschränkt bereits heute sowohl in großen überregionalen Tanklagern, als auch in Heizungskellern möglich. Aufgrund der schweren Entflammbarkeit und des niedrigen Dampfdrucks ist dabei vor allem die Lagerung des von Hydrogenious favorisierten DBT (Marlotherm-SE) mit geringen Sicherheitsmaßnahmen möglich⁷⁶. Die Lagerung des vor allem in Japan favorisierten Toluols stellt dagegen deutlich höhere Anforderungen an den Brandschutz⁷⁷.

Funktionsweise

Die Lagerung synthetischer Kohlenwasserstoffe unterscheidet sich nicht von der Lagerung fossiler Treibstoffe.

Im Gegensatz zu den synthetischen Kohlenwasserstoffen und Ammoniak können LOHCs aufgrund der höheren Kosten nicht direkt genutzt werden, sondern müssen für die Energiebereitstellung dehydriert werden. Für die Ausspeicherung muss also zwingend eine

Wärmequelle mit einem Temperaturniveau über $300 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Verfügung stehen. Zu beachten ist, dass z.B. das Abgas eines Gasmotors ($600 \text{ }^\circ\text{C}$) bei der Dehydrierung nur etwa bis $300 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt werden kann, also nur zur Hälfte genutzt wird. Entscheidend für die Verluste der Dehydrierung ist also, inwieweit die Abwärme unterhalb der Dehydriertemperatur beispielsweise für eine Luftvorwärmung prozessintern genutzt werden kann.

Die Round-Trip-Efficiency bzw. der Power-to-Power-Wirkungsgrad wird im Wesentlichen vom Wirkungsgrad der Elektrolyse und der Exothermie der Synthese bestimmt. Nach Müller et al. [127] beträgt die Reaktionsenthalpie für die vollständige Hydrierung von DBT mit 9 Wasserstoffmolekülen $588,5 \text{ kJ/mol}_{\text{DBT}}$, also $65,4 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$. Damit entstehen bei der Hydrierung deutlich höhere Wärmeverluste als bei der Hydrierung von CO_2 (**Tabelle 3**) und der Wärmebedarf für die Dehydrierung steigt entsprechend. Die Power-to-Power-Efficiency ist bei vergleichbaren Randbedingungen also geringer als mit synthetischen Kohlenwasserstoffen mit CO_2 als Wasserstoffträger. Deutlich geringer ist dagegen die Wärmetönung bei der Hydrierung von Toluol [88].

⁷⁶ https://eurol.com/product_img/SDS/DE_E124838_SDS.pdf

⁷⁷ https://www.gischem.de/suche/dokument.htm?bx_ix_textblocksuche=14&client_session_Dokument=4615

Tabelle 3: Volumetrische Speicherdichte und Reaktionsenthalpie der Hydrierung von LOHCs

| Wasserstoffspeicher | Wasserstoffdichte | Energiedichte ⁷⁸ | Reaktionsenthalpie ⁷⁹ | Speicherung bei Umgebungsbedingungen | |
|----------------------|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|---------------|
| | | | | | |
| | kg _{H2} /m ³ | MWh/m ³ | kJ/mol _{H2} | | |
| Dibenzyltoloul (DBT) | 64,5 | 1,9 | 65,4 | flüssig | atmosphärisch |
| Toluol | 54,6 | 1,6 | 22,8 | flüssig | atmosphärisch |

Technische Risiken

Durch die hohe Zündtemperatur von Dibenzyltoloul (DBT) ist die Speicherung von LOHCs auf Basis des Wärmeträgeröls Marlotherm unproblematisch. Die Lagerung von Toluol und dem beladenen Methylcyclohexane stellt aufgrund der leichten Entflammbarkeit höhere Anforderungen an den Brandschutz für die Lagerung.

Wirtschaftliche Risiken

Das Wärmeträgeröl Marlotherm und Toluol sind in weitaus geringeren Mengen am Markt verfügbar

als beispielsweise Ammoniak oder CO₂. Bei einer Markteinführung als LOHC könnten also Versorgungsengpässe und Preissteigerungen entstehen, solange keine zusätzlichen Produktionskapazitäten geschaffen werden.

Marktsituation

Speicherkapazitäten für flüssige Energieträger sind weltweit mit hohen Kapazitäten gegeben und werden bei einer Abkehr von fossilen Treibstoffen weiter zur Verfügung stehen. Insbesondere für den Aufbau regionaler Versorgungsstrukturen stehen im Handel und in Heizungskellern riesige Speicherkapazitäten schon heute zur Verfügung, die unmittelbar genutzt werden könnten.

⁷⁸ nur Wasserstoffinhalt, bezogen auf den unteren Heizwert

⁷⁹ jeweils umgerechnet auf 1 mol H₂ als Edukt der Synthese mit DBT bzw. Toluol als Träger

Technologie-Steckbrief: Speicherung mit synthetischen Kohlenwasserstoffen

Die Speicherung synthetischer Kohlenwasserstoffe unterteilt sich vor allem in die Speicherung flüssiger und gasförmiger Verbindungen. Methanol, FT-Diesel und OMEs lassen sich wie LOHCs verlustfrei und entsprechend kostengünstig und sicher in atmosphärischen Tankanlagen speichern und bieten höhere Speicherdichten. Methan oder DME müssen dagegen entweder in Druckspeichern oder kryogen gelagert werden. Die Wärmetönung variiert stark von ca. 0 (OMEs) bis 41 kJ/mol_{H₂} (Methan). Kohlenwasserstoffe können direkt genutzt werden. Dadurch entfällt der zusätzliche Energiebedarf für die Wasserstofffreisetzung und existierende Infrastrukturen können für die Speicherung unmittelbar genutzt werden.

Technology Readiness Level (1-9)
(für die komplette Prozesskette)

●●●●●○○○

Marktrelevanz:

hoch

Entwicklungspotential:

Sehr hoch

Energiedichte

| | |
|------------------------|---|
| Methan 200 bar | 2,3 MWh _{H₂} /m ³ |
| LNG (Methan) | 5,6 MWh _{H₂} /m ³ |
| Methanol | 4,4 MWh _{H₂} /m ³ |
| Fischer-Tropsch-Diesel | 10,6 MWh _{H₂} /m ³ |
| DME | 4,3 MWh _{H₂} /m ³ |
| OME | 6,2 MWh _{H₂} /m ³ |

Entwicklungsstand

Die Speicherung synthetischer Kohlenwasserstoffe erfolgt, wie die Speicherung flüssiger fossiler Energieträger, entweder in drucklosen Tankanlagen oder, wie die Speicherung von fossilem Erdgas, in Druckspeichern oder Kavernen. Eine Speicherung von kryogenem LNG (Liquefied Natural Gas) ist, wie die Speicherung von kryogenem, verflüssigtem Wasserstoff, aufgrund der Abdampfverluste nicht oder nur kurzfristig sinnvoll und verbreitet.

Funktionsweise

Die Herstellung und Synthese chemischer Wasserstoffspeicher ist in Kapitel 3.2 diskutiert. Die Lagerung synthetischer Kohlenwasserstoffe unterscheidet sich nicht von der Lagerung fossiler Treibstoffe.

Die Round-Trip-Efficiency bzw. der Power-to-Power-Wirkungsgrad wird im Wesentlichen vom Wirkungsgrad der Elektrolyse und der Exothermie der Synthese bestimmt. Wird der Wasserstoffträger direkt genutzt, entfallen die Verluste für die Freisetzung des Wasserstoffs. Die höchste Exothermie weisen Methanisierung und Fischer-Tropsch-Synthese auf und generieren dadurch hohe Wärmeverluste bei der Synthese und einen hohen Wärmbedarf bei der Wasserstofffreisetzung. Diese Wasserstoffspeicher sollten also idealerweise direkt genutzt werden. Demgegenüber ist die Synthese von OME je nach Moleküllänge nur schwach exotherm oder sogar endotherm. Die OME-Synthese bietet in großtechnischen Anlagen also hohe Potentiale zur Wirkungsgradsteigerung durch Prozessintegration.

Tabelle 4: Volumetrische Speicherdichte und Reaktionsenthalpie der Hydrierung von Wasserstoffspeichern mit CO₂ als Wasserstoffträger

| Wasserstoffspeicher | Wasserstoffdichte | Energiedichte ⁸⁰ | Reaktionsenthalpie ⁸¹ | Speicherung bei Umgebungsbedingungen | |
|------------------------|---|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|---------------|
| | | | | | |
| | kg _{H₂} /m ³ | MWh/m ³ | kJ/mol _{H₂} | | |
| Methan 200 bar | 41,4 | 2,3 | -41,25 | gasförmig | 200 bar |
| LNG (Methan) | 100,7 | 5,6 | -41,25 | flüssig | -160 °C |
| Methanol | 100,0 | 4,4 | -16,5 | flüssig | atmosphärisch |
| Fischer-Tropsch-Diesel | 128,7 | 10,6 | -39 | flüssig | atmosphärisch |
| DME | 87,4 | 4,3 | -20,3 | flüssig | 5,9 bar |
| OME ⁸² | 91,1 | 6,2 | -1,2 bis +3,5 | flüssig | atmosphärisch |

Technische Risiken

Zusätzliche technische Risiken für die Speicherung ergeben sich durch den Umstieg von fossilen auf synthetische Kohlenwasserstoffe nicht.

Wirtschaftliche Risiken

Die wirtschaftlichen Risiken für die Speicherung ergeben sich durch den Umstieg von fossilen auf synthetische Kohlenwasserstoffe nicht. Überangebote und große Preisrisiken sind auch bei langfristiger Speicherung synthetischer Treibstoffe nicht zu erwarten.

Wirtschaftliche Risiken für den Aufbau neuer Speicherkapazitäten sind direkt abhängig vom fortschreitenden Ausstieg aus fossilen Energieträgern. Möglicherweise werden kurzfristig zusätzliche Tanklager für die unterschiedlichen flüssigen Produkte erforderlich. Durch den Umstieg werden langfristig aber möglicherweise

große Kapazitäten in der Mineralölwirtschaft frei. Speicherkapazitäten für die Lagerung von synthetischem Methan (SNG) müssen nicht vorgehalten werden, da dies vollständig in die existierende Gasinfrastruktur eingebracht werden kann. Auch die Umstellung der Gasinfrastruktur auf reinen Wasserstoff wird zunächst überwiegend schrittweise durch Zumischung erfolgen, so dass auch bei zunehmender Einleitung von Wasserstoff ins Gasnetz keine zusätzliche Speicherkapazität für SNG aufgebaut werden müssten.

Marktsituation

Speicherkapazitäten für synthetische Energieträger sind weltweit mit hohen Kapazitäten gegeben und werden bei einer Abkehr von fossilen Treibstoffen frei. Durch bestehende saisonale Lagerstätten und „strategische“ Reserven sind die Voraussetzungen auch für eine dauerhafte Lagerung synthetischer Kohlenwasserstoffspeicher ideal.

⁸⁰ bei direkter Nutzung, bezogen auf den unteren Heizwert

⁸¹ Jeweils umgerechnet auf 1 mol H₂ als Edukt der Synthese mit CO₂ als Träger

⁸² (2+n) CO₂ + (6+2n) H₂ → CH₃O-(CH₂O)_n-CH₃ + (3+n) H₂O Reaktionsenthalpien für n=3 bis 5 nach [176]

Technologie-Steckbrief: Speicherung mit Ammoniak

Die Speicherung von Ammoniak ist aufwändiger als die synthetischer Kohlenwasserstoffe oder LOHCs und ist entweder mit hoher Wasserstoffdichte bei -33 °C oder mit geringer Wasserstoffdichte bei mäßigem Überdruck etabliert. Anders als bei den Kohlenwasserstoffen dominiert nicht nur die Reaktionswärme, sondern auch der sehr hohe Druck (300 bar) für die Synthese den Energiebedarf und die Round-Trip-Efficiency. Ammoniak kann ebenfalls direkt z.B. in Motoren für Schiffsantriebe oder in SOFC-Brennstoffzellen genutzt werden.

Technology Readiness Level (1-9)
(für die komplette Prozesskette)

●●●●●○○○

Marktrelevanz:
hoch

Entwicklungspotential:
Sehr hoch

Energiedichte (flüssig, -33 °C):
 $3,5\text{ MWh}_{\text{H}_2}/\text{m}^3$

Entwicklungsstand

Aufgrund der großen Bedeutung von Ammoniak als Basischemikalie und in Folge der hohen weltweiten Produktionsmengen sind auch Speichersysteme für Ammoniak weltweit etabliert.

Funktionsweise

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, kann Ammoniak verflüssigt bei -33 °C oder bei Umgebungstemperatur bei 16-18 bar dauerhaft gelagert werden [111]. Aufgrund der Korrosivität und Toxizität ist die Handhabung deutlich aufwändiger als bei Methan oder Methanol. So muss z.B. der Boil-off bei der kryogenen Lagerung bei -33 °C aufwändig eingefangen und rückverflüssigt werden. Aufgrund des hohen Druckes bei der Synthese kann die Reaktionsenthalpie nur noch

eine untergeordnete Rolle für die Verluste der Synthese spielen.

Der Energieverbrauch realer Prozesse wird einschließlich Synthesegaserzeugung aus Erdgas mit $7,6\text{ kWh}$ pro kg_{NH_3} angegeben [80]. Bei einem Kaltgaswirkungsgrad des Steam Reformers von 80 % beträgt der Energieaufwand für die Synthese also etwa $6,1\text{ kWh/kg}$. Davon bleiben nur $5,2\text{ kWh/kg}$ als Heizwert des Ammoniaks enthalten. Von den Prozessverlusten in Höhe von $1,5\text{ kWh/kg}$ entfällt also nur etwa die Hälfte auf die bei der Reaktion freigesetzte Wärme von $0,75\text{ kWh/kg}_{\text{NH}_3}$. Anders als bei den meisten anderen Synthesen dominiert nicht nur die Reaktionswärme, sondern auch der sehr hohe Druck (300 bar) für die Synthese den Energiebedarf und die Round-Trip-Efficiency der Prozesskette.

Tabelle 5: Volumetrische Speicherdichte und Reaktionsenthalpie der Hydrierung von Stickstoff zu Ammoniak

| Wasserstoffspeicher | Wasserstoffdichte | Energiedichte ⁸³ | Reaktionsenthalpie ⁸⁴ | Speicherung bei Umgebungsbedingungen | |
|---------------------|-------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| | | | | | |
| | $\text{kg}_{\text{H}_2}/\text{m}^3$ | MWh/m^3 | $\text{kJ}/\text{mol}_{\text{H}_2}$ | | |
| Ammoniak, flüssig | 64,5 | 3,6 | -30,6 | flüssig | -33 °C |
| Ammoniak, 18bar | 2,1 | 0,06 | -30,6 | gasförmig | komprimiert |

⁸³ nur Wasserstoffinhalt, bezogen auf den unteren Heizwert

⁸⁴ jeweils umgerechnet auf 1 mol H_2 als Edukt der Synthese mit DBT bzw. Toluol als Träger

Technische Risiken

Die technischen Risiken für die Speicherung von Ammoniak entsprechen den technischen Risiken für den Transport und resultieren vor allem aus der Toxizität und Korrosivität von Ammoniak. Aufgrund des fortgeschrittenen Entwicklungsstandes sind die technischen Risiken gering.

Wirtschaftliche Risiken

Aufgrund der riesigen Produktionsmengen sind die Ammoniakpreise (200-300 US\$/t_{NH3}) weltweit stabil und gering. Entsprechend gering sind die Kosten für die Bereitstellung von Wasserstoff mit

Ammoniak (nach [109] 1,4–1,7 \$/kg_{H2}). Durch den Umstieg von fossilem Wasserstoff auf erneuerbaren Wasserstoff werden die Preise deutlich steigen. Insbesondere, wenn auch die anderen Märkte für Ammoniak (80 % Dünger, 20 % Sprengstoffe und Chemikalien, [119]) die Nutzung von „grünem“ Ammoniak begünstigen oder vorschreiben, wird der Weltmarktpreis entsprechend steigen.

Marktsituation

Die Marktsituation für die Speicherung von „grünem“ Ammoniak entspricht der Marktsituation für dessen Transport (siehe Kapitel 3.2).



Abb. 53: Yaras „renewable hydrogen to ammonia“-Anlage für die Produktion CO₂-neutraler, „grüner“ Düngemittel, Pilbara, West-Australien (Foto: Yara)

Technologie-Steckbrief: Speicherung mit Metall-Hydriden

Metallhydrid-Speicher zeichnen sich durch hohe gravimetrische Speicherdichten aus und sind für erste Anwendungen bereits kommerziell verfügbar. Sie werden vielfach für den Transportsektor favorisiert und sind durch Druckwechsel einfach zu be- und entladen. Die bei der Beladung freigesetzte Wärme muss bei der Entladung wieder zugeführt werden. Einige Stoffsysteme können durch Wasserzugabe (Hydratisierung) entladen werden.

Technology Readiness Level (1-9)
(für die komplette Prozesskette)



Marktrelevanz:
hoch

Entwicklungspotential:
Sehr hoch

Energiedichte
2,4 bis 4,9 MWh_{H₂}/m³

Entwicklungsstand

Eine Vielzahl von Metallen und Metallhydriden ist in der Lage im Metallgitter Wasserstoff-Atome zu „lösen“. Die dabei gebildeten Metallhydride wurden in den letzten Jahren vor allem für die Speicherung von Wasserstoff für den Mobilitätssektor diskutiert. Das Amerikanische DOE publiziert seit einigen Jahren „Technical Targets for Transportation Applications“ für

Wasserstoffspeicher, in denen vor allem hohe gravimetrische Speicherdichten gefordert werden (siehe **Abbildung 54**). Entsprechend wurden vor allem Stoffsysteme mit Leichtmetallen (z.B. Mg, Ti) bzw. Alkali- und Erdalkalimetallen (z.B. Li, Na) untersucht [128], wobei Systeme gefunden wurden, deren Speicherdichten die Ziele des DOE (6,5 Gew.-%) deutlich übersteigen (z.B. Mg(BH₄)₂ mit 14,9 Gew.-%) [129].

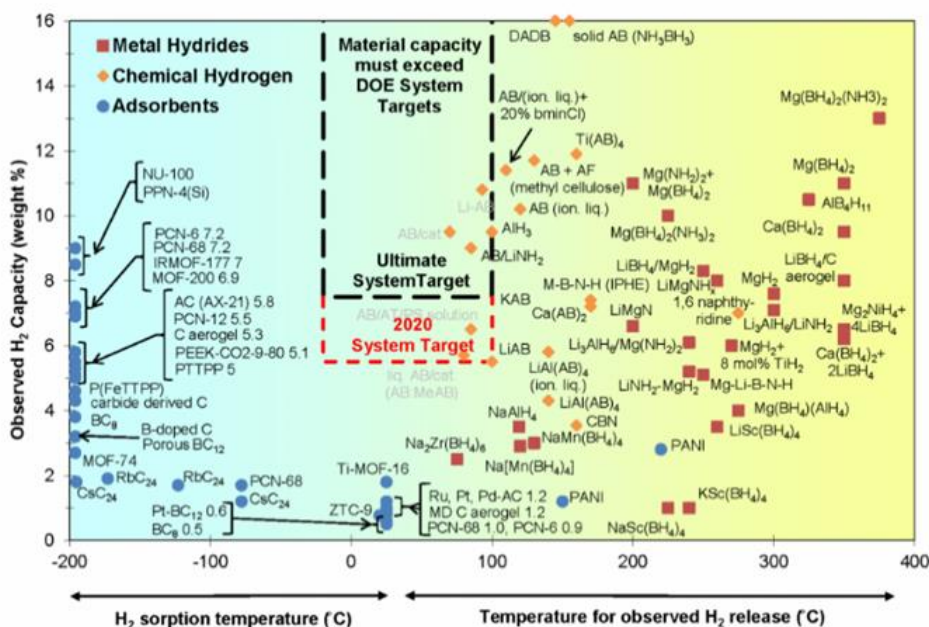


Abb. 54: Zielvorgaben des US-amerikanischen Department of Energy (DOE) für die gravimetrische Speicherdichte fester Wasserstoffspeicher⁸⁵

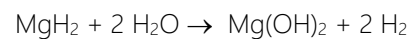
⁸⁵ <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/materials-based-hydrogen-storage>

Wesentlich für die Speicherung ist neben der Speicherdichte die Kinetik für die Beladung und Entladung. Um diese z.B. bei der Betankung von Fahrzeugen auf wenige Minuten zu reduzieren, wurden zuletzt vor allem nanostrukturierte Materialien untersucht. Die für stationäre Anwendungen der Energiewirtschaft relevantere volumetrische Speicherdichte liegt ähnlich hoch wie bei flüssigen Treibstoffen bei 2,4- 4,9 kWh_{H₂}/m³ bzw. 72-147 kg_{H₂}/m² [130]. Metallhydridspeicher werden derzeit von einigen Start-ups angeboten und z.B. in Japan mit vollständigen Brennstoffzellensystemen demonstriert [131].

Funktionsweise

Die Beladung der Hydride erfolgt durch die Chemisorption von Wasserstoff unter erhöhten Drücken. Ist der Gleichgewichtsdruck des Stoffsystems erreicht, diffundiert der Wasserstoff in das Metallgitter. Es stellt sich ein Druckplateau ein, bis alle Zwischengitterstellen besetzt sind. Dabei muss die freiwerdende Absorptionenthalpie

abgeführt werden. Die Entladung erfolgt durch Druckabsenkung oder Temperaturerhöhung. Gleichzeitig muss das System beheizt werden, um die zuvor freigesetzte Absorptionwärme wieder zuzuführen. Das Van't Hoff Diagramm (**Abbildung 55**) zeigt die Gleichgewichtslinien einiger Hydride, mit denen jeder Absorptions- bzw. Desorptionstemperatur ein Gleichgewichtsdruck zugeordnet werden kann. Alternativ zur Druckvariation bzw. Beheizung kann der Wasserstoff in einigen System auch durch Wasserzugabe („Hydratisierung“) freigesetzt werden [132], z.B.



Die Hydratisierung vereinfacht die Wasserstofffreisetzung erheblich. Eine Befeuchtung der Hydride reicht aus, um die Wasserstofffreisetzung zu initiieren. Dies ist bei mobilen und dezentralen Systemen besonders attraktiv

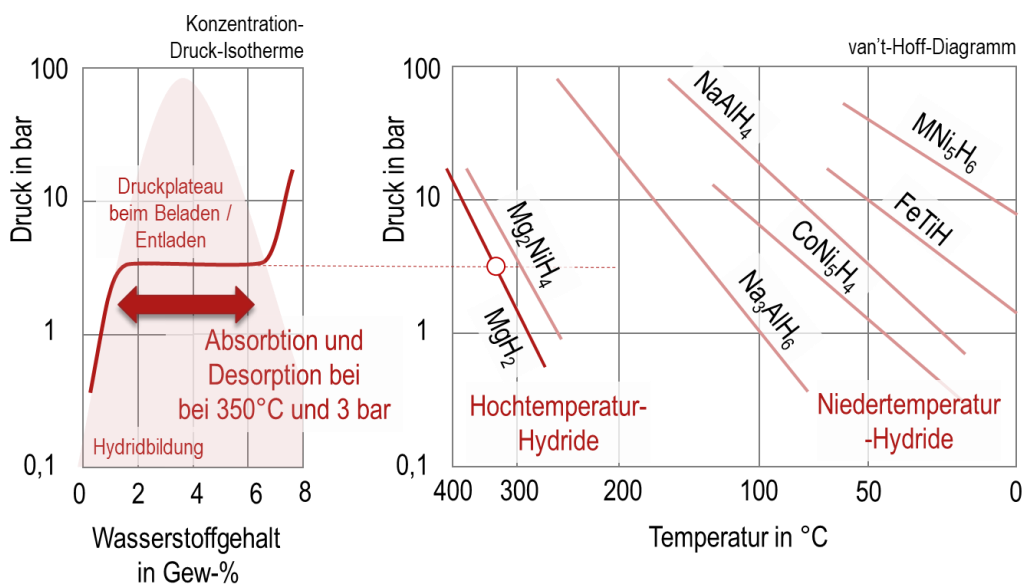


Abb. 55: Beispielhafte Druck-Konzentrations-Isotherme (links) und Gleichgewichtsdruck und -temperaturen (rechts) verschiedener Metallhydride (nach [132] und [128])

Technische Risiken

Hydridspeicher sind vergleichsweise sicher. Sie speichern Wasserstoff mit hohen Dichten schon bei moderaten Drücken. Im Falle einer Leckage und eines Druckabfalls kühlt sich das System ohne Beheizung ab und die ohnehin sehr langsame Freisetzung kommt bei Umgebungsdruck zum Erliegen, auch wenn der Wasserstoff nur teilweise freigesetzt wurde. Problematisch ist die hohe Lade- und Entladedauer, die je nach Stoffsystem und Materialstruktur auch Stunden dauern kann. Die Materialsysteme werden daher sehr fein aufgemahlen [128]. Bei nanostrukturierten Materialpartikeln ist die Wärmefreisetzung teils sehr schnell und kann bei unzureichender Kühlung zum Versintern des Materials führen. Viele Alkali- (Li, Na, K) und sonstige Metalle (Mg, Fe) sind als nicht oxidiertes Reinstoff und insbesondere als Nanopartikel brennbar und feuergefährlich oder können sogar explosive Peroxide bilden (z.B. K, Rb, Cs). Bei einigen Stoffsystemen (z.B. Ni) kann die Handhabung aufgrund ihrer Toxizität erschwert sein.

Wirtschaftliche Risiken

Die meisten diskutierten Materialien sind günstig, in großen Mengen verfügbar und die Wasserstoffspeicherung konkurriert in der Regel nicht mit anderen Anwendungen. Bei ausreichenden Produktionskapazitäten sind somit keine Preisrisiken zu erwarten.

Marktsituation

Derzeit wird ein Komplettsystem mit Elektrolyseur, Metallhydridspeicher und Brennstoffzellen in Japan demonstriert [131]. Die Metallhydridspeicher des „Hydro Q-BiC“ Konzepts der Shimizu Corporation arbeitet mit einer TiFe-Legierung, bei Umgebungstemperatur und atmosphärischem Druck. Daneben bieten einige Startups neuentwickelte Systeme für unterschiedlichste Anwendungen an. Das deutsche Startup Zoz Group (www.zoz.de) offeriert z.B. kleine Metallhydridspeicher für E-Scooter mit Brennstoffzellen⁸⁶. Auch der „H2Tank2Go®“ arbeitet bei Raumtemperatur mit dem Magnesium-Stickstoff basierten Hydridsystem „Hydrolium®“, das am Helmholtz Zentrum Geesthacht entwickelt wurde. Denselben Markt adressiert die am Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM in Dresden entwickelte PowerPaste⁸⁷. Das System zeichnet sich dadurch aus, dass der Wasserstoff aus Magnesiumhydrid (MgH₂) nicht durch einen Wärmeeintrag, sondern durch die Zugabe von Wasser (Hydrolyse) freigesetzt wird.⁸⁸ Das Schweizer Spinn-off der Technischen Hochschule EPFL in Lausanne – die Fa. GRZ Technologies⁸⁹ – vermarktet ein auf Zirkon und Mangan basierendes Hydrid (ZrMn1.5). Das Hydrid arbeitet bei „unter 10 bar“ und soll in einem „kühlschrankgroßen Gerät“ vor allem in Haushalten zum Einsatz kommen.

⁸⁶ http://gmbh.zoz.de/?page_id=224

⁸⁷ <https://www.fraunhofer.de/content/dam/zv/en/press-media/2021/february-2021/ifam-hydrogen-powered-drives-for-e-scooters.pdf>

⁸⁸

https://www.ifam.fraunhofer.de/content/dam/ifam/de/documents/dd/Infobl%C3%A4tter/POWERPASTE_energy_storage_solution_fraunhofer_ifam_dresden.pdf

⁸⁹ <https://grz-technologies.com/>

4.3. Technologie-Radar

Technologie-Radar: Speicherung von Wasserstoff mit Ameisensäure

Aufgrund der vergleichsweise hohen Speicherdichte (53 kg/m³ bzw. 4,4 Gew.-%) und einfachen Freisetzung von Wasserstoff wird auch Ameisensäure vielfach als Wasserstoffträger diskutiert. Ameisensäure lässt sich katalytisch einfach in CO₂ und H₂ spalten. Allerdings muss Ameisensäure zunächst aufwändig, meist aus Methanol, synthetisiert werden. Der an der FAU entwickelte OxFA-Prozess erzeugt Ameisensäure aus biogenen Reststoffen.

Technology Readiness Level (1-9)
(für die komplette Prozesskette)

●●●○○○○○

Vorteil:

- Hohe Speicherdichte

Nachteile:

- Hohe Verluste bei der Herstellung

Entwicklungsstand

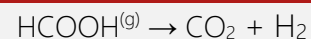
In der Literatur wird intensiv auch Ameisensäure als Wasserstoffträger mit vergleichsweise hoher Speicherdichte (53 kg/m³ bzw. 4,4 Gew.-%) diskutiert [133]. Ameisensäure ist als Basischemikalie in großen Mengen verfügbar und lässt sich katalytisch schon bei Raumtemperatur in CO₂ und H₂ spalten [134], [135]. Reine Ameisensäure ist brennbar und kann auch unmittelbar in Brennstoffzellen (Direct formic acid fuel cells, DFAFC) eingesetzt werden [136].

Allerdings muss Ameisensäure zunächst aufwändig synthetisiert werden. Die Synthese setzt eine vorherige Methanolsynthese oder die Bildung von Natriumformiat voraus. Der an der FAU in den letzten Jahren intensiv diskutierte OxFA-Prozess [137], [138] bildet Ameisensäure in wässriger Lösung aus biogenen Reststoffen. Ein Spin-off des Lehrstuhls für Chemische Reaktionstechnik der FAU, die OxFA GmbH⁹⁰ in Scheßlitz zielt auf die Vermarktung von Ameisensäure als Basischemikalie.

Funktionsweise

Die katalytische Zersetzung von Ameisensäure, beispielsweise an Ag/Pd-Katalysatoren ist leicht exotherm. Es muss also keine Wärme für die Freisetzung des Wasserstoffs bereitgestellt werden. Neben Wasserstoff entsteht Kohlendioxid.

H₂ aus Ameisensäure



$$\Delta H_R = -15,0 \text{ kJ/mol}$$

Beim Oxfa-Prozess wird Biomasse mit Säuren selektiv zu Ameisensäure oxidiert. Allerdings wurden dabei bislang überwiegend Modellsubstanzen eingesetzt [138] und es entstehen dabei auch andere Säuren wie Essigsäure und Bernsteinsäure. Bei der selektiven Oxidation geht bereits ein signifikanter Anteil der in der Biomasse enthaltenen Energie verloren.

⁹⁰ <https://www.oxfa.eu/en/>

Technologie-Radar: Speicherung von Wasserstoff mit Aminboranen

Aufgrund der geringen Atomgewichte von Bor und Stickstoff bieten Aminborane außergewöhnlich hohe gravimetrische Wasserstoffdichten (bis 19,5 Gew.-%), die sich allerdings durch die Lösungsmittel (z.B. auf ca. 6,5 Gew.-%) verringern. Durch „Immobilisieren“, beispielsweise in Kombination mit Metalhydriden können dennoch sehr hohe Speicherdichten erreicht werden, die eine Wasserstofffreisetzung auch bei geringen Temperaturen erlauben. Die Literatur beschreibt bislang nur grundlagenorientierte Arbeiten.

Technology Readiness Level (1-9)
(für die komplette Prozesskette)

●○○○○○○○○○

Vorteil:

- Sehr hohe gravimetrische Speicherdichten
- Einfache Freisetzung von Wasserstoff

Nachteile:

- Überwiegend noch in der Grundlagenforschung

Entwicklungsstand

Aminborane werden als weitere Stoffklasse für Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs) mit einer besonders hohen Speicherdichte (mit bis zu 6,5 Gew.-% Wasserstoff) diskutiert [139], [140]. Sie werden auch mit Hydriden, MOFs und Graphenen kombiniert, um bei sehr niedrigen Temperaturen Wasserstoff freizusetzen. Insbesondere die Kombination von Aminboranen mit Metallhydriden ermöglicht besonders hohe Speicherdichten, z.B. bis 14,8 Gew.-% mit Lithium-Hydriden [141].

Dehydrierung von Aminboran



Neben einfachem Aminboran bieten sich auch zyklische Stickstoff-Bor-Verbindungen (**Abbildung 56**) an. Zuletzt wurde auch Hydrazin-Boran ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) vorgeschlagen. Hydrazinboran hat mit 15,4 Gew.-% eine ähnlich hohe gravimetrische Speicherdichte wie einfaches Aminboran [142].

Funktionsweise

Da sowohl Stickstoff, als auch Bor, sehr leichte Elemente sind (Atomgewicht, 14 bzw. 10,8 kg/kmol) weist Aminboran NH_3BH_3 mit 19,5 Gew.-% einen außergewöhnlich hohen gravimetrischen Wasserstoffgehalt auf. Allerdings liegen Aminborane normalerweise in wässriger Lösung vor oder werden in Methanol gelöst. Aus diesem Grund fokussieren zahlreiche Arbeiten darauf, Aminborane z.B. an leichteren Methalhydriden (z.B. LiH) oder Silikaten zu „immobilisieren“ [141]. Die Zersetzung und Wasserstofffreisetzung erfolgt katalytisch bei sehr niedrigen Temperaturen bis 40 °C.

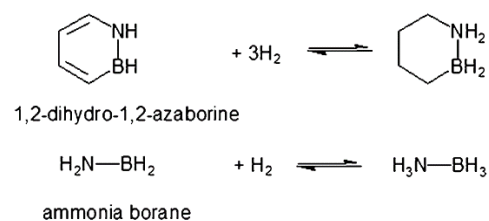


Abb. 56: Beispielhaft für die Hydrierung bzw. Dehydrierung von Aminboranen ([140])

Technologie-Radar: Speicherung mit Adsorbentien (Zeolithe, Kohlenstoff, Nanotubes, MOFs)

Die Materialwissenschaften beschäftigen sich mit einer sehr hohen Anzahl unterschiedlichster Materialien zur Speicherung von Wasserstoff durch Physisorption. Mit Kohlenstoffen, Metall Organic Frameworks (MOFs) und Polymeren werden mikroporöse Strukturen hergestellt, die sich auch für die Speicherung von Wasserstoff eignen. Allerdings werden hohe Speicherdichten meist nur bei extrem niedrigen Temperaturen (-196 °C) nachgewiesen

Technology Readiness Level (1-9)
(für die komplette Prozesskette)

●○○○○○○○○○

Vorteil:

- Teils relativ hohe gravimetrische Speicherdichten

Nachteile:

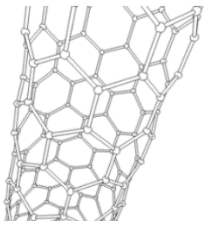
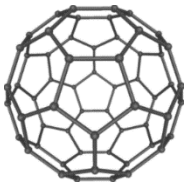
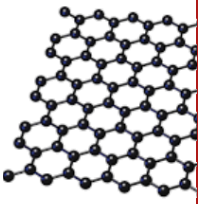
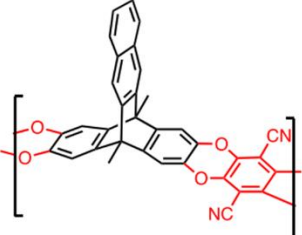
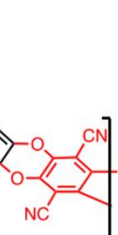
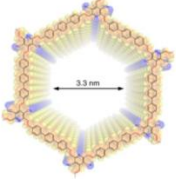
- Physisorption erfordert entweder sehr hohe oder sehr niedrige Drücke

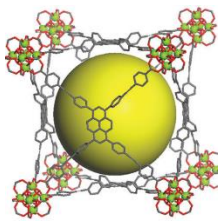
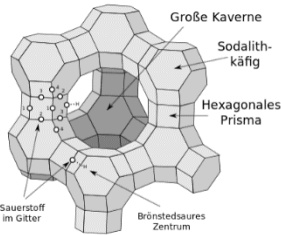
Entwicklungsstand

Die Materialwissenschaften kennen heute eine Vielzahl an Materialien, die eine vergleichsweise hohe Menge an Wasserstoff physikalisch binden.

Meist handelt es sich dabei um poröse Strukturen oder Gitterstrukturen. Für die Physisorption werden Kohlenstoffe (Nanotubes, Fullerene, Graphene), Polymere aber auch konventionelle Zeolithe vorgeschlagen (Tabelle 6) [141].

Tabelle 6: Mikroporöse Speichermaterialien für die Physisorption von Wasserstoff (nach [141])

| Kohlenstoff-Materialien | | | Vorteile | Nachteile |
|---|---|---|--|--|
|  |  |  | <ul style="list-style-type: none"> • Nanostrukturierter Kohlenstoff erlaubt extrem kleine Poren < 1 nm | <ul style="list-style-type: none"> • Geringe Speicherdichte bei Umgebungstemperatur |
| Nanotubes | Fullerene | Graphene | | |
| Organische Polymere | | | | |
|  |  |  | <ul style="list-style-type: none"> • Porosität kann nahezu beliebig eingestellt werden | <ul style="list-style-type: none"> • Geringe Speicherdichte bei Umgebungstemperatur |
| Polymers of intrinsic microporosity (PIMs) [143] | hyper-cross-linked polymers (HCPs) | covalent organic frameworks (COFs) [144] | | |

| Metal–Organic Frameworks (MOFs) | Vorteile | Nachteile |
|---|--|--|
|  | <ul style="list-style-type: none"> • Hohe spezifische Oberflächen | <ul style="list-style-type: none"> • Hohe Speicherdichten nur bei niedrigen Temperaturen (bis 16 % @70 bar und -196 °C) |
| Zeolithe | Vorteile | Nachteile |
|  | <ul style="list-style-type: none"> • Weit verbreitete, kostengünstige Verbindungen • Auch bei Umgebungstemperaturen bis 1,6 Gew.-% | <ul style="list-style-type: none"> • erfordert sehr hohe Drücke (z.B. 100 bar @25 °C) |
| Clathrate Hydrate | | |
| Eisstrukturen, die bei extremen Drücken (15.000 bar) stabile Hydrate bilden | | |

Die Literatur berichtet überwiegend über Grundlagenuntersuchungen mit dem Ziel, Materialien mit möglichst hohen Porositäten zu synthetisieren. Dazu werden MOFs z.B. metallische Strukturen in organische Lösungsmittel eingebettet, die nach dem Ausdampfen mikroporöse Strukturen bilden.

Durch die Variation an Materialien, und Synthesen entsteht eine nahezu unüberschaubare Anzahl möglicher Stoffsysteme. So berichten Gomez-Gualdrón et al. [145] von mehr als 13.500 Topographien für sogenannte Metall Organic Frameworks (MOFs). Während herkömmliche Zeolithe bereits weit verfügbar sind, finden die meisten Materialentwicklungen überwiegend in grundlagenorientierten Projekten statt.

Funktionsweise

Bei der Physisorption sind Bindungsenergien deutlich geringer als bei der chemischen Bindung in (Metall-) Hydriden oder flüssigen Wasserstoffverbindungen. Die geringen Bindungsenergien verursachen eine nur geringe Wärmetönung bei der Wasserstoffeinlagerung und entsprechend gering ist die notwendige Wärmezufuhr für die Freisetzung des adsorbierten Wasserstoffs. Allerdings nimmt die Löslichkeit von Wasserstoff in diesen Strukturen bei Raumtemperatur meist stark ab. Grundlagenuntersuchungen werden in der Regel bei -196 °C (mit flüssigem Stickstoff) durchgeführt. Einspeicherung und Ausspeicherung erfolgt durch eine Druckwechseladsorption.

5. Technologien zur Rückverstromung von Wasserstoff

KURZFASSUNG:

Die naheliegende Lösung zur Rückverstromung von Wasserstoff sind Brennstoffzellen. Brennstoffzellenheizgeräte für Erdgas sind heute bereits kommerziell erhältlich, wären also kurzfristig für den Wasserstoffbetrieb verfügbar. Besonders interessant sind Brennstoffzellen, die direkt mit Wasserstoffträgern betrieben werden können (Direkt-LOHC-Brennstoffzelle, Direkt-Methanol-Brennstoffzelle) und bestehende Ölheizungen ersetzen könnten, sobald ausreichend hohe Standzeiten erreicht werden. Im Kraftwerksbereich ist die Nutzung von Wasserstoff vor allem für die Bereitstellung von Regel- und Spitzenleistungen in bestehenden Kraftwerken attraktiv und bei Zumischung zum Erdgas kurzfristig umsetzbar. Während Gasmotoren für 100 % Wasserstoff bereits angeboten werden, müssen Gasturbinen neu entwickelt werden. Brennersysteme für die Flexibilisierung bestehender Dampfkraftwerke mittels Schnelldampferzeugung/ H_2 - O_2 -Verbrennung werden derzeit nicht angeboten.

Für die Rückverstromung von Wasserstoff bieten sich zunächst dieselben Prozesse an, wie für die Verstromung von Erdgas. Konventionell Wärmekraftprozesse sind wie bei der Verstromung von Erdgas durch den Carnot-Wirkungsgrad limitiert. Die direkte thermochemische Umwandlung des Wasserstoffs in Brennstoffzellen ist dagegen nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad limitiert. Aus diesem Grund bietet sich für die Verstromung des Wasserstoffs vor allem die Brennstoffzelle an.

Allerdings sind die exergetischen Verluste bei der Verbrennung von Wasserstoff höher als bei der Verbrennung von Methan. Die „Verdichtung“, d.h. die Volumenreduktion bei der Verbrennung,

reduziert die Exergie bzw. die „Arbeitsfähigkeit“ des gebildeten Abgases. Dieser Effekt reduziert zwar auch die Wirkungsgrade von Verbrennungsmotoren und Gasturbinen, wirkt sich aber vor allem auf den „thermodynamischen“ Wirkungsgrad von Hochtemperaturbrennstoffzellen aus [10]. Deshalb erzielen SOFC-Brennstoffzellen mit Wasserstoff deutlich geringere Wirkungsgrade als mit Erdgas (mit interner Reformierung).

Neben den Wirkungsgraden mindert sich aufgrund der geringeren volumetrischen Energiedichte des Wasserstoffs gegenüber Erdgas bei Gasmotoren und Gasturbinen in der Regel auch die Leistung eines Aggregats.

5.1. Gasturbinen

| Technologie-Steckbrief: Wasserstoff in Gasturbinen | |
|--|--|
| Obwohl Gasturbinen weit verbreitet und etabliert sind, ist das Angebot an Gasturbinen für den Betrieb mit Wasserstoff noch sehr eingeschränkt. Grund ist vor allem die hohe laminare Flammgeschwindigkeit bei der Verbrennung von Wasserstoff, die die Nutzung etablierter Vormischbrenner sicherheitstechnisch problematisch macht. Geringe Wasserstoffmengen (z.B. 10 %) sind mit kommerziellen Gasturbinenbrennkammern oft schon heute möglich. Für Synthesegase mit erhöhten Wasserstoffgehalten gibt es Sonderbauformen mit großen „nebenstehenden“ Brennkammern. Gasturbinen für die Nutzung von reinem Wasserstoff sind derzeit in der Entwicklung bzw. in der Demonstration. | Technology Readiness Level (1-9) ●●●●●●○○ |
| | Marktrelevanz: hoch |
| | Entwicklungspotential: Sehr hoch |
| | Wirkungsgrad (kWh _{el} /KWh _{H₂}) 30-40 % |
| | spez. Anlagenkosten: k.A. |

Entwicklungsstand

Bislang kam Wasserstoff in Gasturbinen nur in Mischungen (z.B. mit Synthesegasen und Schwachgasen) zum Einsatz. Die Verbrennung wasserstoffhaltiger Synthesegase ist ausgereift und etabliert. Allerdings kommen dafür Gasturbinen mit Diffusionsbrennern anstelle von Vormischbrennern mit nebenstehenden Brennkammern zum Einsatz (**Abbildung 57**). Die durch die sehr viel größeren Brennkammern für die Diffusionsbrenner begrenzten Drücke und Temperaturen erlauben nur geringere Gasturbinen-Wirkungsgrade um oder unter 30 %. Der Betrieb von Gasturbinen mit bis zu 100 % Wasserstoff wird in Japan bereits demonstriert.

Funktionsweise

Durch die Zumischung von Wasserstoff verändern sich vor allem

- der volumetrische Heizwert,
- die adiabate Verbrennungstemperatur, und
- die laminare Flammgeschwindigkeit.

Durch den geringen volumetrischen Heizwert des Wasserstoffs erhöht sich der benötigte Brenngas-Gasvolumenstrom. Zuleitungen, Ventile und

Brennergeometrien müssen entsprechend angepasst werden. Höhere adiabate Verbrennungstemperaturen und der daraus resultierende Betrieb bei höheren Luftzahlen führen vor allem zu einer erhöhten NO_x-Bildung. Beim Betrieb mit reinem Wasserstoff wird daher vorgeschlagen, den Wasserstoff mit Stickstoff oder Wasserdampf zu verdünnen. [146] Die hohe laminare Flammgeschwindigkeit bei der Verbrennung von Wasserstoff macht den Einsatz von Vormischbrennern problematisch [146]. Deshalb müssen entweder große nebenstehende Brennkammern eingesetzt, oder neue Brenner entwickelt werden [147].

Technische Risiken

Für den Betrieb der Gasturbine erhöht sich durch die Zumischung des Wasserstoffs und die daraus resultierende höhere laminare Flammgeschwindigkeit vor allem das Risiko von Flashbacks (Flammenrückschlägen) in Vormischbrennern. Dieser Effekt limitiert heute die Zumischung für die meisten kommerziell angebotenen Gasturbinen. Problematisch ist auch das Risiko höherer NO_x-Emissionen [148].

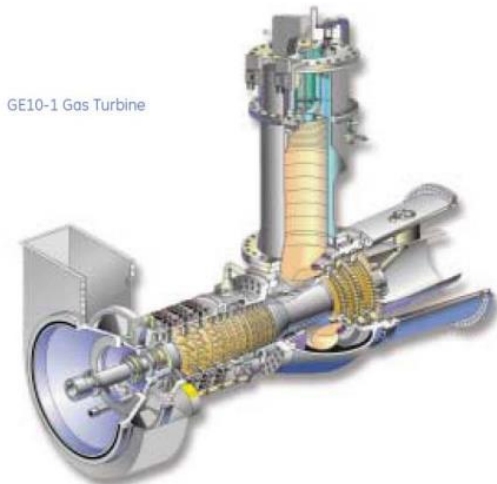


Abb. 57: GE Gasturbine GE-10 mit „nebenstehender“ Brennkammer für die Verbrennung wasserstoffhaltiger Synthesegase⁹¹.

Die Zumischung geringer Mengen an Wasserstoff kann NO_x-Emissionen bei der Verbrennung von Erdgas dagegen verringern [149]. Zudem entsteht bei der Verbrennung von Wasserstoff ein etwas geringerer Abgasvolumenstrom, dadurch verringert sich beim Betrieb mit Wasserstoff der Wirkungsgrad geringfügig gegenüber dem Betrieb mit Erdgas [146]. Problematischer ist möglicherweise die Zunahme von Brennkammerschwingungen insbesondere beim Betrieb mit sehr hohen Wasserstoffgehalten [150], [151]. Gasturbinen für die Verbrennung von 100 % Wasserstoff erfordern neue Entwicklungen, die mit neuen Entwicklungsrisiken einhergehen.

Wirtschaftliche Risiken

Wirtschaftliche Risiken ergeben sich beim Einsatz existierender Gasturbinen in erster Linie durch technische Risiken und eine daraus resultierende

verminderte Verfügbarkeit. Gasturbinen würden auch mit Wasserstoff in der Regel in Spitzenlast und für Reserveleistung eingesetzt werden. Der hohe Bedarf an Reserveleistung könnte auch im zukünftigen Energiesystem aufgrund des steigenden Anteils erneuerbarer Energien den wirtschaftlichen Einsatz von Gasturbinen begünstigen. In diesen Marktsegmenten ist künftig aufgrund der sich abzeichnenden Verknappung der Erzeugungsleistung eher mit steigenden Erlösen zu rechnen. Für den Betrieb mit Wasserstoffmischungen besteht allerdings das Risiko steigender Erdgas- und vor allem CO₂-Preise, die die Einsatzzeiten von Gasturbinenkraftwerken verringern könnten. Aufgrund des Kohle- und Kernenergieausstiegs erschien dieses Risiko in den nächsten Jahren allerdings eher gering.

Marktsituation

Derzeit arbeiten alle großen Gasturbinen-Hersteller an Gasturbinen für den Betrieb mit 100 % Wasserstoff und mit Wasserstoffmischungen. General Electric wirbt mit *“nearly 30 years of experience ... as hydrogen-fueled turbines using concentrations ranging from 5 % to 95 %”*⁹² Während GE auf Flugtriebwerken basierende Gasturbinen (‘‘Aeroderivative gas turbines’’) teilweise noch auf 5-15 % Wasserstoff limitiert sind, können große ‘‘Heavy duty’’-Gasturbinen bereits für Wasserstoffgehalte von 90-100 % angeboten⁹³. Kawasaki⁹⁴ betreibt im japanischen Kobe bereits eine 1,5 MW-Gasturbine mit 100 % Wasserstoff. Siemens⁹⁵ koordiniert derzeit ein großes EU-Projekt ‘‘Hyflexpower’’⁹⁶, in dem gemeinsam mit dem DLR⁹⁷ die SGT-400-Gasturbine mit einer Leistung von 12 MW mit bis zu 100 % Wasserstoff betrieben werden soll.

⁹¹ <https://www.manualsdir.com/manuals/106729/ge-gas-turbine.html?page=8>

⁹² <https://www.ge.com/power/gas/fuel-capability/hydrogen-fueled-gas-turbines>

⁹³ https://www.ge.com/content/dam/gepower/global/en_US/documents/fuel-flexibility/GEA33861%20Power%20to%20Gas%20-%20Hydrogen%20for%20Power%20Generation.pdf

⁹⁴ https://www.kawasaki-gasturbine.de/files/Entwicklungen_zur_Wasserstoff-Gasturbine.pdf

⁹⁵ <https://www.iwr.de/news/siemens-setzt-auf-wasserstoff-gasturbinen-eu-projekt-hyflexpower-gestartet-news36791>

⁹⁶ <https://cordis.europa.eu/project/id/884229>

⁹⁷ https://www.dlr.de/content/de/artikel/news/2020/02/2020_0529_hyflexpower_lasermesstechnik_fuer_gasturbine.html

5.2. Gasmotoren

| Technologie-Steckbrief: Wasserstoff in Gasmotoren | |
|---|--|
| Wasserstoff kann in Otto- und Dieselmotoren ähnlich wie flüssige Kraftstoffe verbrannt werden. Durch die unterschiedlichen Stoffeigenschaften ist dazu allerdings modifizierte oder speziell auf Wasserstoff angepasste Motorentechnik notwendig. Dies führt auch zu verschiedenen Vor- aber auch Nachteilen gegenüber herkömmlichen Motoren. Die Entwicklung entsprechender Motoren in der Automobilindustrie reicht viele Jahrzehnte zurück; Wasserstoffmotoren konnten sich jedoch nie gegen flüssige Kraftstoffe oder aber auch die Brennstoffzelle durchsetzen. In den letzten Jahren entstanden wieder einige Startups und die eigentlich bekannte Technik rückt vermehrt in den Fokus. | Technology Readiness Level (1-9) ●●●●●●●○ |
| | Marktrelevanz: hoch |
| | Entwicklungspotential: Sehr hoch |
| | el. Wirkungsgrad (kWh_{el}/kWh_{H_2}) 35-40 % |
| | spez. Anlagenkosten: k.A. |

Entwicklungsstand

Die Entwicklung von Wasserstoffverbrennungsmotoren ist fortgeschritten, technische Schwierigkeiten bekannt und überwunden. Wasserstoffmotoren werden nahezu ausschließlich für die Mobilität (PKW, LKW, Busse), nicht zur Stromgewinnung entwickelt. Es ist möglich, sowohl den Otto-, als auch den Dieselprozess mit Wasserstoff zu betreiben. Die ersten und meisten marktreifen Fahrzeuge wurden/werden allerdings als Ottomotor ausgeführt. Der Grund liegt in der einfacher zu kontrollierenden Fremdzündung [152].

Mit Wasserstoff betriebene Motoren können Wirkungsgrade von ca. 35 % und damit mehr als Benzin-Ottomotoren, aber weniger als Dieselmotoren erreichen [152], [153]. Nachteilig ist allerdings die im Vergleich geringere Leistung, was die Marktdurchdringung der meist in der Oberklasse angesiedelten Wasserstoffverbrennungs-PKW in der Vergangenheit erschwerte.

Funktionsweise

Die Funktionsweise von Wasserstoffverbrennungsmotoren ist identisch zu den mit flüssigem Treibstoff angetriebenen Otto- bzw. Dieselprozessen: Innerhalb der Zylinder wird ein zündfähiges Brennstoff-Luft-Gemisch gebildet und (selbst- oder fremd-) gezündet und treibt damit eine Welle an.

Die Lagerform des Wasserstoffs setzt die Grundlage für das Motordesign beziehungsweise die Gemischbildung: Oftmals erfolgt die Gemischbildung extern in Form einer Saugrohreinspritzung, es gibt allerdings auch Motoren mit Direkteinblasung und innerer Gemischbildung. Die Verwendung von Drucktanks begünstigt die externe Gemischbildung und erhöht den Motorwirkungsgrad, da der Kolben weniger Verdichtungsarbeit leisten muss (diese beträgt bei 200 bar circa 7,5 % des Heizwerts, bei 50 bar immer noch 5,5 %) [152]. Andererseits verringert sich dadurch auch das verfügbare Tankvolumen.

LOHC-Tanks mit 5 bar und 300 °C erfordern zunächst eine Kühlung des freigesetzten Wasserstoffs, gefolgt von der Verdichtung und

einer anschließenden erneuten Kühlung, was den Einsatz von LOHC zur motorischen Verbrennung erschwert.

Technische Risiken

Die unterschiedlichen Stoffeigenschaften des Wasserstoffs stellen jedoch spezifische Anforderungen an die Motorentechnik und erfordern demnach besonderes Augenmerk; eine direkte Nutzung bestehender Motoren im Wasserstoffbetrieb ist nicht möglich. Dadurch erfordert die Entwicklung oder Adaption bestehender Motoren den Austausch oder die Modifikation wesentlicher Motorbestandteile.

Besonderheiten des Wasserstoffs sind hier der geringe volumetrische Heizwert, weite Zündgrenzen, allerdings auch seine hohe Klopfestigkeit, die eine Selbstzündung im Dieselprozess erschwert. Hohe Flammgeschwindigkeiten bewirken zudem eine kurze Brenndauer, was einerseits für den Wirkungsgrad förderlich ist, allerdings auch die thermische Belastung und damit den Verschleiß erhöht.

Ebenso führt die schlechte Schmierwirkung des Wasserstoffs zusammen mit der Eigenschaft, Schmierfilme anzugreifen, zu einem technischen Risiko im Betrieb. Abhilfe schaffen eigens entwickelte Beschichtungen aus Keramik, diamantähnlichem Kohlenstoff oder spezielle Konstruktionen mit ungeschmierten Laufflächen.

Die hohe Klopfestigkeit und die breiten Zündgrenzen wiederum wirken sich vorteilhaft aus: Dadurch ist eine magere Verbrennung möglich, welche bei niedrigeren Temperaturen abläuft und somit zu geringen NO_x-Emissionen führt.

Wirtschaftliche Risiken

Wenn die technischen Risiken durch markt- und serienreife Motoren als beherrscht, beziehungsweise ausgeschlossen, gelten können, liegt das größte wirtschaftliche Risiko in der Verfügbarkeit alternativer Technologien. Wo reiner Wasserstoff zur Verfügung steht, bieten sich oftmals Brennstoffzellen als Alternative an. Die Entwicklung von Wasserstoffverbrennungsfahrzeugen konnte sich nicht am Markt behaupten bzw. wurde vorher von Herstellern gestoppt. Wasserstoffverbrennungsmotoren könnten aber zukünftig eine wirtschaftliche Nische im Bereich wasserstoffreicher Gasmischungen wie z.B. Synthesegas finden.

Marktsituation

Wasserstoffmotoren wurden bereits zur Serienreife entwickelt und am Markt angeboten. Namhafte Hersteller entwickelten Fahrzeuge wie den BMW Hydrogen 7 (2006, unverkäufliche Kleinserie⁹⁸) oder mehrere Generationen des Mazda MX-5 und 8 sowie Premacy mit Wasserstoffmotor oder als Hybride mit zusätzlichem Wasserstoffmotor (1993-2009)⁹⁹. Die Fahrzeuge waren mit Ottomotoren und Drucktanks ausgerüstet und waren kommerziell nur wenig erfolgreich. BMW stellte 2009 die Entwicklung von Wasserstoffmotoren ein, andere Hersteller (wie Toyota) setzen auf Brennstoffzellenantrieb.

Im Nutzfahrzeugsegment wurden in den 2000er Jahren zu Testzwecken mehrere Stadtbusse mit (Otto-) Wasserstoffmotoren von MAN ausgerüstet und waren beispielsweise in Erlangen, München und Berlin im Einsatz¹⁰⁰. MAN hat angekündigt, neben der Brennstoffzelle auch Wasserstoffverbrennungsmotoren für Busse als

⁹⁸ <https://www.heise.de/hintergrund/Vergaloppiert-Wasserstoff-Auto-BMW-Hydrogen-7-4987226.html>

⁹⁹ <https://simanaitissays.com/2012/10/09/hydrogen-i-c-part-2-mazda/>

¹⁰⁰ <https://www.pressebox.de/inaktiv/man-se/Vier-Busse-mit-Wasserstoff-Verbrennungsmotoren-von-MAN-im-regulaeren-Linieneinsatz-in-Berlin/boxid/81106>

„Brückentechnologie“ mit kurzer Marktverfügbarkeit ab 2023/24 zu vertreiben¹⁰¹.

Seit 2015 entwickelt das Münchner Start-up Keyou Wasserstoffmotorentechnik für Nutzfahrzeuge (**Abbildung 58**). Dabei werden keine eigenen Motoren entwickelt, sondern bestehende Technik umgerüstet. Keyou arbeitet dazu mit der Firma Deutz zusammen und adressiert Dieselmotoren. Die Motoren laufen derzeit auf dem Prüfstand, ein Praxistest in Bussen ist noch nicht erfolgt.

Außerhalb von Mobilitätsanwendungen arbeiten auch namhafte Hersteller aus der Energietechnikbranche an Wasserstoffmotoren. Wärtsilä (FI) und Innio Jennbacher (AT), Anbieter stationärer Verbrennungsmotoren, adaptieren beispielsweise ihre Technik auch hin zu einem immer höheren tolerierbaren Wasserstoffgehalt, ausgehend von Motoren für die Verbrennung von Synthesegas.

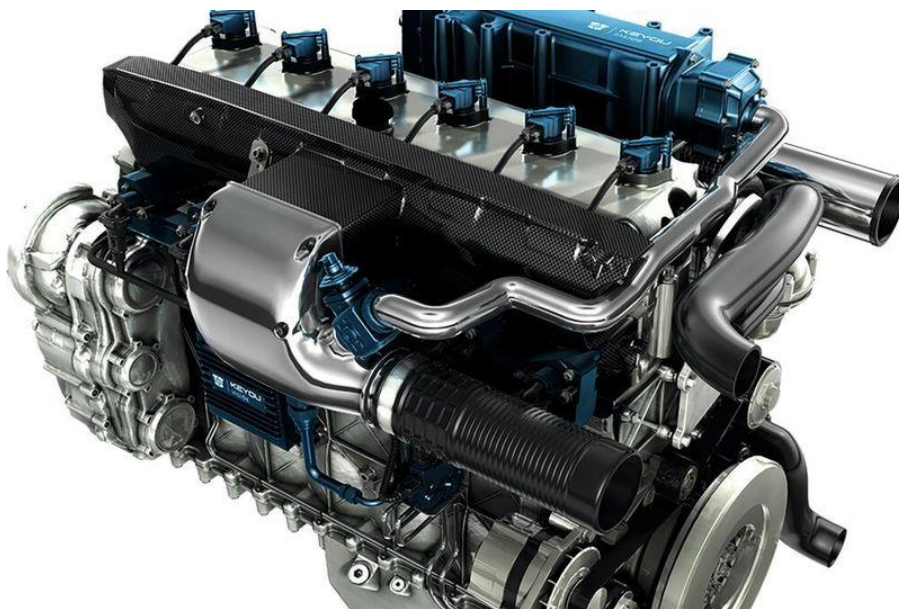


Abb. 58: Wasserstoffverbrennungsmotor der Firma Keyou (Foto: Keyou)

¹⁰¹ <https://www.automobil-industrie.vogel.de/wasserstoff-im-lkw-man-plant-praxistests-ab-2023-a-972891/>

5.3. Brennstoffzellen

Die Rückverstromung von Wasserstoff mithilfe der Brennstoffzellentechnologie basiert auf denselben elektrochemischen Prinzipien der Elektrolyse in inverser Nutzung. Derzeit unterscheidet man fünf verschiedene Brennstoffzelltypen zur Wasserstoffverstromung, wie in **Abbildung 59** dargestellt.

Im Hochtemperaturbereich (500-1000 °C) sind die Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) und die Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) die vielversprechenden Vertreter, die sich in fortgeschrittenem Erprobungsstadium befinden und auf den stationären Energieversorgungsbetrieb

ausgelegt werden. Hier steht eine hohe Lebensdauer der Zellstacks im Fokus (min. 40.000 h). Im Niedertemperaturbereich (10-120 °C) sind die Alkaline Fuel Cell (AFC) und Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC) etabliert. Für mobile Anwendungen steht besonders die PEMFC im Fokus. Eine sowohl volumen- als auch massenspezifisch hohe Leistungsdichte ist für den mobilen Sektor entscheidend (0,5-1 kg kW⁻¹). Im Mitteltemperaturbereich (120 - 250 °C) wird der Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) mittlerweile von hitzeresistenteren Auslegungen der AFC und PEMFC Konkurrenz gemacht.

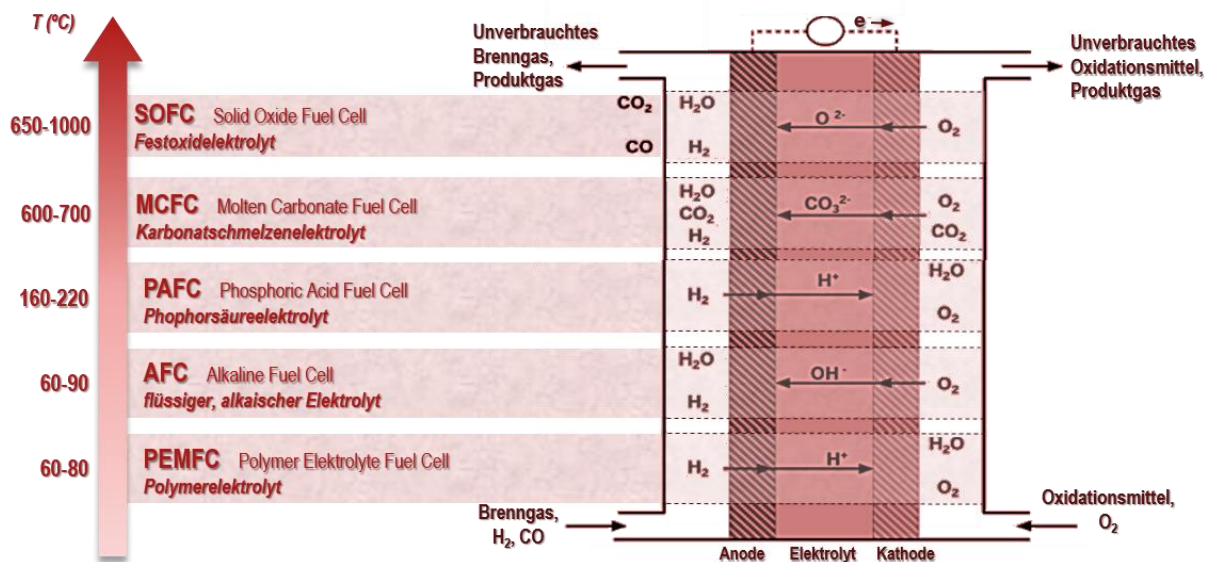


Abb. 59: Übersicht existierender Brennstoffzelltypologien.

Schon heute sind diverse Brennstoffzellmodelle wirtschaftlich einsetzbar. Zudem lassen hohe Investitionsaufkommen und Entwicklungsfortschritte mittelfristig signifikante Kostenreduktionen erwarten. Der Technologie wird ein hohes Potential in der Energiewende zugeordnet, da ein Betrieb mit geringen Schadstoffemissionen möglich ist. Gerade für die dezentrale Stromerzeugung und Kraft-Wärme-Kopplung steht die mögliche Flexibilität mit folgenden Vorteilen im Fokus:

- Verschiedene Ansätze für stationäre, mobile und portable Systeme existieren.

- Die übergreifende Stack-Bauweise ermöglicht flexible Leistungserweiterung durch den modularen Aufbau.
- Die Systemtechnik ermöglicht eine gute Regelbarkeit.
- Sowohl in Teil- als auch in Vollast können hohe Wirkungsgrade erzielt werden.
- Geringe Lärmemissionen werden verursacht.

Die Dynamik der Investitions- und Forschungsentwicklungen in diesem Feld prognostiziert die zeitnahe Zunahme der Stack-Lebensdauern, Pilotanlagen und kommerziellen Angebote, und die Abnahme der Investitionskosten.

Die PEM Brennstoffzellentechnologie ist ein führender Kandidat, um die alkalische Brennstoffzellentechnologie zu ersetzen. Kompakte Bauweisen ermöglichen den Einsatz für transportable BZ-Anwendungen, da spezifische Leistungsdichten von über 1000 mW cm^{-2} erreicht werden. Die Technologie ist mit Ausführungen bis zu 1 MW_{el} kommerziell verfügbar. Die Polymermembran ermöglicht den Betrieb bei niedrigen Temperaturen ($40\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$) und schnellen Lastwechseln. Intensive Forschungsbestrebungen werden für die Optimierung der Prozesssteuerung und Elektrodenmaterialien investiert, da die Edelmetallkatalysatoren empfindlich auf Verunreinigungen reagieren und die Membranflutung durch exakt abgestimmtes Temperaturmanagement vermieden werden muss.

Technology Readiness Level (1-9)

●●●●●●●○

Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

sehr hoch

spezifische Kosten:

200-600 €/kW_{el}

el. Wirkungsgrad:

50-70 % [46]

Entwicklungsstand

Der PEMFC wird ein großes Marktpotential vorhergesagt, vor allem im mobilen und dezentralen Anwendungsbereich. [154] Dies beruht zum einen auf den flexiblen Einsatzoptionen durch kurze Anlaufzeiten, schnelle Lastenwechsel und hohe Teilwirkungsgrade. Zum anderen ist die Technologie durch die kompakte Bauweise mit spezifischen Leistungsdichten zwischen $300\text{--}1000 \text{ mW cm}^{-2}$ herausragend (AFC, PAFC, SOFC, MCFC im Bereich $150\text{--}400 \text{ mW cm}^{-2}$). [155], [156]

DIE PEMFC-Technologie ist kommerziell erhältlich und am Eintritt zur Serienproduktion.

Die hohe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen (CO_2 , CO, H_2S , Halogene) und das diffizile Wassermanagement ergeben ein hohes Entwicklungspotential. Hier wird derzeit vor allem die Entwicklung von PEMFC Materialien zur Anwendung in höheren Temperaturbereichen („HT-PEMFC“ bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$) vorangetrieben. PEM Brennstoffzellen werden als Direkt Methanol

Brennstoffzelle (DMFC) bereits seit mehreren Jahren im Leistungsbereich von wenigen 100 W bis 20 kW verkauft¹⁰². Das Methanol wird an der Anode direkt reformiert. Aufgrund der verringerten Stacklebensdauer werden diese Brennstoffzellen in Anwendungen mit geringen Laufzeiten eingesetzt (z.B. Wohnmobile). Ein ähnlicher Ansatz wird derzeit am Helmholtz-Zentrum Erlangen-Nürnberg (HIERN) mit Direkt-LOHC-PEM-Brennstoffzellen verfolgt.

Funktionsweise

Die PEMFC operiert ausschließlich mit H_2 als Brennstoff. Als Oxidationsmittel genügt Luftsauerstoff (vgl. AFC mit reinem Sauerstoff). Namensgebend ist der Feststoffelektrolyt, bestehend aus einer dünnen, protonenleitenden Polymermembran. In der Standard-PEMFC besteht diese Membran aus Nafion™, deren Wassergehalt zur Ionenleitung streng reguliert werden muss. Bei Austrocknen der Membran nimmt der Transportwiderstand wegen der abnehmenden Ionenleitfähigkeit der Membran signifikant zu. Daraus resultiert die Notwendigkeit eines

¹⁰² <https://www.sfc.com/produkte/>

komplexen Temperaturmanagements und die Begrenzung auf unter 100 °C. [7], [18] Der Betrieb im Niedertemperaturbereich (normalerweise 80 °C) verlangt den Einsatz von edlen Katalysator-materialien mit hoher elektrochemischer Aktivität (Platin/-legierungen), welche wiederum die Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen bedingen. Die einzelnen Schichten (poröse Elektroden/Katalysator/Elektrolyt) reichen teilweise ineinander hinein, was die kompakte Bauart und die hohen Leistungsdichten ermöglicht. Die Reaktionen finden an der Dreiphasengrenze von Reaktanden, Katalysator und Elektrolyt statt. Die Hauptforschungsziele sind demnach Kosten-reduktionen durch Minderung der Katalysatormengen und der Temperaturstabilität der Membran.

Technische Risiken

Die technischen Risiken sind bekannt. Hierzu gehört das Wassermanagement zur Vermeidung der Austrocknung oder Flutung der Membran und die Vergiftung der Katalysatoren durch CO (ab 10 ppm). [25] Der Fokus auf HT-PEMFCs ermöglicht die Verwendung trockener Membranen (z.B. Phosphorsäure-dotierte Polybenzimidazol-Membranen, bis 200 °C stabil) und weniger empfindlichen Katalysatoren (z.B. PtRu/C), womit HT-PEMFCs auch eine attraktive Alternative zur PAFC bieten. Mit Betriebs-temperaturen über 140 °C steigt auch die CO-Toleranz der Platinkatalysatoren.[157]

Wirtschaftliche Risiken

Für Niedertemperatur-PEMFC ist das Hauptrisikofaktor der Preis und die Verfügbarkeit von hochreinem Wasserstoff. Die Entwicklung von unempfindlicheren HT-PEMFCs gehen mit neuen, noch nicht entsprechend kalkulierbaren Risiken (Sicherheit, Laufzeit, Systemkomplexität) einher. [157]

Marktsituation

Das Portal „Global News Wire“ listet derzeit 16 PEMFC Anbieter (u.a. Ballard Power Systems Inc., Plug Power Inc., Hydrogenics, Horizon Fuel Cell Technologies, Johnson Matthey).¹⁰³ Der wirtschaftlich relevante Leistungsbereich liegt bei 0,1 bis 300 kW_{el}. Bei der Serienproduktion hoher Stückzahlen für den Einsatz in portablen Geräten (Laptops, Smartphones), mobilen Anwendungen (KFZ) und stationärer (Not-) Stromversorgung mit Kraft-Wärme-Kopplung (z.B. Einfamilienhäusern) können deutliche Kostenreduktionen erzielt werden. Beispielsweise prognostiziert die IEA für den amerikanischen Markt für eine 80 kW PEMFC eine Senkung der spezifischen Kosten von derzeit 380 USD kW_{el}⁻¹ auf 40 USD kW_{el}⁻¹. [158] Bosch hat kürzlich den Einstieg in die Serienproduktion von mobilen PEMFC in Kooperation mit dem schwedischen Stackhersteller Powercell Sweden AB verkündet mit geplanten Markteintritt in 2022.¹⁰⁴

¹⁰³ <https://www.globenewswire.com/news-release/2021/01/14/2158786/0/en/Global-PEMFC-Proton-Exchange-Membrane-Fuel-Cells-Industry.html>

¹⁰⁴ <https://www.bosch-presse.de/pressportal/de/de/bosch-steigt-in-die-serienfertigung-von-brennstoffzellen-fuer-lkw-und-pkw-ein-188480.html>

Solid-Oxide-Brennstoffzellen bieten durch den Betrieb im Hochtemperaturbereich hohe Wirkungsgrade bei der Kraft-Wärme-Kopplung bei geringen Emissionen und hoher Brennstoffflexibilität. Die in den 90er Jahren großangelegten Entwicklungsprogramme namhafter Technologiekonzerne wurden in den letzten Jahren aufgrund der weiterhin hohen Anforderungen an die Materialentwicklung überwiegend eingestellt. Ein wesentlicher Vorteil der SOFC besteht darin, dass auch der Betrieb mit höheren Kohlenwasserstoffen (Bio-Holzgas etc.), mit CO verunreinigtem Wasserstoff und mit Ammoniak möglich ist. Der Technologie wird ein hohes Marktpotential für stationäre Anwendungen vorhergesagt, dafür muss die Langzeitstabilität weiter erhöht werden. Die Elektrodendegradation ist hier das dominierende Forschungsthema. SOFC werden derzeit von 14 Anbietern angeboten.

Technology Readiness Level (1-9)

●●●●●○○○

Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

sehr hoch

spezifische Kosten:

2.500-3500 €/kW_{el}

el. Wirkungsgrad:

52-55 % [46]

Entwicklungsstand

Die SOFC-Technologie befindet sich noch in der Demonstrationsphase (TRL 5), wird jedoch schon vereinzelt kommerziell angeboten. Durch Optimierung der Elektrodenmikrostruktur wurden die Leistungsdichten in den letzten Jahren stark erhöht. In Demonstrationsprojekten wurden elektrische Systemwirkungsgrade von 50 % (Hausenergieversorgungssysteme) und 60 % (Hochleistungsstromversorgung) erzielt.[46]

Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen (500-1000 °C) ist die interne Reformierung von höheren Kohlenwasserstoffen möglich, was prinzipiell den Einsatz von Erd-, Gruben-, Deponie-, Kohle-, Holz- und Biogas möglich macht.

Die technische Entwicklung der SOFC wurde seit den 90er Jahren von großen Technologiekonzernen wie Siemens, Haldor Topsoe und Rolls Royce vorangetrieben. So demonstrierte Siemens nach der Vereinigung mit dem amerikanischen

Westinghouse Konzern einige SOFC-Module mit einer elektrischen Leistung von 100 kW¹⁰⁵. BMW kooperierte mit dem amerikanischen Zulieferer Delphi¹⁰⁶ und mit Webasto bei der Entwicklung mobiler Auxillary Power Units (APU) für die on-board Strom-Versorgung von PKWs. Im stationären Bereich engagierte sich der Schweizer Sulzer-Konzern mit dem Spin-off Hexis für die Kommerzialisierung kleinster SOFC Brennstoffzellenheizgeräte. Während die meisten dieser kommerziellen Entwicklungen in den letzten Jahren eingestellt wurden, wurde Hexis zwischenzeitlich von Viessmann übernommen, aber bereits 2020 wieder abgestoßen.¹⁰⁷

Wesentlicher Grund, dafür, dass nahezu alle in den 90er Jahren begonnen Entwicklungen europäischer Technologiekonzerne eingestellt wurden liegt in den hohen Anforderungen an die Materialentwicklung. Die extrem hohen Temperaturen führen zu diversen Degradationseffekten und hohen Material- und Systemkosten. Dennoch wird der SOFC-Technologie eines der höchsten derzeitigen

¹⁰⁵ <https://eepower.com/news/siemens-westinghouse-powers-100kw-sofc-system-moved-to-germany>

¹⁰⁶ <https://www.wardsauto.com/news-analysis/bmw-delphi-partner-fuel-cells-new-system-runs-regular-pump-gas>

¹⁰⁷ <https://www.baulinks.de/webplugin/2020/0891.php4>

Entwicklungspotentiale zugesprochen. Eine einfache Prozessführung, bedingt durch den festförmigen Elektrolyten, sowie die Unempfindlichkeit gegenüber CO-Verunreinigungen im Substratstrom, können die Bauweise der Brennstoffzellensysteme stark vereinfachen. Derzeit werden Stack-Lebenszeiten von 90.000 h vorhergesagt. [158] Diesen Laufzeiten steht bisher noch die Degradation der temperaturbedingt stark beanspruchten Zellkomponenten entgegen.

Funktionsweise

Ein Festoxidelektrolyt leitet negative Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode. Die verwendeten Festoxidkeramiken (meistens yttriumstabilisiertem Zirkonoxid) sind erst bei hohen Temperaturen ionisch aktiv, weshalb SOFCs normalerweise bei 1000 °C betrieben werden. Als druckaufgeladene Hybridanlagen mit Gasturbinen werden Systemwirkungsgrade von bis zu 70 % ermöglicht. Dies berücksichtigt noch nicht die naheliegende Nutzung der Abwärme ($\eta_{\text{Gesamt}} > 80\%$). SOFCs setzen auch CO, Methan und weitere Kohlenwasserstoffe und sogar Ammoniak um.

Poröse Elektroden (hohe Temperaturen ermöglichen die Verwendung von kostengünstigem Nickel als Katalysator an der Anode und leitfähiger Oxide an der Kathode) werden mit speziellen Techniken auf den Elektrolyten aufgebracht. Die Elektroden reagieren nicht empfindlich auf CO, allerdings müssen Schwefelverbindungen in vorgeschalteten Adsorptionsschritten entfernt werden, was die Vorlaufzeiten erhöht.

Technische Risiken

Das Hauptrisiko der technischen Entwicklung liegt im Forschungsfortschritt bezüglich der Elektroden-degradation, die trotz jahrzehntelanger Entwicklungen noch immer nicht zufriedenstellend reduziert werden konnte.

Wirtschaftliche Risiken

Derzeit wird wieder vermehrt an SOFC Designs gearbeitet, die bei geringeren Temperaturen betrieben werden (600 - 800 °C), um die Materialbeanspruchung zu verringern und somit die Laufzeiten zu verlängern und die Kosten zu reduzieren. Dies birgt umfassende wirtschaftliche Potentiale, die zum jetzigen Zeitpunkt noch unzureichend abgeschätzt werden können.

Marktsituation

SOFC-Systeme existieren bereits auf dem Markt im Leistungsbereich zwischen 1 kW_{el} – 2 MW_{el} und werden derzeit von 14 Firmen angeboten.¹⁰⁸ Hauptmarkt sind Mikro-KWK-Systeme und die dezentrale Notstromversorgung. Bloom Energy Inc. setzt SOFCs zur Versorgung von Supermärkten, Filmstudios und Rechenzentren ein. [159] Zuletzt waren in Europa noch die AVL, Graz¹⁰⁹ mit der Entwicklung von APUs und stationären KWK-Anlagen und die aus den Webasto-Entwicklungen hervorgegangene Dresdner Firma Sunfire GmbH¹¹⁰ aktiv. Seit einigen Monaten engagiert sich die Firma Bosch für die Entwicklung eigener SOFC Stacks.¹¹¹ Das Auftreten von thermischen Zyklen und die längeren Anlaufzeiten verhindern bislang die Anwendung in mobilen und portablen Anwendungen, für die die PEMFC überlegen ist. Die größere Brennstoffflexibilität der SOFCs treibt die Weiterentwicklung auch hier voran.

¹⁰⁸ <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/12/16/1960725/0/en/Solid-Oxide-Fuel-Cell-Market-to-reach-USD-2-00-Billion-by-2026-Growing-Need-to-Reduce-GHG-Emissions-to-Boost-the-Market-Fortune-Business-Insights.html>

¹⁰⁹ [https://www.avl.com/fr/engineering-solutions-for-large-engines/-/asset_publisher/gYjUpY19vEA8/content/avl-solid-](https://www.avl.com/fr/engineering-solutions-for-large-engines/-/asset_publisher/gYjUpY19vEA8/content/avl-solid-oxide-fuel-cell-combined-heat-and-power-avl-sofc-chp-?inheritRedirect=false)

[oxide-fuel-cell-combined-heat-and-power-avl-sofc-chp-?inheritRedirect=false](https://www.avl.com/fr/engineering-solutions-for-large-engines/-/asset_publisher/gYjUpY19vEA8/content/avl-solid-oxide-fuel-cell-combined-heat-and-power-avl-sofc-chp-?inheritRedirect=false)

¹¹⁰ <https://www.sunfire.de/en/home>

¹¹¹ <https://www.bosch.com/research/know-how/success-stories/high-temperature-fuel-cell-systems/>

MCFCs (molten carbonate Brennstoffzellen) gehören zu den Hochtemperaturtechnologien, die die Umsetzung von höherwertigen Brennstoffen ohne externen Reformierungsprozess ermöglichen. Das Alleinstellungsmerkmal ist der interne CO₂-Kreislauf, der das Anodenabgas an der Kathode nutzbar macht. Relativ hohe Wirkungsgrade (60–70 %), und der Einsatz unedler Katalysatoren machen die Technologie interessant für gleichzeitige CarbonCapture und interne Reformierung für CH₄-Mischungen, allerdings ist die Langzeitstabilität durch die Korrosivität des Elektrolyten noch stark begrenzt.

Technology Readiness Level (1-9)

●●●●●●●○

Marktrelevanz:

sehr hoch

Entwicklungspotential:

sehr hoch

spezifische Kosten:

3.400-5.000 €/kW_{el}

el. Wirkungsgrad:

55-65 % [46]

Entwicklungsstand

Geschmolzene Carbonat-Brennstoffzellen wurden bereits in diversen Demonstrationsprojekten gezeigt [160], befinden sich aber noch in der Entwicklung. Sie werden bei Temperaturen ab 650 °C betrieben. Bei den Temperaturen können höhere Kohlenwasserstoffe innerhalb der Zelle zu Wasserstoff reformiert werden, so beispielsweise Erdgas und auch Biogas aus der anaeroben Vergärung. Aus wirtschaftlichen und ökologischen Gründen besteht ein starkes Interesse an der Verwendung von Sekundärbrennstoffen. [161] Das Interesse an der Technologie zur Anwendung in der CO₂-Abscheidung hat sich bisher noch nicht in Form eines kommerziellen Produkts manifestiert [162].

Funktionsweise

Der Elektrolyt der MCFC besteht aus geschmolzenem Carbonatsalzgemisch (meist Lithium- und Kaliumcarbonat), das in einer porösen, chemisch inerten Keramikmatrix immobilisiert ist und CO₃⁻-Ionen leitet. Karbonat-Ionen werden an der Kathode aus Sauerstoff und

CO₂ gebildet, weshalb der Kathode neben Luft immer auch CO₂ beigemischt wird. Das entscheidende Merkmal der MCFC ist der interne CO₂-Kreislauf, da das CO₂ des Anodenabgases der Kathode zugeführt wird (**Abbildung 60**). Hierzu ist ein komplexes Systemmanagement nötig.

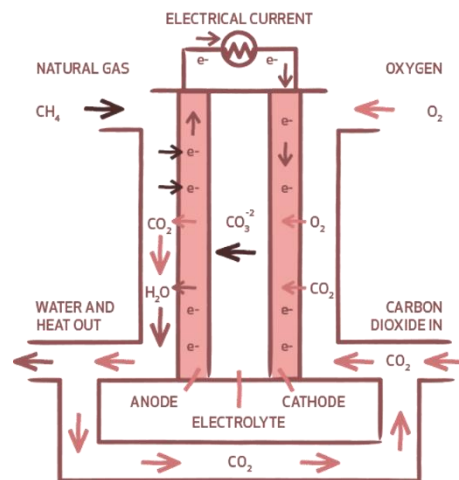


Abb. 60: Funktionsprinzip einer MCFC mit CO₂ Kreislauf.¹¹²

Deutlich vereinfacht sich das System, wenn anstelle der CO₂-Rezirkulation CO₂-haltiges Abgas z.B. einer Gasturbine verwendet wird. Das CO₂ wird dadurch aus dem Abgas abgetrennt, gelangt

¹¹² <https://www.cosia.ca/initiatives/greenhouse-gases/projects/molten-carbonate-fuel-cells>

hochkonzentriert zur Anode und kann dort einfach durch Kondensation aus dem Wasserdampf-CO₂-Gemisch des Anodenabgases abgetrennt werden.

Die hohen Temperaturen und die alkalische Umgebung ermöglichen eine hohe Bandbreite an Brennstoffen, hohe Toleranzen gegenüber CO und die Verwendung von günstigen Zellkomponenten, wie Nickel und Nickeloxidelektroden, Keramiken und Stahl.

Durch die interne Reformierung sind elektrischer Wirkungsgrade von 50–54 % erzielbar, bzw. 65 % elektrische Systemwirkungsgrade mit nachgeschaltetem Dampfprozess. Bei zusätzlicher Wärmekopplung können Gesamtwirkungsgrade von über 80 % erzielt werden.

Technische Risiken

Zur Marktreife der MCFC Technologie müssen noch einige Hindernisse überwunden werden. Das Hauptproblem ist die begrenzte Laufzeit aufgrund von Komponentendegradation (20.000-30.000 h).[160] Der korrosive Elektrolyt begrenzt die Lebensdauer der Kathode, des Separators und der Elektrolytmatrix, die technischen Risiken liegen demnach vor allem in der Materialentwicklung.

Wirtschaftliche Risiken

Wegen des höheren Wärmeniveaus sind die MCFCs den Mittel- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen überlegen. Kostentechnisch ist eine Durchsetzung in kleinen Leistungsbereichen gegenüber der PEMFC nicht zu erwarten.

Marktsituation

Die MCFC ist derzeit nur noch vom US-amerikanischen Hersteller Fuel Cell Energy Inc. verfügbar. Durch lange Aufheiz- und Abkühlzyklen

wird deren Technologie für die Grundlastversorgung entwickelt, in Verbund mit CO₂-Nutzung und Bereitstellung von Prozesswärme und -dampf. Pilotanlagen existieren im niedrigen MW-Bereich.

Zu Beginn der 2000er Jahre errichtete die mtu CFC Solutions GmbH, Ottobrunn, ein Spin-off der mtu Friedrichshafen und RWE, eine Kleinserienfertigung für Hot-Modules für die Kraft-Wärme-Kopplung mit einer elektrischen Leistung von 250 kW (**Abbildung 61**). Mehrerer dieser Hot-Modules wurden an Klinik-Standorten (z.B. Rhön-Klinikum Bad Neustadt/Saale) und an Biogasanlagen (z.B. Leonberg) installiert, bevor die Firma CFC Solutions 2010 Insolvenz anmeldete. CFC war Lizenznehmer der amerikanischen FuelCell Energy, Inc., die im August 2020 einen „10 Million MWh Milestone“ verkündete¹¹³. Neben CFC Solutions und einigen Anbietern in Japan und Korea waren auch die italienische Ansaldo mit einer eigenen MCFC Entwicklung aktiv. FuelCell Energy, Inc. verfolgt heute auch den Ansatz, die MCFCs zur Abtrennung von CO₂ aus dem Abgas von erdgasgefeuerten Gasturbinen oder Motoren abzutrennen¹¹⁴.

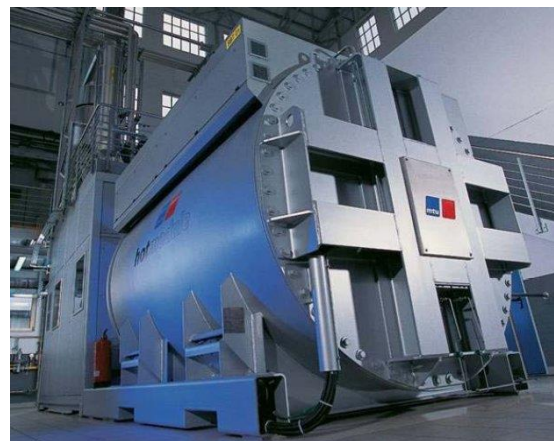


Abb. 61: 250 kW Hot-Module der Fa. mtu CFC Solutions GmbH, Ottobrunn

¹¹³ <https://investor.fce.com/press-releases/press-release-details/2020/FuelCell-Energy-Celebrates-Significant-10-Million-MWH-Milestone-Provides-Clean-Resilient-Secure-Power-across-Multiple-Applications/default.aspx>

¹¹⁴ <https://cen.acs.org/energy/FuelCell-Energys-molten-carbonate-fuel/99/i11>

5.4. Schnelldampferzeugung (druckaufgeladene O₂/H₂-Verbrennung)

Technologie-Steckbrief: Schnelldampferzeugung

Besonders attraktiv für bestehende Dampfkraftwerke ist die druckaufgeladene Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff. Dabei entsteht Hochdruckdampf, der in bestehende Dampfturbinen eingeleitet werden kann, um zusätzlich Strom zu erzeugen. Technisch herausfordernd ist die genaue Einstellung der Stöchiometrie bei der Verbrennung, da sich Rest-Wasserstoff oder -Sauerstoff im Kondensator bzw. Heiznetzen ansammeln würde und dort zündfähige Gemische bilden oder Materialprobleme (H₂-Versprödung, Korrosion) verursachen könnte. Besonders attraktiv ist die Option für die Bereitstellung von Spitzen- bzw. Regelleistung.

Technology Readiness Level (1-9)

●●●●○○○○

Marktrelevanz:

hoch

Entwicklungspotential:

Sehr hoch

el. Wirkungsgrad (kWh_{el}/KWh_{H₂})

35-40 %

spez. Anlagenkosten:

k.A.

Entwicklungsstand

Bereits in den 80er Jahren wurde beim DLR in Lampoldshausen von Beer et al. [163], [164] (heute Professor an der OTH Amberg-Weiden) die Entwicklung eines druckaufgeladenen Wasserstoffbrenners zur Bereitstellung von Primärregelung in konventionellen Dampfkraftwerken vorangetrieben. Dabei entstand ein druckaufgeladener und wassergekühlter Raketenbrenner mit einer Leistung von 30 MW zur Erzeugung von überhitztem Wasserdampf bei

40 bar und 500 °C [165]. Die Entwicklungen wurden zunächst nicht weiterverfolgt, da der Brenner, d.h. die Stöchiometrie der Verbrennung, nicht hinreichend genau geregelt werden konnte. Bereits nach kurzer Betriebsdauer hätten sich signifikante Mengen an Sauerstoff oder Wasserstoff im Kondensator des Dampfkraftwerks angereichert. Schiemek et al. [166] entwickelten deshalb an der TU Berlin einen mit Dampf stabilisierten 58 kW-Drallbrenner um die Restgasmengen zu mindern.

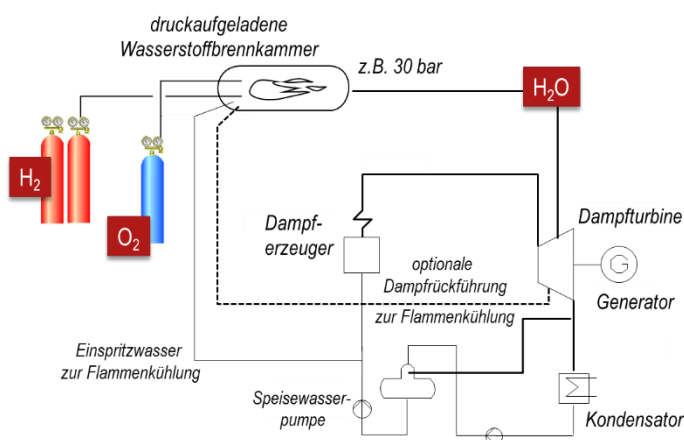


Abb. 62: Prinzip der H₂/O₂ Schnelldampferzeugung für Dampfkraftwerke

Funktionsweise

Die Idee der H_2/O_2 Schnelldampferzeuger sieht vor, durch die Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff Heißdampf zu erzeugen, der in eine Frischdampfleitung eines Dampfkraftwerks eingespeist wird, um in der Turbine zusätzliche Leistung zu generieren (**Abbildung 62**). Dazu muss die Verbrennung auf dem Druckniveau der Einspeisung erfolgen. Aufgrund der hohen Verbrennungstemperaturen muss die Flamme mit Wasser oder Dampf gekühlt werden. Dadurch kann entweder kurzfristig Regelleistung bereitgestellt, oder erneuerbarer Wasserstoff in bestehenden Kraftwerken verstromt werden.

Kernproblem ist dabei die Regelung der Wasserstoff- und Sauerstoffzuführung. Bereits minimale Überschüsse an Wasserstoff oder Sauerstoff würden dazu führen, dass sich die Restgase im Kondensator als nichtkondensierbares Gas anreichern und im Wasser-Dampfkreislauf zu Korrosionsproblemen (O_2) oder zu Sicherheitsproblemen (H_2) führen würden. Die Restgase müssten also mit den Vakuumpumpen kontinuierlich aus dem Kondensator entfernt werden. Siwczak et al [167] berechneten aus der Verbrennungskinetik und der Leistung der Vakuumpumpen am Kondensator die zulässige Feuerungsleistung. Sie kommen zum Schluss, dass für ein 290 MW-Kraftwerk (Gemeinschaftskraftwerk Hannover) eine Dampfmenge von 5 kg/s (etwa 4 MW_{el}) dauerhaft in den Dampfkreislauf eingespeist werden könnte.

Der elektrische Wirkungsgrad der Wasserstoffnutzung entspricht im Wesentlichen dem Wirkungsgrad des Dampfkraftwerks, verringert sich aber durch die Leistung für die Verdichtung des Wasserstoffs und Sauerstoffs. Die Technologie könnte auch für die Einspeisung von Frischdampf zur Leistungssteigerung in Gasturbinen oder für

kleine Spitzenlast-Dampfturbinen oder Dampfmaschinen verwendet werden.

Technische Risiken

Die sicherheitstechnischen Risiken einer druckaufgeladenen Wasserstoffverbrennung mit hohen Leistungen sind aus der Entwicklung von Raketenantrieben bekannt und nicht unerheblich. Neben den Risiken der Handhabung des Wasserstoffs bei hohen Drücken ist auch die Handhabung von Reinsauerstoff mit hohen Risiken (z.B. Eisenbrand¹¹⁵) verbunden. Der Verbleib von Restgasen kann insbesondere beim Dauerbetrieb mit wechselndem Wasserstoffüberschuss bzw. -mangel zur Anreicherung explosionsfähiger Gemische im Kondensator führen. Eine Anreicherung von Restgasen im Wasserdampfkreislauf würde zu Materialproblemen im Dampferzeuger (H_2 : Versprödung, O_2 : Korrosion) führen.

Wirtschaftliche Risiken

Die Technologie ist derzeit nicht ausgereift, der Einsatz der Technologie wäre aufgrund reduzierter Verfügbarkeiten auch mit erheblichen wirtschaftlichen Risiken verbunden. Gleichwohl wären notwendige Investitionen vergleichsweise niedrig und trotz der im Vergleich zur Brennstoffzelle oder Gasmotor geringen Wirkungsgrade vor allem für den Einsatz von Spitzenstrom und Regelleistung schnell zu refinanzieren.

Marktsituation

Derzeit entwickeln zahlreiche große (z.B. Toyota¹¹⁶, Bosch¹¹⁷) und kleinere Unternehmen (z.B. Promeus¹¹⁸) Wasserstoffbrenner für industrielle Anwendungen und die Wärmeerzeugung im Gebäudesektor. Anbieter, die derzeit auch druckaufgeladene Brennersysteme entwickeln oder anbieten, konnten nicht recherchiert werden.

¹¹⁵

<https://www.industriegaseverband.de/system/files/downloads/4ed2ac4430646b2ebadd036768c33d3b/0400dbrand.pdf>

¹¹⁶ [https://www.toyota-](https://www.toyota-media.de/blog/unternehmen/artikel/toyota-entwickelt-weltweit-ersten-wasserstoffbrenner-fur-industrie/text)

[media.de/blog/unternehmen/artikel/toyota-entwickelt-weltweit-ersten-wasserstoffbrenner-fur-industrie/text](https://www.toyota-media.de/blog/unternehmen/artikel/toyota-entwickelt-weltweit-ersten-wasserstoffbrenner-fur-industrie/text)

¹¹⁷ <https://www.baulinks.de/webplugin/2020/1872.php4>

¹¹⁸ https://promeos.com/promeos_de_web.pdf

5.5. Technologie-Radar

Technologie-Radar: PAFC

Die PAFC-Technologie, benannt nach dem verwendeten flüssigen Phosphorsäure-Elektrolyten (Phosphoric Acid), ist technisch ausgereift und erlaubt hohe Substratflexibilität, hat sich jedoch nicht auf dem Markt durchgesetzt. Dies ist vor allem auf den aggressiven Elektrolyten und die verbundenen Risiken bei Undichtigkeiten, ebenso wie die geringen Leistungsdichten zurückzuführen. Die geringere Sensitivität gegenüber CO verglichen mit PEMFCs und AFCs können dennoch für stationäre Generatoren (100–400 kW) von Interesse sein und werden derzeit von Doosan Power angeboten.

Technology Readiness Level (1-9)



Vorteil:

- Geringe CO-Sensibilität (vgl. PEMFC, AFC)

Nachteile:

- rel. niedrige Wirkungsgrade von bis 53 % [46]
- aggressiver und flüssiger Elektrolyt (Auslaufgefahr, Korrosion)

Entwicklungsstand

Die PAFC-Technologie ist ausgereift und vergleichsweise verlässlich, wegen mittelmäßiger Leistungsdichten und geringem Angebot aber relativ teuer. Der Ausbau stagniert derzeit. Stack-Lebensdauern von bis zu 65.000 h werden erreicht, wobei die Alterung eine Einbuße von bis zu 20 % der Nennspannung ausmachen kann. Die Marktchancen können sich durch realistische Kostenreduktionen bei Serienproduktion erhöhen, allerdings konkurriert die Technologie mit der ähnlichen, ebenfalls Phosphorsäure-basierten HT-PEMFC, die höhere Leistungsdichten ermöglicht.

Eine 200 kW-PAFC der Fa. Onsi wurde 1998 in Nürnberg von der EWAG AG in Betrieb genommen [168] und mit einer Absorptionswärmepumpe gekoppelt¹¹⁹ (**Abbildung 63**). Das Projekt wurde von der Studiengesellschaft Brennstoffzellen e.V. in Nürnberg initiiert und im Rahmen der Wasserstoffinitiative Bayern (WiBa) gefördert¹²⁰.



Abb. 63: 200 kW Onsi-PAFC Brennstoffzelle (PC25C) der EWAG AG in Nürnberg, 1998

¹¹⁹

<http://images.energieportal24.de/dateien/downloads/simader.pdf>

¹²⁰ <https://www.ffe.de/publikationen/veroeffentlichungen/721-wasserstoff-initiative-in-bayern-wiba-first-mover-fuer-die-einfuehrung-von-wasserstoff-und-brennstoffzellen-technologie>

Lange Anlaufzeiten für den Aufheizvorgang sprechen für den Einsatz im kontinuierlichen Betrieb, beispielsweise in der Grundlastversorgung. Die Betriebstemperaturen von 160-220 °C ermöglichen die Anwendung als Alternative zum BHKW in der Kraft-Wärme-Kopplung.

Ein 400 kW_{el} System mit dem Namen "Pur-Cell 400" wird derzeit von Doosan Power vertrieben (vormals UTC-Power/Clear-Edge Power), welches auf den Erdgasbetrieb ausgelegt ist.¹²¹ Bei großen PAFC Kraftwerken ist Japan führend (größtes: 11 MW_{el} in Tokio (Toshiba und IFC), 1997 stillgelegt).

Funktionsweise

Die PAFC wird mit konzentrierter Phosphorsäure (H₃PO₄) als Elektrolyt betrieben, die innerhalb einer porösen Siliziumcarbidmatrix zwischen den Elektroden platziert ist. Die Prozesskontrolle für den Flüssigelektrolyten erfordert eine strikte Regelung der Druckdifferenz zwischen den Elektroden. Der Betrieb findet normalerweise bei

180 °C statt. Die Elektroden sind kohlenstoffbasiert und mit Edelmetallpartikeln (meist Platin) katalytisch funktionalisiert. Der Bedarf an Platin kann auf 0,1 mg cm⁻² (Anode) bzw. 0,5 mg cm⁻² (Kathode) reduziert werden. [169]

Sehr nachteilig ist die Adsorption der Phosphorsäure auf der Katalysatoroberfläche, was die Kinetik der Elektrodenreaktionen (vor allem der ORR) stark beeinträchtigt und i.d.R nur elektrische Wirkungsgrade von 30–45 % zulässt. Die Lebensdauer der Zellen wird vorrangig von der Katalysatorkorrosion und Phosphorsäureverdampfung bestimmt. [154]

PAFCs erlauben eine breite Brennstoffauswahl, verglichen mit AFCs und PEMFCs. Die maßgebliche Toleranz von CO₂, CO und H₂S erlaubt die Stromerzeugung aus Kohlenwasserstoffen, da bei interner Reformierung das entstehende CO₂ nicht mit dem sauren Elektrolyten reagiert. Die meisten PAFCs sind demnach auf den Betrieb mit Luftsauerstoff und Wasserstoff aus reformiertem Erdgas, Klärgas oder auch Naphtha ausgelegt.



Abb. 64: Bisher größte realisiertes PAFC-basiertes Kraftwerk in der Nähe von Tokio (11 MW_{el}), nicht mehr in Betrieb.¹²²

¹²¹ <http://www.doosanfuelcellamerica.com/en/fuel-cell-solutions/purecell-system/>

¹²² <https://toshiba-mirai-kagakukan.jp/en/learn/history/ichigoki/1991plant/index.htm>

Die Alkalische Brennstoffzelle (AFC), die älteste etablierte Brennstoffzellentechnologie, ist aufgrund von Anfälligkeit gegenüber Vergiftungen und wegen des höheren Gewichts und Raumbedarfs (vgl. mit PEMFC) für die Hauptmärkte nicht konkurrenzfähig. Für Nischenanwendung in Weltall, Tiefsee, oder diverser Militärtechnik wird die Technologie wegen ihrer hohen Zuverlässigkeit eingesetzt. Technische Weiterentwicklungen ermöglichen auch vereinzelte kommerzielle Produkte.

Technology Readiness Level (1-9)



Vorteil:

- Alkaliner Elektrolyt ermöglicht höhere η_{el} bei niedrigeren Temperaturen
- Hohe η_{el} bis zu 70 % [46]

Nachteile:

- BZ wird durch K_2CO vergiftet
- Flüssiger Elektrolyt (Leckagen)

Entwicklungsstand

Die AFC, auch „Bacon Brennstoffzelle“ nach ihrem Erfinder genannt, wurde in der Vergangenheit häufig von der NASA im Weltall eingesetzt, beispielweise in der Apollo Mission. [170]

Die Technologie ist etabliert, aber aufgrund nötiger kostenintensiver Aufreinigungsschritte und begrenzter Zelllebensdauern nur bedingt wettbewerbsfähig. Ein stabiler Betrieb kann derzeit für ca. 8.000-10.000 h garantiert werden, diese müsste für Großanwendungen mindestens vervierfacht werden.¹²³ Nur wenige Forschungsgruppen weltweit treiben derzeit die Weiterentwicklung der Technologie voran. Existierende AFCs erbringen Leistungen bis zu 120 kW_{el}.¹²⁴

Funktionsweise

Der alkalische Elektrolyt (meist KOH) bietet durch die höheren pH-Werte diverse Vorteile des Brennstoffzellenbetriebs im Vergleich zu sauren Elektrolyten (PEMFC, SOFC, PAFC): Es besteht eine höhere Auswahl an unedlen (günstigeren) Katalysatoren sowohl auf Anodenseite (Nickel, Eisen, Kobalt), als auch auf Kathodenseite (Silber- oder Eisenphthalocyanine). Der Elektrolyt

begünstigt die Kinetik der Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction, ORR). Allerdings läuft im Gegenzug die Wasserstoffoxidation im Vergleich langsamer ab. Außerdem sind bei Temperaturen bis 90 °C höhere Wirkungsgrade (bis 60 %, über 80 % mit Kraft-Wärme-Kopplung) möglich, da für die elektrochemischen Reaktionen geringere Überspannungen nötig sind.

Problematisch ist die Intoleranz der AFC gegenüber CO_2 , welches sich im Substratstrom als mögliches Nebenprodukt oder an der Lufterlektrode im wässrigen Elektrolyten lösen kann und KOH in K_2CO_3 (Kaliumkarbonat; „Pottasche“) umwandelt. Diese Vergiftung führt zu weitreichender Abnahme der Elektrolyt-Leitfähigkeit und erhöht den Innenwiderstand der Zelle. Diesem Mechanismus kann mit aufwändigen Filterungsschritten, einer hohen Reinheit des Wasserstoffzustroms und regelmäßigem Elektrolytaustausch entgegengewirkt werden.

Wie bei PEMFCs gibt es Niedertemperatur-AFCs (bis 90 °C) und Hochtemperatur-AFCs (bis 250 °C). Durch geringere Leistungsdichten der AFCs fallen diese allerdings mit größeren und schwereren Bauweisen zu Buche, weshalb sie trotz der günstigeren Materialien gerade in mobilen Anwendungen das Nachsehen haben.

¹²³ <https://fuelcellsetc.com/fuel-cell-questions/alkaline-fuel-cell/>

¹²⁴ <https://www.afcenergy.com>; <https://www.gencellenergy.com>

6. Konkurrierende Nutzung von Wasserstoff

KURZFASSUNG:

Während Wasserstoff für die Stromerzeugung bis heute keine Rolle spielt, bedient die etablierte Wasserstoffwirtschaft vor allem den Raffineriesektor und die Düngemittelindustrie. Auch diese Industrien werden künftig dem gesellschaftlichen Druck zur Dekarbonisierung ausgesetzt sein. Die Nutzung von grünem Wasserstoff im Stromsektor wird mit der stofflichen Nutzung für die Düngemittelherstellung und zunehmend vor allem mit dem Mobilitätssektor und der Stahlindustrie konkurrieren. Da die stoffliche Nutzung von grünem Wasserstoff in diesen Sektoren oft die einzige Option zur Dekarbonisierung darstellt, liegt nahe, dass diese Sektoren künftig preisbestimmend wirken.

Die Stromerzeugung aus grünem Wasserstoff wird daher möglicherweise auf hochpreisige Strom-Produkte (Regelenergie, Reserve- und Spitzenstrom) mit geringer Anlagenauslastung oder auf die Kraft-Wärme-Kopplung in Brennstoffzellen beschränkt bleiben.

Heutige Nutzung von Wasserstoff

Neben der Nutzung in der Energietechnik wird Wasserstoff für zahlreiche industrielle und technische Anwendungen benötigt. Dazu gehört einerseits Wasserstoff als Treibstoff für Mobilitätsanwendungen, wie insbesondere in den Abschnitten zu Brennstoffzellen, Wasserstoffspeicherung und -transport am Rande beschrieben ist. Für Mobilitätsanwendungen wird allerdings derzeit nur ein geringer Teil der weltweiten Wasserstoffproduktion genutzt. Vielmehr ist Wasserstoff ein wichtiger Grundstoff für zahlreiche Prozesse insbesondere in

- der **chemischen Industrie** und **Petrochemie**, allem voran in Raffinerien und für das Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniakherstellung und nachfolgend beispielsweise in der Düngemittel- und

Kunststoffherstellung, aber auch allgemein als Reduktionsmittel,

- der **Montanindustrie** vor allem in Stahlwerken,
- der **Glas- und Keramikindustrie**,
- der **Lebensmitteltechnik** zur Fetthärtung und als Zusatzstoff,

sowie in

- der Luft- und Raumfahrt.

Die Betrachtung von Wasserstoff für die Energietechnik erfordert immer auch einen Blick in diese Bereiche: So können mögliche Co-Nutzungsszenarien für Wasserstofftechnologien und entsprechende Business-Cases aufgezeigt werden (**Abbildung 65**). Ein Beispiel hierfür sind Wasserstoffpipelines, die heutzutage vor allem für die Versorgung der chemischen Industrie dienen, an die zukünftig aber auch Energiespeicher, Elektrolyseure oder Brennstoffzellen angeschlossen werden. Dadurch dienen bestehende

Nutzungspfade als Keimzelle und Eintrittspunkt für energietechnische Wasserstoffanwendungen. Zudem profitieren potentiell mehrere Bereiche von technischen Innovationen im Bereich der Wasserstofftechnik und können die Geschwindigkeit des Fortschritts somit erhöhen.

Andererseits steht eine Wasserstoffwirtschaft im Bereich der Energietechnik natürlich auch in

Nutzungskonkurrenz zu bestehenden industriellen Prozessen. Dies kann insbesondere dann problematisch werden, wenn die (lokal oder global) erzeugten Wasserstoffmengen zu knapp sind, um den Bedarf verschiedener Industriezweige zu decken. In diesem Fall besteht die Gefahr, dass Industrieprozesse mit hoher Wertschöpfung die wertvolle Ressource Wasserstoff für sich beanspruchen.



Abb. 65: Übersicht über unterschiedliche Wasserstoffanwendungen¹²⁵

Wasserstoffnutzung nach Sektor und Anwendung

Die weltweite Wasserstofferzeugung betrug im Jahr 2019 circa 117 Millionen Tonnen¹²⁶, die vor allem durch die Dampfreformierung von Erdgas (60 %) und in geringerem Umfang von Kohle gewonnen wurden. Von der erzeugten Menge ging mit 38 Millionen Tonnen der größte Anteil in Industrien mit Bedarf an Reinwasserstoff, zuvorderst das Raffineriewesen (38 Mio. t) und zur Ammoniakherstellung (31 Mio. t). Mit einigem Abstand folgt die Methanolherstellung (also die

Herstellung eines chemischen Grundstoffs) mit 12 Mio. t und die Stahlindustrie mit 4 Mio. t. Transportanwendungen nehmen mit weniger als 10.000 t pro Jahr nur eine kleine Nische ein (**Abbildung 66**).

Der weltweite Bedarf steigt seit vielen Jahrzehnten kontinuierlich an und hat sich seit den 1990er Jahren mehr als verdoppelt (1990: 51 Mio. t, 2000: 73 Mio. t, 2010: 89 Mio. t). Während der Wasserstoffbedarf für die Ammoniakherstellung nur leicht anstieg, erhöhte sich der Bedarf in allen anderen Bereichen deutlich, vor allem in der Petrochemie durch veränderte Nachfrage an Erdölprodukten. In den kommenden Jahren ist mit weiteren

¹²⁵ nach <https://www.whitecase.com/publications/alert/hydrogens-new-dawn>

¹²⁶ <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1195241/umfrage/produktion-und-verwendung-von-wasserstoff-weltweit/>

Verschiebungen zu rechnen, insbesondere im Fall des vermehrten Aufkommens synthetischer Treibstoffe oder Wasserstoff in Mobilitätsanwendungen, aber auch im Zuge der Defossilisierung klassischer Industriezweige wie der Stahlindustrie.

Der folgende Abschnitt stellt kompakt die Nutzung von Wasserstoff in diesen Bereichen dar, um mögliche zukünftige Paradigmenwechsel zu skizzieren.

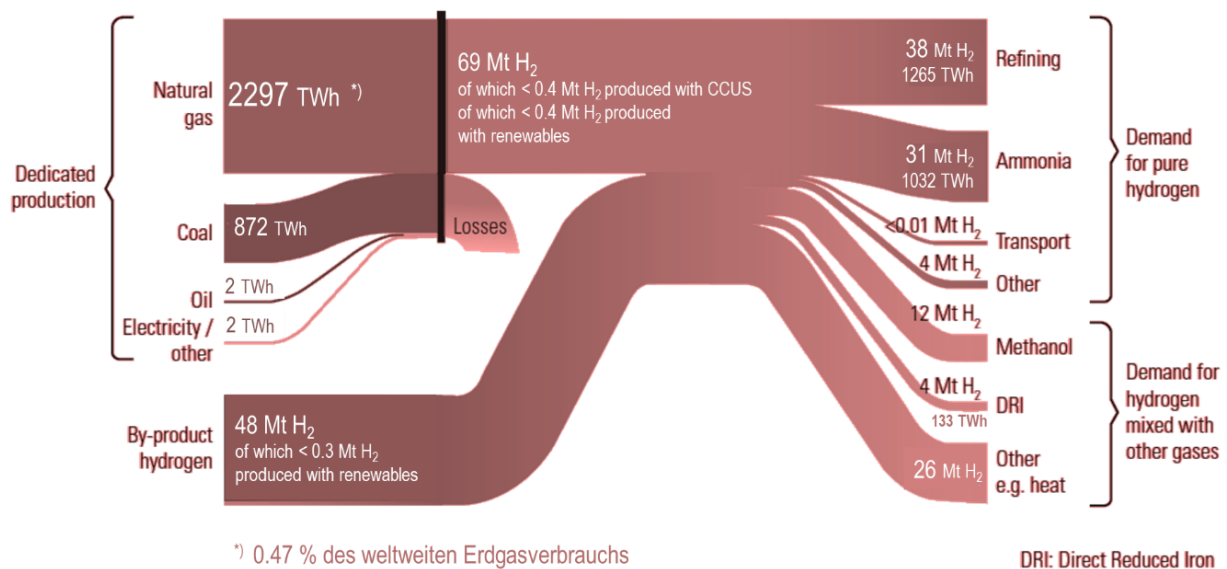


Abb. 66: Übersicht über globale Wasserstoffwertschöpfung: Herstellung und Nutzung im Jahr 2019 ([171])

Künftige Nutzung von Wasserstoff

Der gesellschaftliche Druck zur Dekarbonisierung wird auch in den etablierten Industriezweigen mit hohem Wasserstoffbedarf steigen.

Die Umstellung der Ammoniakproduktion (heute etwa 1.032 TWh_{H₂}, siehe **Abbildung 66**) auf „grünen“ Wasserstoff ist eine der wenigen Optionen, die CO₂-Emissionen im Agrarsektor zu mindern. Gleichzeitig wird der Düngemittelbedarf weltweit steigen. [172]

Ganz erheblich steigen wird der Wasserstoffbedarf vor allem im Mobilitätssektor. Während Wasserstoff in konventionellen Raffinerien bislang

überwiegend nur in Hydrocrackern gebraucht wird, wird der Energiegehalt synthetischer Treibstoffe ausschließlich aus Bioenergie und Wasserstoff bereitgestellt werden. Im Jahr 2018 wurden weltweit 4.610 Mio. t Rohöl (Energieinhalt ca. 53.600 TWh¹²⁷) gefördert.

Der weltweite Wasserstoffbedarf im Raffineriesektor von 38 Mt H₂ (**Abbildung 66**) entspricht 1265 TWh bzw. lediglich 2,3 % des Energiebetrags des eingesetzten Rohöls. Auch wenn sich der weltweite Verbrauch flüssiger Treibstoffe in Folge der Elektromobilität verringern wird, ist davon auszugehen, dass für Flugverkehr, Schiffsverkehr und Schwerlastverkehr etwa die Hälfte des heutigen Treibstoffbedarfs erhalten bleibt.

¹²⁷ BMW Energiedaten, <http://www.bmw.de/>, Stand 5.3.2021

Ein wesentlicher Treiber des Wasserstoffbedarfs wird neben Düngemittelherstellung und Mobilitätssektor auch die Stahlindustrie werden. Nach [173] betrug der weltweite Energiebedarf der Stahlindustrie im Jahr 2013 etwa 5.663 TWh. Davon werden 74 % oder 4.174 TWh mit Kohle und Erdgas bereitgestellt. Bei gleichbleibender Effizienz und gleichbleibendem Stahlbedarf muss also das 4-fache des heutigen Wasserstoffbedarfs für die Ammoniaksynthese zusätzlich für die Stahlindustrie bereitgestellt werden.

Abbildung 67 zeigt eine Abschätzung des Bedarfs an grünem Wasserstoff für die Ammoniaksynthese, den Mobilitätssektor und die Stahlindustrie. Selbst unter der konservativen Annahme, dass sich der weltweite Bedarf an flüssigen Treibstoffen bis 2050 halbiert, wird die Synthese flüssiger Treibstoffe für Flugverkehr, Schifffahrt und Schwerlastverkehr den bei weitem höchsten Wasserstoffbedarf verursachen. Unberücksichtigt bleibt bei dieser Betrachtung ein möglicher Wasserstoffbedarf für den Individualverkehr, Nahverkehr oder den Schienenverkehr. Aber auch der Wasserstoffbedarf für die Dekarbonisierung des Stahlsektors wird ein Vielfaches des heutigen weltweiten Wasserstoffbedarfs betragen.

Preisbestimmend für grünen Wasserstoff könnten also möglicherweise der eher hochpreisige Transportsektor oder der Stahlsektor werden. Besonders der Flugverkehr könnte die Nachfrage nach grünem Wasserstoff für synthetische Flugtreibstoffe in den nächsten Jahren maßgeblich dominieren.

Dies hätte dauerhaft hohe Wasserstoffpreise zur Folge, die eine Nutzung des grünen Wasserstoffs im Stromsektor auf hochpreisige Stromprodukte, wie Regelenergie, Notstrom, Reserve- oder Spitzenstrom einschränken würde.

Auch eine Nutzung teuren Wasserstoffs für die Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) zum Beispiel für Brennstoffzellenheizgeräte wäre wirtschaftlich denkbar. Eine künftige Nutzung grünen Wasserstoffs für die Erzeugung von Elektrizität in der Grund- oder Mittellast erscheint allerdings aufgrund der weitaus günstigeren Erzeugung

erneuerbaren Stroms aus Wind und PV nicht plausibel.

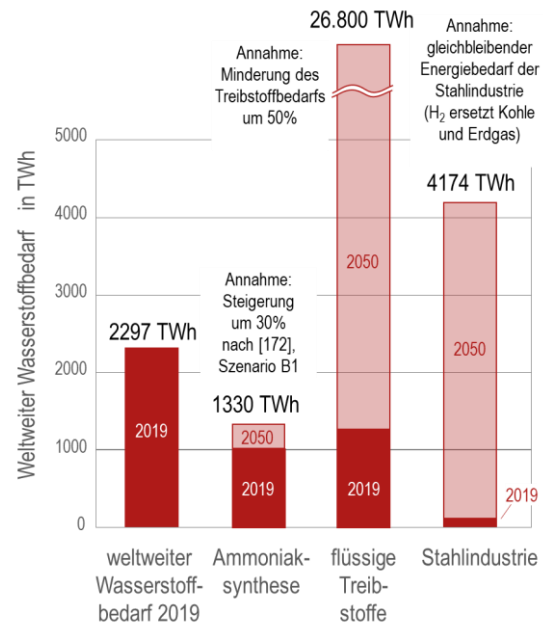


Abb. 67: Abschätzung des weltweiten Bedarfs an grünem Wasserstoff für die Dekarbonisierung der Ammoniaksynthese, die Herstellung flüssiger Treibstoffe und in der Stahlindustrie

Dauerhaft hohe Wasserstoffpreise könnten auch die **lokale Erzeugung von Wasserstoff begünstigen**.

Die regionale Erzeugung von Wasserstoff wird im Wettbewerb mit Importwasserstoff aus Regionen mit höherem Angebot an Windenergie und solarer Strahlung stehen. Entscheidend für die Wettbewerbsfähigkeit regional erzeugten Wasserstoffs wird der Aufbau kostengünstiger und einfach handhabbarer Logistikstrukturen (z.B. mit LOHCs) sein, mit denen vor allem hochpreisige Verbrauchersegmente erschlossen werden können.

Aufgrund der geringen überregionalen und transkontinentalen Transportkosten könnte für Großverbraucher wie Stahlwerke der Aufbau transkontinentaler Logistikstrukturen die Nutzung von Importwasserstoff begünstigen.

Weiterführende Literatur

- [1] K. Roh, L. C. Brée, K. Perrey, A. Bulan, and A. Mitsos, "Flexible operation of switchable chlor-alkali electrolysis for demand side management," *Appl. Energy*, vol. 255, no. June, p. 113880, 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.113880.
- [2] M. Vos, J. Douma, and A. Van den Noort, "Study on the Import of Liquid Renewable Energy: Technology Cost Assessment," DNV GL, 2020. [Online]. Available: <https://www.dnv.com/power-renewables/index.html>.
- [3] I. Dimitriou, H. Goldingay, and A. V Bridgwater, "Techno-economic and uncertainty analysis of Biomass to Liquid (BTL) systems for transport fuel production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 88, no. November 2016, pp. 160–175, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.02.023.
- [4] M. Khzouz *et al.*, "Life Cycle Costing Analysis : TooTools and Applications for Determining Hydrogen Production Cost for Fuel Cell Vehicle Technology," *Energies*, vol. 13, p. 3783, 2020.
- [5] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67. Elsevier Ltd, pp. 597–611, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [6] M. Kayfeci, A. Keçebaş, and M. Bayat, "Hydrogen production," in *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*, Elsevier, 2019, pp. 45–83.
- [7] Office of, Energy Efficiency & Renewable Energy, Forrestal Building, S. 1000 Independence Avenue, and D. 20585 Washington, "Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan," 2015.
- [8] S. K. Karuturi *et al.*, "Over 17% Efficiency Stand-Alone Solar Water Splitting Enabled by Perovskite-Silicon Tandem Absorbers," *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 28, p. 2000772, Jul. 2020, doi: 10.1002/aenm.202000772.
- [9] W. H. Cheng *et al.*, "Monolithic Photoelectrochemical Device for Direct Water Splitting with 19% Efficiency," *ACS Energy Lett.*, vol. 3, no. 8, pp. 1795–1800, Aug. 2018, doi: 10.1021/acsenergylett.8b00920.
- [10] J. Karl, *Dezentrale Energiesysteme: Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*. Oldenbourg Verlag, 2012.
- [11] J. Brauns and T. Turek, "Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: A review," *Processes*, vol. 8, no. 2, 2020, doi: 10.3390/pr8020248.
- [12] M. Felgenhauer and T. Hamacher, "State-of-the-art of commercial electrolyzers and on-site hydrogen generation for logistic vehicles in South Carolina," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 5, pp. 2084–2090, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.043.
- [13] A. Buttler and H. Spliethoff, "Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. February, pp. 2440–2454, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.003.
- [14] F. Klauke, C. Hoffmann, M. Hofmann, and G. Tsatsaronis, "Impact of the chlorine value chain on the demand response potential of the chloralkali process," *Appl. Energy*, vol. 276, no. May, 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.115366.
- [15] Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena) Energiesysteme, "dena-Netzstudie II – Integration erneuerbarer Energien in die deutsche Stromversorgung im Zeitraum 2015 – 2020 mit Ausblick 2025 Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse durch die Projektsteuerungsgruppe." pp. 1–28, 2010, [Online]. Available: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:dena-Netzstudie+II+?+Integration+erneuerbarer+Energien+in+die+deutsche+Stromversorgung+im+Zeitraum+2015+?+2020+mit+Ausblick+2025#0>.
- [16] I. Garcia-Herrero, M. Margallo, R. Onandía, R. Aldaco, and A. Irabien, "Life Cycle Assessment model for the chlor-alkali process: A comprehensive review of resources and

- available technologies," *Sustain. Prod. Consum.*, vol. 12, no. September 2016, pp. 44–58, 2017, doi: 10.1016/j.spc.2017.05.001.
- [17] T. Smolinka *et al.*, "Industrialisierung der Wasser elektrolyse in Deutschland: Chancen und Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme," 2018.
- [18] G. Tjarks, *PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen*. .
- [19] A. Manabe *et al.*, "Basic study of alkaline water electrolysis," *Electrochim. Acta*, vol. 100, pp. 249–256, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.12.105.
- [20] Y. Leng, G. Chen, A. J. Mendoza, T. B. Tighe, M. A. Hickner, and C. Y. Wang, "Solid-state water electrolysis with an alkaline membrane," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 22, pp. 9054–9057, Jun. 2012, doi: 10.1021/ja302439z.
- [21] H. Dotan *et al.*, "Decoupled hydrogen and oxygen evolution by a two-step electrochemical–chemical cycle for efficient overall water splitting," *Nat. Energy*, vol. 4, no. 9, pp. 786–795, 2019, doi: 10.1038/s41560-019-0462-7.
- [22] C. Hebling *et al.*, "Eine Wasserstoff-Roadmap für Deutschland," p. 51, 2019.
- [23] "BMWi - Grünbuch Energieeffizienz." .
- [24] F. Scheepers *et al.*, "Temperature optimization for improving polymer electrolyte membrane-water electrolysis system efficiency," *Appl. Energy*, vol. 283, p. 116270, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.116270.
- [25] Y. Wang, D. F. Ruiz Diaz, K. S. Chen, Z. Wang, and X. C. Adroher, "Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells – A review," *Mater. Today*, vol. 32, no. xx, pp. 178–203, 2020, doi: 10.1016/j.mattod.2019.06.005.
- [26] T. Smolinka and M. Günther, "'Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien' Kurzfassung des Abschlussberichts."
- [27] P. R. Schmidt, W. Zittel, W. Weindorf, and T. Raksha, "Renewables in Transport 2050 - Empowering a sustainable mobility future with zero emission fuels from renewable electricity," Frankfurt am Main, 2016.
- [28] Z. Chehade, C. Mansilla, P. Lucchese, S. Hilliard, and J. Proost, "Review and analysis of demonstration projects on power-to-X pathways in the world," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 51, pp. 27637–27655, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.260.
- [29] M. C. Tucker, "Progress in metal-supported solid oxide electrolysis cells: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 46, pp. 24203–24218, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.300.
- [30] C. E. Frey, Q. Fang, D. Sebold, L. Blum, and N. H. Menzler, "A Detailed Post Mortem Analysis of Solid Oxide Electrolyzer Cells after Long-Term Stack Operation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 5, pp. F357–F364, 2018, doi: 10.1149/2.0961805jes.
- [31] Y. Zheng *et al.*, "A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): Advanced materials and technology," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 5, pp. 1427–1463, 2017, doi: 10.1039/c6cs00403b.
- [32] Y. Pang, *Plasma-assisted Gasification of Biomass and its Byproducts*, Dissertati. Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2020.
- [33] N. Dahmen *et al.*, "The bioliq process for producing synthetic transportation fuels," *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 6, no. 3, p. e236, 2017.
- [34] J. Vogels, "Industrial Scale Hydrogen Production from Biomass via CHOREN's Unique Carbo-V-process," 2010.
- [35] S. Bengtsson, "The CHRISGAS project," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. SUPPL. 1, pp. S2–S7, 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.08.012.
- [36] J. Karl and T. Pröll, "Steam gasification of biomass in dual fluidized bed gasifiers: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 98, pp. 64–78, 2018.
- [37] K. H. van Heek, H.-J. Mühlen, and H. Jüntgen, "Progress in the Kinetics of Coal and Char Gasification," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 10, pp. 411–419, 1987.
- [38] M. Mayer, H. J. Mühlen, and C. Schmid, "Blue Tower hydrogen from biomass," 2004.
- [39] C. M. Van Der Meijden, *Development of the MILENA gasification technology for the production of Bio-SNG the MILENA*, no. December. 2010.

- [40] J. Karl, "Biomass heat pipe reformer—design and performance of an indirectly heated steam gasifier," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 4, no. 1, pp. 1–14, 2014.
- [41] K. C. Christoforidis and P. Fornasiero, "Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply," *ChemCatChem*, vol. 9, no. 9, pp. 1523–1544, May 2017, doi: 10.1002/cctc.201601659.
- [42] M. Wietschel, *Energietechnologien 2050 - Schwerpunkte für Forschung und Entwicklung*. Stuttgart: Fraunhofer Verlag, 2010.
- [43] C. N. R. Rao and S. Dey, "Solar thermochemical splitting of water to generate hydrogen," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 114, no. 51, National Academy of Sciences, pp. 13385–13393, Dec. 2017, doi: 10.1073/pnas.1700104114.
- [44] H. I. Villafán-Vidales, C. A. Arancibia-Bulnes, P. J. Valades-Pelayo, H. Romero-Paredes, A. K. Cuentas-Gallegos, and C. E. Arreola-Ramos, "Hydrogen from solar thermal energy," in *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*, Elsevier, 2019, pp. 319–363.
- [45] J. Gonzalez-Aguilar ✕, M. Romero ✕, and A. Vidal, "Current Status of Solar Thermochemistry in Spain," 2015.
- [46] J. Töpler Jochen Lehmann Hrsg, "Wasserstoff und Brennstoffzelle Technologien und Marktperspektiven 2. Auflage."
- [47] H. Schmieder, E. Henrich, and E. Dinjus, "Forschungszentrum Karlsruhe Wasserstoffgewinnung durch Wasserspaltung mit Biomasse und Kohle," 2000.
- [48] V. . Inglezakis, S. . Pouloupoulos, E. Arkhangelsky, A. . Zorpas, and A. . Menegaki, "Chapter 3 - Hydrogen production | Elsevier Enhanced Reader," 2016. .
- [49] Z. Xu *et al.*, "Photosynthetic hydrogen production by droplet-based microbial micro-reactors under aerobic conditions," *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–10, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-19823-5.
- [50] R. Thauer, "Limitation of Microbial H₂-Formation Via Fermentation.," 1977. .
- [51] V. Abfall and H. Berichte, *Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen*. .
- [52] K. Kano *et al.*, "Applications to Biofuel Cells and Bioreactors," in *Enzymatic Bioelectrocatalysis*, Springer Singapore, 2021, pp. 115–131.
- [53] E. S. Heidrich, J. Dolfig, K. Scott, S. R. Edwards, C. Jones, and T. P. Curtis, "Production of hydrogen from domestic wastewater in a pilot-scale microbial electrolysis cell," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 97, no. 15, pp. 6979–6989, Aug. 2013, doi: 10.1007/s00253-012-4456-7.
- [54] R. E. Rodríguez-Lugo, M. Trincado, M. Vogt, F. Tewes, G. Santiso-Quinones, and H. Grützmaier, "A homogeneous transition metal complex for clean hydrogen production from methanol-water mixtures," *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 4, pp. 342–347, 2013, doi: 10.1038/nchem.1595.
- [55] E. J. Kim, J. E. Kim, and Y. H. P. J. Zhang, "Ultra-rapid rates of water splitting for biohydrogen gas production through: In vitro artificial enzymatic pathways," *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 8, pp. 2064–2072, Aug. 2018, doi: 10.1039/c8ee00774h.
- [56] J. Woodward, K. A. Cordray, R. J. Edmonston, M. Blanco-Rivera, S. M. Mattingly, and B. R. Evans, "Enzymatic hydrogen production: Conversion of renewable resources for energy production," *Energy and Fuels*, vol. 14, no. 1, pp. 197–201, Jan. 2000, doi: 10.1021/ef990126l.
- [57] Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, and A. Aihemaiti, "A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming," *Energy Convers. Manag.*, vol. 171, no. April, pp. 133–155, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.05.083.
- [58] K. Großmann, P. Treiber, and J. Karl, "Steam methane reforming at low S/C ratios for power-to-gas applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 40, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.007.
- [59] K. Großmann, T. Dellermann, M. Dillig, and J. Karl, "Coking behavior of nickel and a rhodium based catalyst used in steam reforming for power-to-gas applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 16, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.073.
- [60] M. Usman, W. M. A. Wan Daud, and H. F. Abbas, "Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 710–744, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.02.026.
- [61] N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. A. Tarboush, J. Zeaiter, and M. N. Ahmad, "Catalyst design

- for dry reforming of methane: Analysis review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. December 2016, pp. 2570–2585, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.076.
- [62] S. Koppatz, C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, T. Marquard-Moellenstedt, and M. Specht, "H₂ rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO₂ absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 7–8, pp. 914–921, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.03.016.
- [63] J. Fuchs *et al.*, "The impact of bed material cycle rate on in-situ CO₂ removal for sorption enhanced reforming of different fuel types," *Energy*, vol. 162, pp. 35–44, 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.07.199.
- [64] D. Höftberger and J. Karl, "Self-Fluidization in an Indirectly Heated Calciner," *Chem. Eng. Technol. Technol.*, vol. 36, no. 9, pp. 1533–1538, 2013.
- [65] M. Luo *et al.*, "Review of hydrogen production using chemical-looping technology," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, no. April, pp. 0–1, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.07.007.
- [66] X. Zhang and H. Jin, "Thermodynamic analysis of chemical-looping hydrogen generation," *Appl. Energy*, vol. 112, pp. 800–807, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.02.058.
- [67] J. M. Leimert and J. Karl, "Nickel membranes for in-situ hydrogen separation in high-temperature fluidized bed gasification processes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 22, pp. 9355–9366, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.073.
- [68] J. M. Leimert, "Hydrogen Generation from solid Feedstock based on the Heatpipe Reformer Technology," Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 2018.
- [69] F. Fabry, C. Rehmet, V. Rohani, and L. Fulcheri, "Waste gasification by thermal plasma: a review," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 4, no. 3, pp. 421–439, 2013.
- [70] Y. Pang, T. Hammer, D. Müller, and J. Karl, "Investigation of Nonthermal Plasma Assisted Charcoal Gasification for Production of Hydrogen-Rich Syngas," *Processes*, vol. 7, no. 2, 2019, doi: 10.3390/pr7020114.
- [71] M. T. Munir, I. Mardon, S. Al-Zuhair, A. Shawabkeh, and N. U. Saqib, "Plasma gasification of municipal solid waste for waste-to-value processing," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 116, no. August, p. 109461, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109461.
- [72] P. Runge, C. Sölch, J. Albert, P. Wasserscheid, G. Zöttl, and V. Grimm, "Economic Comparison of Electric Fuels Produced at Excellent Locations for Renewable Energies: A Scenario for 2035," *SSRN Electron. J.*, 2020, doi: 10.2139/ssrn.3623514.
- [73] G. Brändle, M. Schönfisch, and S. Schulte, "Estimating Long-Term Global Supply Costs for Low-Carbon Hydrogen," *Inst. Energy Econ. Univ. Col.*, no. 20, 2020.
- [74] M. Vos, J. Douma, and A. Van den Noort, "Study on the Import of Liquid Renewable Energy: Technology Cost Assessment," no. October, 2020.
- [75] R. Raj, S. Ghandehariun, A. Kumar, J. Geng, and M. Linwei, "A techno-economic study of shipping LNG to the Asia-Pacific from Western Canada by LNG carrier," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 34, pp. 979–992, 2016, doi: 10.1016/j.jngse.2016.07.024.
- [76] R. K. Ahluwalia, J.-K. Peng, and T. Q. Hua, *Cryo-compressed hydrogen storage*. Elsevier Ltd., 2016.
- [77] L. Bonadio, "Liquid Hydrogen Storage," in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 2009.
- [78] U. F. Cardella, "Large-scale hydrogen liquefaction under the aspect of economic viability," TU München, 2018.
- [79] R. Gerboni, *Introduction to hydrogen transportation*. Elsevier Ltd., 2016.
- [80] B. Drolet, J. Gretz, D. Kluskens, F. Sandmann, and R. Wurster, "The Euro-Québec Hydro-Hydrogen Pilot Project [EQHHPP]: Demonstration phase," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 21, no. 4, pp. 305–316, Apr. 1996, doi: 10.1016/0360-3199(95)00083-6.
- [81] S. Tenge and A. Brandes, "Erstmals 20 Prozent Wasserstoff im deutschen Gasnetz:," *Energ. | wasser-praxis*, pp. 70–71, 2019.
- [82] E. Ohaeri, U. Eduok, and J. Szpunar, "Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–34, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.064.
- [83] S. Cerniauskas, A. Jose, C. Junco, T. Grube, M. Robinius, and D. Stolten, "Options of natural gas pipeline reassignment for hydrogen: Cost assessment for a Germany case study," *Int. J.*

- Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 21, pp. 12095–12107, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.121.
- [84] N. B. McNelis *et al.*, "A summary of the slush hydrogen technology program for the national aero-space plane," *Int. Aerosp. Planes Hypersonics Technol.*, no. April 1995, 1995, doi: 10.2514/6.1995-6056.
- [85] K. Ohira, *Slush hydrogen production, storage, and transportation*, no. m. Elsevier Ltd., 2016.
- [86] O. Sultan and H. Shaw, "Study of automotive storage of hydrogen using recyclable liquid chemical carriers," *NASA STI/Recon Tech. Rep. N*, vol. 76, p. 33642, 1975.
- [87] G. P. Pez, A. R. Scott, A. C. Cooper, and H. Cheng, "Hydrogen storage by reversible hydrogenation of pi-conjugated substrates," US7101530B2, 2006.
- [88] M. Niermann, A. Beckendorff, M. Kaltschmitt, and K. Bonhoff, "Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) – Assessment based on chemical and economic properties," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 13, pp. 6631–6654, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.199.
- [89] D. Teichmann, W. Arlt, and P. Wasserscheid, "Liquid Organic Hydrogen Carriers as an efficient vector for the transport and storage of renewable energy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 23, pp. 18118–18132, 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.08.066.
- [90] K. Müller, R. Aslam, A. Fischer, K. Stark, P. Wasserscheid, and W. Arlt, "Experimental assessment of the degree of hydrogen loading for the dibenzyl toluene based LOHC system," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 47, pp. 22097–22103, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.196.
- [91] Y. Okada, K. Imagawa, and M. Yasuic, "Development of novel dehydrogenation catalyst for hydrogen carrier system.," 2018.
- [92] P. C. Rao and M. Yoon, "Potential Liquid-Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Systems: A Review on Recent Progress," *Energies*, vol. 13, no. 22, p. 6040, 2020, doi: 10.3390/en13226040.
- [93] H. Jorschick, S. Dürr, P. Preuster, A. Bösmann, and P. Wasserscheid, "Operational Stability of a LOHC-Based Hot Pressure Swing Reactor for Hydrogen Storage," *Energy Technol.*, vol. 7, no. 1, pp. 146–152, 2019, doi: 10.1002/ente.201800499.
- [94] G. Sievi *et al.*, "Towards an efficient liquid organic hydrogen carrier fuel cell concept," *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, no. 7, pp. 2305–2314, 2019.
- [95] M. Reuß, T. Grube, M. Robinius, P. Preuster, P. Wasserscheid, and D. Stolten, "Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model," *Appl. Energy*, vol. 200, pp. 290–302, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.050.
- [96] J. Karl and M. Neubert, "Biofuels production and processing technology," *Biofuels p.*, M. R. Riazi and D. Chiaramonti, Eds. CRC Press, 2017.
- [97] M. E. Dry, "High quality diesel via the Fischer – Tropsch process – a review," vol. 50, no. July 2001, pp. 43–50, 2002, doi: 10.1002/jctb.527.
- [98] M. Neubert, J. Widzowski, S. Rönsch, P. Treiber, M. Dillig, and J. Karl, "Simulation-Based Evaluation of a Two-Stage Small-Scale Methanation Unit for Decentralized Applications," *Energy and Fuels*, vol. 31, no. 2, 2017, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b02793.
- [99] A. Hauser, M. Weitzer, S. Gunsch, D.-I. M. Neubert, and I. J. Karl, "Dynamic methanation of by-product gases from the steel industry in the scope of the project i³upgrade," in *International Conference on Polygeneration Strategies*, 2019, vol. 18, p. 19th.
- [100] H. J. Venvik and J. Yang, "Catalysis in microstructured reactors: Short review on small-scale syngas production and further conversion into methanol, DME and Fischer-Tropsch products," *Catal. Today*, vol. 285, pp. 135–146, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2017.02.014.
- [101] M. Thema, F. Bauer, and M. Sterner, "Power-to-Gas: Electrolysis and methanation status review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 112, pp. 775–787, 2019.
- [102] M. Neubert, A. Hauser, B. Pourhossein, M. Dillig, and J. Karl, "Experimental evaluation of a heat pipe cooled structured reactor as part of a two-stage catalytic methanation process in power-to-gas applications," *Appl. Energy*, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.08.002.
- [103] R. Rauch, J. Hrbek, and H. Hofbauer, "Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas," *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 3, no. 4, pp. 343–362, 2014, doi: 10.1002/wene.97.
- [104] P. Haro, P. Ollero, A. L. Villanueva Perales, and A. Gómez-Barea, "Thermochemical biorefinery

- based on dimethyl ether as intermediate: Technoeconomic assessment," *Appl. Energy*, vol. 102, pp. 950–961, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2012.09.051.
- [105] I. Kiendl, H. Schmaderer, N. Scho, and H. Klein, "Experimentelle und theoretische Betrachtungen der Methanol- und direkten DME-Synthese im," no. 6, pp. 736–745, 2020, doi: 10.1002/cite.201900164.
- [106] C. J. Baranowski, A. M. Bahmanpour, and O. Kröcher, "Catalytic synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers (OME): A review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 217, pp. 407–420, 2017.
- [107] S. Wang and T. Notteboom, "The Adoption of Liquefied Natural Gas as a Ship Fuel: A Systematic Review of Perspectives and Challenges," *Transp. Rev.*, vol. 34, no. 6, pp. 749–774, 2014, doi: 10.1080/01441647.2014.981884.
- [108] J. L. Osorio-Tejada, E. Llera-Sastresa, and S. Scarpellini, "Liquefied natural gas: Could it be a reliable option for road freight transport in the EU?," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, no. December 2015, pp. 785–795, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.104.
- [109] A. Klerke, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, and T. Vegge, "Ammonia for hydrogen storage: Challenges and opportunities," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, no. 20, pp. 2304–2310, 2008, doi: 10.1039/b720020j.
- [110] G. Thomas and G. Parks, "Potential Roles of Ammonia in a Hydrogen Economy," 2006. [Online]. Available: https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/nh3_aper.pdf.
- [111] K. H. R. Rouwenhorst, A. G. J. Van der Ham, G. Mul, and S. R. A. Kersten, "Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 114, no. July 2019, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.109339.
- [112] M. Comotti and S. Frigo, "Hydrogen generation system for ammonia–hydrogen fuelled internal combustion engines," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 33, pp. 10673–10686, 2015.
- [113] N. De Vries, "Safe and effective application of ammonia as a marine fuel," 2019.
- [114] N. J. J. Dekker and G. Rietveld, "Highly efficient conversion of ammonia in electricity by solid oxide fuel cells," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 499–502, 2006, doi: 10.1115/1.2349536.
- [115] J. F. Petit, P. Miele, and U. B. Demirci, "Ammonia borane H₃N[sbnd]BH₃ for solid-state chemical hydrogen storage: Different samples with different thermal behaviors," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 34, pp. 15462–15470, 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.097.
- [116] Y. Kojima and M. Yamaguchi, "Ammonia storage materials for nitrogen recycling hydrogen and energy carriers," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 16, pp. 10233–10246, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.145.
- [117] J. W. Makepeace *et al.*, "Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high-density hydrogen storage: Recent progress," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 15, pp. 7746–7767, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.144.
- [118] H. Liu, "Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge," *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 10, pp. 1619–1640, 2014, doi: 10.1016/S1872-2067(14)60118-2.
- [119] S. Giddey, S. P. S. Badwal, C. Munnings, and M. Dolan, "Ammonia as a Renewable Energy Transportation Media," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 11, pp. 10231–10239, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02219.
- [120] A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W. I. F. David, and P. J. Bowen, "Ammonia for power," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 69, pp. 63–102, 2018, doi: 10.1016/j.pecs.2018.07.001.
- [121] C. H. Christensen *et al.*, "Metal ammine complexes for hydrogen storage," pp. 4106–4108, 2005, doi: 10.1039/b511589b.
- [122] F.-R. Block, *Studie zur kontinuierlichen Wasserstoffgewinnung durch Wasserdampferzeugung an Metallen*. Springer-Verlag, 2013.
- [123] A. Messerschmitt, "Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff," AT88373B, 1913.
- [124] K. Otsuka, C. Yamada, T. Kaburagi, and S. Takenaka, "Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 3, pp. 335–342, 2003, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00070-8.
- [125] F. Erogbogbo *et al.*, "On-Demand Hydrogen Generation using Nanosilicon: Splitting Water

- without Light, Heat, or Electricity," 2012.
- [126] J. M. Leimert, M. Neubert, P. Treiber, M. Dillig, and J. Karl, "Combining the Heatpipe Reformer technology with hydrogen-intensified methanation for production of synthetic natural gas," *Appl. Energy*, vol. 217, no. November 2017, pp. 37–46, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.02.127.
- [127] K. Müller *et al.*, "Liquid Organic Hydrogen Carriers: Thermophysical and Thermochemical Studies of Benzyl- and Dibenzyl-toluene Derivatives," 2015, doi: 10.1021/acs.iecr.5b01840.
- [128] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, and M. Hirscher, "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 9, pp. 1121–1140, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
- [129] A. Schneemann *et al.*, "Nanostructured Metal Hydrides for Hydrogen Storage," *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 22, pp. 10775–10839, 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00313.
- [130] J. Graetz, "New approaches to hydrogen storage," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 73–82, 2009, doi: 10.1039/b718842k.
- [131] N. Endo, Y. Segawa, K. Goshome, E. Shimoda, T. Nozu, and T. Maeda, "Use of cold start-up operations in the absence of external heat sources for fast fuel cell power and heat generation in a hydrogen energy system utilizing metal hydride tanks," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 56, pp. 32196–32205, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.194.
- [132] F. Sclüth, B. Bogdanović, and M. Felderhoff, "Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage," *Chem. Commun.*, no. 20, pp. 2249–2258, 2004, doi: 10.1039/b406522k.
- [133] J. Eppinger and K. Huang, "Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier," 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.6b00574.
- [134] K. Tedsree *et al.*, "Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag–Pd core–shell nanocatalyst," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 5, pp. 302–307, 2011, doi: 10.1039/c2ee21928j.
- [135] X. Wang, Q. Meng, L. Gao, Z. Jin, and J. Ge, "ScienceDirect Recent progress in hydrogen production from formic acid decomposition," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 1–17, 2018, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.146.
- [136] C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, and T. Barnard, "Direct formic acid fuel cells," vol. 111, pp. 83–89, 2002.
- [137] P. Preuster and J. Albert, "Biogenic Formic Acid as a Green Hydrogen Carrier," pp. 501–509, 2018, doi: 10.1002/ente.201700572.
- [138] J. Reichert and J. Albert, "Detailed kinetic investigations on the selective oxidation of biomass to formic acid (OxFA process) using model substrates and real biomass Detailed kinetic investigations on the selective oxidation of biomass to formic acid (OxFA process) using model substrates and real biomass A detailed kinetic analysis of the selective catalytic oxidation of different biogenic," 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b01723.
- [139] P. T. Aakko-Saksa, C. Cook, J. Kiviahho, and T. Repo, "Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy – Review and discussion," *J. Power Sources*, vol. 396, no. April, pp. 803–823, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.011.
- [140] K. Müller, K. Stark, B. Müller, and W. Arlt, "Amine Borane Based Hydrogen Carriers: An Evaluation," 2012.
- [141] A. F. Dalebrook, W. Gan, and M. Grasemann, "Hydrogen storage: beyond conventional methods," 2013, doi: 10.1039/c3cc43836h.
- [142] R. Moury, G. Moussa, U. B. Demirci, J. Hannauer, and S. Bernard, "Hydrazine borane: synthesis , characterization , and application prospects in chemical hydrogen storage," pp. 1–5, 2012.
- [143] N. B. Mckeown, "Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs)," vol. 202, no. May, 2020.
- [144] S. Bi, C. Yang, W. Zhang, J. Xu, and L. Liu, "Two-dimensional semiconducting covalent organic frameworks via condensation at arylmethyl carbon atoms," *Nat. Commun.*, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-10504-6.
- [145] D. A. Gomez-Gualdrón *et al.*, "Environmental Science frameworks for cryo-adsorbed hydrogen storage †," pp. 3279–3289, 2016, doi: 10.1039/c6ee02104b.
- [146] P. Chiesa, G. Lozza, and L. Mazzocchi, "Using hydrogen as gas turbine fuel," *J. Eng. Gas Turbines Power*, vol. 127, no. 1, pp. 73–80, 2005, doi: 10.1115/1.1787513.
- [147] A. Cappelletti and F. Martelli, "Investigation of

- a pure hydrogen fueled gas turbine burner," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 15, pp. 10513–10523, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.104.
- [148] P. Therkelsen, T. Werts, V. McDonell, and S. Samuelsen, "Analysis of NO_x formation in a hydrogen-fueled gas turbine engine," *J. Eng. Gas Turbines Power*, vol. 131, no. 3, pp. 1–10, 2009, doi: 10.1115/1.3028232.
- [149] G. L. Juste, "Hydrogen injection as additional fuel in gas turbine combustor. Evaluation of effects," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 2112–2121, 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.02.006.
- [150] D. W. Davis, P. L. Therkelsen, D. Littlejohn, and R. K. Cheng, "Effects of hydrogen on the thermo-acoustics coupling mechanisms of low-swirl injector flames in a model gas turbine combustor," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, no. 2, pp. 3135–3143, 2013, doi: 10.1016/j.proci.2012.05.050.
- [151] E. Karlis, Y. Liu, Y. Hardalupas, and A. M. K. P. Taylor, "H₂ enrichment of CH₄ blends in lean premixed gas turbine combustion: An experimental study on effects on flame shape and thermoacoustic oscillation dynamics," *Fuel*, vol. 254, no. September 2018, p. 115524, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.05.107.
- [152] M. Schumacher, "Einfluss des Brennverfahrens auf die Thermodynamik des Wasserstoffmotors mit Niederdruck-Direkteinblasung," FAU Erlangen-Nürnberg, 2019.
- [153] S. Verhelst, J. Demuyne, R. Sierens, R. Scarcelli, N. S. Matthias, and T. Wallner, *Update on the Progress of Hydrogen-Fueled Internal Combustion Engines*. Elsevier, 2013.
- [154] L. Jörissen and J. Garcke, "Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEFC) Stand und Perspektiven," in *Wasserstoff und Brennstoffzelle*, Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 241–281.
- [155] F. Ning *et al.*, "Flexible and Lightweight Fuel Cell with High Specific Power Density," *ACS Nano*, vol. 11, no. 6, pp. 5982–5991, Jun. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b01880.
- [156] "Comparison of Fuel Cell Technologies | Department of Energy," *Department of Energy Efficiency and Renewable Energy Fuel Cell Technologies Program*. 2011.
- [157] R. E. Rosli *et al.*, "A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 14, pp. 9293–9314, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.211.
- [158] Maria van der Hoeven, "Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells," 2015.
- [159] X. Zhang, "Current status of stationary fuel cells for coal power generation," *Clean Energy*, vol. 2, no. 2. Oxford University Press, pp. 126–139, Oct. 2018, doi: 10.1093/ce/zky012.
- [160] "FCE deploys SOFC in Pennsylvania, 1.4 MW MCFC in California," *Fuel Cells Bull.*, vol. 2019, no. 5, p. 8, May 2019, doi: 10.1016/s1464-2859(19)30194-4.
- [161] R. Bove, A. Moreno, and S. Mcphail, "International Status of Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) Technology," 2008.
- [162] S. Campanari *et al.*, "Energy Procedia Application of MCFCs for active CO₂ capture within natural gas combined cycles," *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 1235–1242, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.01.179.
- [163] S. Beer, O. J. Haidn, and H. Willms, "Control of Stoichiometric Propellant Supply in a H₂/O₂ Spinning Reserve System," 1991.
- [164] S. Beer, F. Karsten, O. J. Haidn, and H. Willms, "Regelung eines H₂/O₂-Dampferzeugers mit Hilfe eines modifizierten Zirkondioxid Sensors," *Chem.-Ing.-Tech.*, vol. 65, no. 8, pp. 954–956, 1993.
- [165] O. J. Haidn, K. Fröhlke, J. Carl, and S. Weingartner, "Improved combustion efficiency of a H₂/o₂ steam generator for spinning reserve application," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 23, no. 6, pp. 491–497, 1998, doi: 10.1016/s0360-3199(97)00034-7.
- [166] S. Schimek, P. Stathopoulos, T. Tanneberger, and C. O. Paschereit, "GT2015-43149," pp. 1–7, 2019.
- [167] N. Siwczak, D. Gustav, M. Höltermann, and F. D. R. Scharf, "Potentiale der Wasserstoff-Sauerstoff-Verbrennung zur Bereitstellung von Sekundenreserve in Dampfkraftwerken," 2020.
- [168] D.-I. H. Wilk, "Integration von Brennstoffzellen-Heizsystemen in das elektrische und thermische System von Gebäuden," 2002.
- [169] P. Kurzweil and P. Kurzweil, "Phosphorsäure Brennstoffzelle (PAFC)," in *Brennstoffzellentechnik*, 2016, pp. 163–178.

- [170] M. Warshay and P. R. Prokopius, "The Fuel Cell in Space: Yesterday, Today and Tomorrow."
- [171] IEA, "The Future of Hydrogen The Future of Hydrogen," 2019.
- [172] J. W. Erisman, M. A. Sutton, J. Galloway, Z. Klimont, and W. Winiwarter, "How a century of ammonia synthesis changed the world," *Nat. Geosci.*, vol. 1, no. 2008, pp. 636–639, 2008.
- [173] K. He and L. Wang, "A review of energy use and energy-efficient technologies for the iron and steel industry," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, no. June 2015, pp. 0–1, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.007.
- [174] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), "Klimabilanz von Erdgas," Hannover, 2020.
- [175] R. W. Howarth and R. W. Howarth, "Methane emissions from fossil fuels: exploring recent changes in greenhouse-gas reporting requirements for the State of New York changes in greenhouse-gas reporting requirements for the State of New York," *J. Integr. Environ. Sci.*, vol. 17, no. 3, pp. 69–81, 2020, doi: 10.1080/1943815X.2020.1789666.
- [176] M. Ouda, F. K. Mantei, M. Elmehlawy, R. J. White, H. Klein, and S. K. Fateen, "Reaction Chemistry & Engineering Describing oxymethylene ether synthesis based on the application of non-stoichiometric Gibbs," pp. 277–292, 2018, doi: 10.1039/c8re00006a.

Impressum

| | |
|----------------------------------|--|
| Herausgeber: | Energie Campus Nürnberg |
| Anschrift: | Energie Campus Nürnberg, Geschäftsstelle Fürther Str. 250, „Auf AEG“, 90429 Nürnberg Telefon: 0911 / 56854 9120 Fax: 0911 / 56854 9121 Mail: info@encn.de www.encn.de |
| Redaktion/Gestaltung/Bildrechte: | Lehrstuhl für Energieverfahrenstechnik Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg Fürther Straße 244f D-90429 Nürnberg Deutschland www.evt.cbi.fau.de |
| DOI: | 10.5281/zenodo.7918272 |