

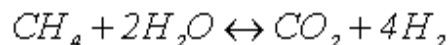
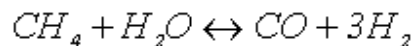
Wasserstoff- Möglichkeiten der Herstellung

Bei einer Produktion von mehr als 500 Milliarden Kubikmeter Wasserstoff pro Jahr haben sich bereits eine Reihe großtechnischer Methoden zu seiner Erzeugung etabliert. Dabei lässt sich Wasserstoff aus fossilen Quellen, aus Biomasse oder aus Wasser gewinnen.

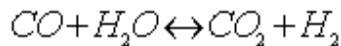
Die Wasserstoffgewinnung aus fossilen Quellen

Die Dampfreformierung

Bei dieser Art der Wasserstoffherstellung werden leichte Kohlenwasserstoffe (Erdgas, Benzin aber auch Biomasse) endotherm katalytisch umgesetzt. Dies geschieht meist in großtechnischen Anlagen bei einer Temperatur von etwa 850°C und einem Druck von etwa 2,5 bar. Im ersten Umsetzungsprozess entstehen Wasserstoff, Kohlendioxid, Methan und Kohlenmonoxid. Dabei laufen folgende Reaktionsgleichungen ab:



Das entstandene Kohlenmonoxid wird anschließend im zweiten Prozessschritt, der sogenannten Shift-Reaktion weitgehend in Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt:

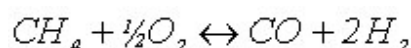


Anschließend wird das entstandene Gas mit Hilfe von einem Druckwechseladsorptions- oder Membranabtrennungsverfahren von unerwünschten Bestandteilen gereinigt und steht für die Befeuerung des Reformers zur Verfügung.

Die partielle Oxidation mit und ohne Katalysator

Bei der partiellen Oxidation werden Erdgas oder schwere Kohlenwasserstoffe (z. B. Rückstandsöle aus der Erdölverarbeitung, schweres Heizöl oder Diesel) mit Sauerstoff exotherm umgesetzt. Eine Zuführung von zusätzlicher Energie ist aufgrund der genauen Dosierung von Sauerstoff und Wasserdampf nicht erforderlich.

Bei der partiellen Oxidation findet neben einem ersten Umsetzungsprozess ebenfalls eine Shift-Reaktion statt, die das enthaltene Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Kohlendioxid und Wasserstoff weiter umsetzt. Das entstandene Kohlendioxid wird anschließend ebenfalls entfernt. Es läuft folgende Reaktionsgleichung ab:

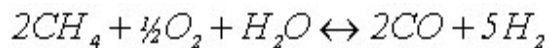


Bei der partiellen Oxidation kommen großtechnische Anlagen zum Einsatz, deren Kapazitäten bei über 20.000 m³/h Kohlenmonoxid und/oder 60.000 m³/h Wasserstoff liegen.

Neben den bereits genannten Brennstoffen lässt sich auch Kohle mit Hilfe der partiellen Oxidation in Wasserstoff umwandeln, was sich jedoch nur in „Kohleländern“ wirtschaftlich umsetzen lässt. Die Kohle wird hierzu gemahlen und bildet mit Wasser eine Suspension, deren Feststoffgehalt bei 50 - 70 % liegt.

Autotherme Reformierung

Die Autotherme Reformierung stellt eine Kombination von Dampfreformierung und partieller Oxidation dar. Ein Teil des benötigten Oxidators wird durch die Reduktion von Wasser bereitgestellt. Eine zusätzliche Energiezufuhr von außen ist, wie bei der partiellen Oxidation, nicht erforderlich, da die erforderliche Reaktionswärme im Reaktionsraum selbst erzeugt wird. Bei der autothermen Reformierung läuft folgende Reaktionsgleichung ab:



Die autotherme Reformierung verbraucht deutlich weniger Wärme als die Dampfreformierung und liefert ein wasserstoffreicheres Gas als die partielle Oxidation.

Das Kvaerner Verfahren

Anfang der achtziger Jahre entwickelte die norwegische Firma Kvaerner ein Verfahren. Dabei werden in einem Plasmabrenner, mit Hilfe eines elektrischen Lichtbogens, Kohlenwasserstoffe wie Erdgas oder Öl bei einer Temperatur von etwa 1600 Grad in reinen Kohlenstoff und Wasserstoff aufgetrennt. Die Vorteile dieses Prozesses ist die Vermeidung von Kohlendioxid-haltigen Emissionen.

Der Nachteil ist, dass dieser Prozess sehr viel Kühlwasser und Elektrizität benötigt und sich deshalb nur für die Produktion großer Wasserstoffmengen eignet. Das Kvaerner Verfahren befindet sich noch in der Erprobungsphase. Eine Pilotanlage, die seit April 1992 Wasserstoff herstellt, produziert aus 1000 Nm³/h Erdgas und 2100 kWe etwa 500 kg/h Aktivkohle und 2000 Nm³/h Wasserstoff. Diese Anlage arbeitet mit einem Wirkungsgrad von annähernd 100 %, wovon ca. 48 % im Wasserstoff, 10 % im Heißdampf und 40 % in der Aktivkohle enthalten sind.

Herstellung aus Biomasse

Neben der Verbrennung, die das "klassische" Verfahren zur Nutzung von Biomasse zur Energiegewinnung darstellt, kann Biomasse auch zur Wasserstoffherstellung verwendet werden. Die Umsetzung erfolgt dabei entweder mittels Vergasung oder Vergärung.

Durch anaerobe Methangärung kann vor allem Biomasse mit einem hohen Feuchtigkeitsgehalt oder flüssige Gülle zur Biogaserzeugung verwendet werden. Der Hauptbestandteil des Biogases ist Methan, das durch Dampfreformierung in Wasserstoff umgewandelt oder in einer Direktmethanol - Brennstoffzelle direkt als Brenngas verwendet werden kann.

Bei der Vergasung von Biomasse werden Vergaser eingesetzt, die je nach Verfahren mit Luft (evtl. hochangereichertem Sauerstoff) und Wasserdampf arbeiten. Das Ergebnis der Reaktion ist ein Gasmisch aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan. Dieses Gasmisch entsteht, abhängig vom Einsatz von Sauerstoff, entweder durch Reformierung oder durch partielle Oxidation. Bei der anschließenden Shift-Reaktion wird das Kohlenmonoxid mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt.

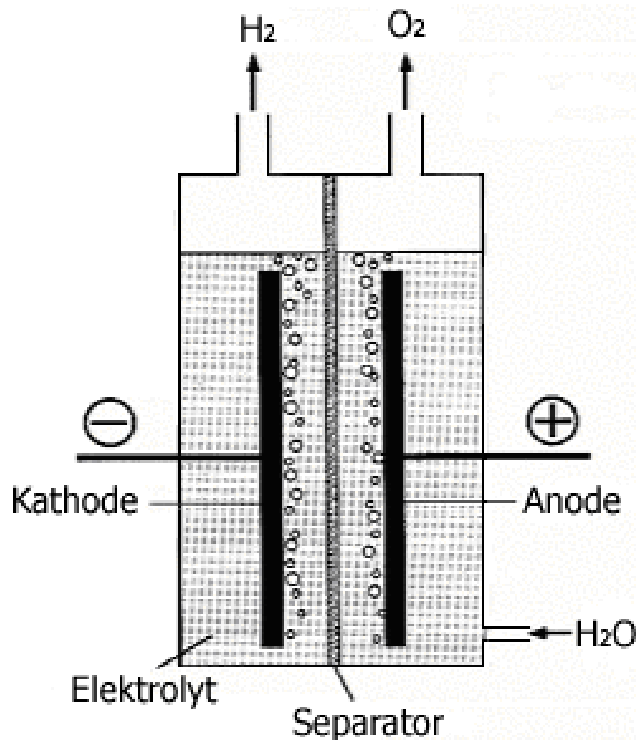
Herstellung aus Grünalgen

Grünalgen sind in der Lage Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff aufzuspalten. Sie verwenden hierzu das Enzym Hydrogenase und Energie, die durch Photosynthese gewonnenen. Die Wasserstoffproduktion der Grünalgen wird verstärkt, wenn man sie auf eine Schwefeldiät setzt. Dadurch wird der Stoffwechsel verlangsamt und der nicht verwertbare Energieüberschuss in Form von Wasserstoff an die Umwelt abgegeben. Dies geschieht ohne, die für die Photosynthese wichtigen, Eigenschaften zu stören. Forschern am Botanischen Institut der Universität von Bonn ist es gelungen das, für das Hydrogenase-Enzym verantwortliche, Gen zu isolieren und so zu verändern, dass es in der Lage ist zwei- bis dreimal so viel Wasserstoff zu produzieren wie seine natürlichen Verwandten.

Die Wasserstoffgewinnung aus Wasser

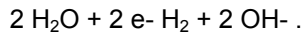
Die Elektrolyse

Bei der Elektrolyse wird Wasser mit einer Flüssigkeit versetzt, die den Ionentransport in der Flüssigkeit ermöglicht. Nach dem Anlegen einer Gleichspannung an den beiden Elektroden wird die chemische Verbindung des Elektrolyten aufgespalten. Wasser wird so in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, die jeweils an den beiden Elektroden entnommen werden können. Nachfolgende Abbildung zeigt das Prinzip der Elektrolyse.

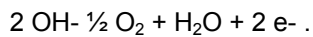


Schematischer Aufbau eines Elektrolyseurs

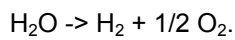
Die Elektrolyse von Wasser läuft in 2 Teilreaktionen ab. Die erste Reaktion findet beim Übertritt der Elektronen von der Kathode in den Elektrolyten statt, was Wasserstoff entstehen lässt. Sie lautet:



Die zweite Reaktion wird durch die Elektronen, die an der Anode abfließen und für die Entstehung von Sauerstoff verantwortlich sind ausgelöst. Sie lautet:



Somit ergibt sich eine Gesamtreaktionsgleichung der Elektrolyse von:



Um ein erneutes Vermischen der beiden Gase zu vermeiden werden Anode und Kathode durch einen Separator getrennt.

Bei der Elektrolyse können verschiedene Arten zur Anwendung kommen, die sich durch den Einsatz spezieller Elektrolyten unterscheiden. Diese sind im einzelnen:

- Alkalische Elektrolyse
- konventionelle Elektrolyse
- fortgeschrittene Elektrolyse
- Membranelektrolyse
- Polymerelektrolyse
- Hochtemperaturelektrolyse
- Festkörperelektrolyse.