

Solarer Wasserstoff – Innovative Techniken zur Erzeugung

Dr. Rainer Tamme

DLR

Rainer.Tamme@dlr.de

Dr. Christian Sattler

DLR

christian.sattler@dlr.de

Dr. Ludwig Jörissen

ZSW

ludwig.joerissen@zsw-bw.de

Einführung

Wasserstoff – chemisches Symbol H – kommt in der Natur nur in gebundener Form vor. Beispiele für chemische Verbindungen mit einem hohen Wasserstoffanteil sind Wasser (H₂O), Methan (CH₄) oder Methanol (CH₃OH). Auch Biomasse weist einen erheblichen Wasserstoffgehalt auf. Um Wasserstoff in reiner Form herzustellen, muss man ihn aus seinen Verbindungen durch chemische Umwandlung freisetzen. Da hierfür Energie aufgewendet werden muss, stellt Wasserstoff im Gegensatz zu den fossilen Rohstoffen wie Erdöl oder Erdgas keine Primärenergie dar.

Die jährliche weltweite Erzeugung beträgt etwa 500 Mrd. m³. In Deutschland liegt der Wasserstoffverbrauch derzeit bei etwa 19 Mrd. m³/a. Dies entspricht einem Energiegehalt von 216 PJ/a, was etwa 1,5 % des deutschen Primärenergieverbrauchs im Jahr 2001 darstellt. Unter energetischen Aspekten ist Wasserstoff daher aktuell noch als eher unbedeutend einzuordnen.

*Tabelle 1
Übersicht der derzeit
technisch relevanten
Wasserstoff Herstellungsprozesse*

	Dampf- reformierung	Partielle Oxidation	Kohle- Vergasung	CO ₂ Konvertierung
Verfahren	Allotherm Autotherm	Shell, Texaco u.a.	Winkler, Lurgi, Koppers-Totzek, Texaco u.a.	HT-Konvertierung TT-Konvertierung
Temperatur in °C	> 850	1200–1400	800–2000	HT: 350–500 TT: 200–250
Druck in bar	25	10–100	1–40	angepasst
Reaktionsmittel	H ₂ O	H ₂ O / O ₂	H ₂ O / O ₂	H ₂ O
Katalysator	Nickeloxid	-	-	Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃

Wasserstoff wird heute überwiegend in der chemischen und metallurgischen Industrie eingesetzt. Über 50 % werden zur Erzeugung wichtiger Zwischenverbindungen wie Ammoniak und Methanol oder für die Hydrierung organischer Zwischenverbindungen und in der Metallurgie genutzt. Ein geringerer Teil findet Verwendung in der Mineralölverarbeitung und in der Herstellung synthetischer Kraft- und Schmier-

stoffe. Der derartig eingesetzte Wasserstoff wird aus fossilen Energierohstoffen erzeugt. Hierbei weisen diverse Erdölfraktionen sowie Erdgas mit etwa 80 % den dominierenden Anteil auf. Bei der Herstellung kommen überwiegend thermische Verfahren mit Wasser als Reaktionsmittel zur Anwendung. Die wichtigsten sind in *Tab. 1* zusammengestellt.

Es ist davon auszugehen, dass der Bedarf an Wasserstoff zukünftig ansteigen wird. Zum einen wird der Verbrauch von „Chemiewasserstoff“ steigen, um den wachsenden Bedarf an Düngemitteln (Ammoniak als Basisrohstoff) und an leichten Kraftstoffen zu decken (dies bedeutet zukünftig auch eine vermehrte Erzeugung durch Hydrierung von schwerem Rohöl, Ölsand oder Ölschiefer). Zum anderen wird Wasserstoff zunehmend Bedeutung gewinnen als Brennstoff zur Strom- und Wärmeerzeugung mittels Brennstoffzellen, als Ersatz fossiler Kraftstoffe zur CO₂-Reduktion und zur Substitution bzw. Schonung fossiler Brennstoffe.

Der Einsatz von Wasserstoff als zukünftiger Brenn- und Kraftstoff macht energetisch und ökologisch allerdings nur dann Sinn, wenn seine Erzeugung mit regenerativen Energien oder zumindest mit deutlich reduziertem Einsatz fossiler Energie erfolgen kann.

Der „klassische Pfad“ – Wasserstoff-Erzeugung mittels Elektrolyse aus Solarzellen und Windstrom

Wasserstoff mittels Elektrolyse mit nicht-fossiler Energie zu erzeugen ist mit regenerativ erzeugtem Strom z. B. aus Windkraft oder Photovoltaik möglich. Die Herausforderung, auch im instationären, diskontinuierlichen Betrieb einen Elektrolyseur zu betreiben, ist in verschiedenen Demonstrationsprojekten erfolgreich nachgewiesen worden. Beispielfhaft soll das HYSOLAR

Projekt genannt werden. Im Rahmen dieses deutsch-saudiarabischen Gemeinschaftsvorhabens wurde im Zeitraum 1985-1990 die dynamische Betriebsweise an einer 350 kW Photovoltaik/Elektrolyse Anlage in Riad und einer 10 kW-Anlage in Stuttgart intensiv untersucht. Ab 1993 wurde der Elektrolyseur auch mit dem Strom einer Windkraftanlage betrieben. Die zusammenfassenden Ergebnisse der bisherigen Betriebserfahrungen haben gezeigt, dass die elektrolytische Wasserstoffherzeugung mittels PV- bzw. Windstrom im technischen Maßstab langzeitstabil, mit hohem Wirkungsgrad und exzellenter Wasserstoffqualität realisierbar ist. Eine kommerzielle Umsetzung ist aber bisher an den zu hohen Kosten eines derartigen Prozesses gescheitert. *Abb. 1* zeigt einen Vergleich der auf fossiler Basis erreichbaren Wasserstoffgestehungskosten mit den Kosten für Elektrolyse-Wasserstoff aus regenerativ erzeugtem Strom (*Abb. 1*).

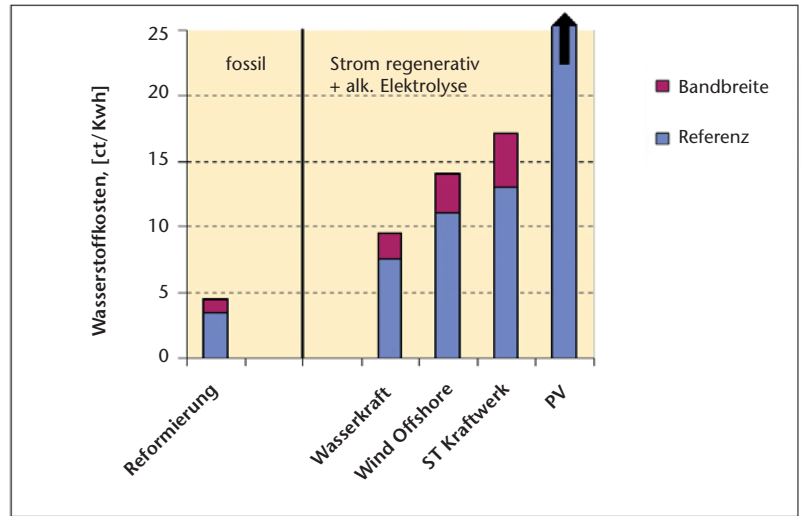
Strategien, die Erzeugungskosten von solarem Wasserstoff zu verringern, müssen darauf gerichtet sein:

- die Kosten der regenerativen Stromerzeugung signifikant zu reduzieren,
- solar-fossile Hybridprozesse als Übergangstechnologie einzubeziehen, und
- thermische Prozesse zur Vermeidung der Umwandlungsverluste bei der Stromerzeugung zu entwickeln.

Der solar/fossile Hybridprozess:

Wasserstoff-Erzeugung mittels solarer Dampfreformierung fossiler Kohlenwasserstoff-Verbindungen

Bei den Herstellungsprozessen entsprechend *Tab. 1* lassen sich 30-40% der eingesetzten Primärenergie einsparen, wenn für die Umwandlung regenerative Energie eingesetzt werden kann. Hierzu ist konzentrierte Solarstrahlung hervorragend geeignet, da mit ihr die notwendigen hohen Prozesstemperaturen erreicht werden können. In *Abb. 2* ist das Prinzip einer solaren Reformierung dargestellt. Die wesentliche neuartige Komponente ist ein durch konzentrierte Solarstrahlung beheizter Reformer.



Ein derartiger Reformer wurde beim DLR in den vergangenen acht Jahren entwickelt und im Rahmen des EU-Projekts SOLASYS im 300 kW-Maßstab gebaut. Die neuartigen Subkomponenten sind eine transparente Wand in Form eines gewölbten Quarzfensters, sowie eine gasdurchlässige, katalytisch aktive Absorberstruktur. *Abb. 3* zeigt den, beim WIS Weizmann Institut of Science in Israel installierten, solaren Reformer nach der Inbetriebnahme. Der Testbetrieb läuft

Abbildung 1
Aktuelle Wasserstoffgestehungskosten (gasförmig ab Großverbraucher) im Vergleich fossil – regenerativ

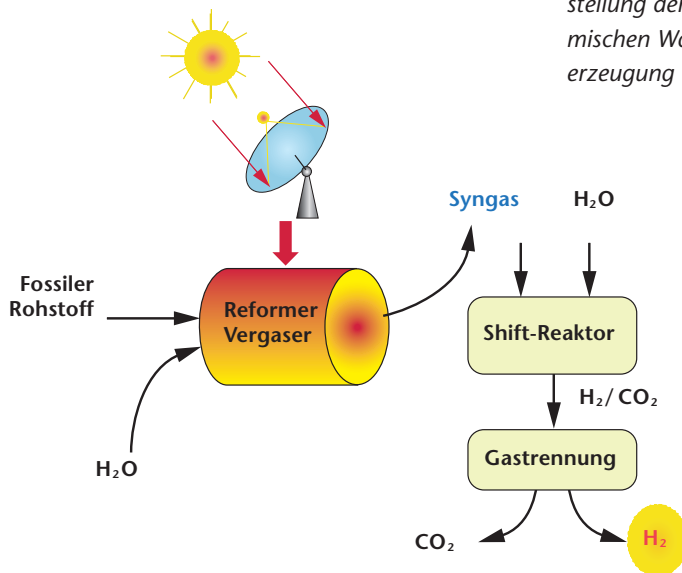


Abbildung 2
Schematische Darstellung der solarthermischen Wasserstoffherzeugung

seit dem Frühjahr 2002 äußerst erfolgreich. Auf der Basis der bisherigen Testergebnisse lässt sich ein Vergleich zwischen fossiler und solarer Wasserstoff-Erzeugung auf Basis der Dampfreformierung von Methan durchführen. Die Ergebnisse



Abbildung 3
SOLASYS Reformer im
Testbett der WIS Ver-
suchsanlage in Israel

sind in *Tab. 2* zusammengestellt. Für den Kostenvergleich der Wasserstoffherzeugung wurden folgende Annahmen gemacht:

1. Für den fossilen Referenzfall wurden Methankosten von 0,2 €/m³, 8000 Betriebsstunden pro Jahr und spezifische Investitionskosten von 350 €/kW H₂ angenommen.
2. Für den solaren Herstellungsprozess wurde die Solarturm-Kraftwerkstechnologie mit einem integrierten SOLASYS Reformer mit 2000 Betriebsstunden pro Jahr und Investitionskosten von 1000 €/kW_{th} eingesetzt.

Tabelle 2
Vergleich fossiler und
solarer Wasserstoff-
erzeugung mittels
Dampfreformierung

Dampfreformierung		fossil/konventionell	solar
Verhältnis CH ₄ /H ₂ O		1 : 3	1 : 3
Prozessdruck	bar	20	20
Prozesstemperatur	°C	850	850
Spez. Methanverbrauch	m ³ CH ₄ /m ³ H ₂	0,42	0,25
Spez. CO ₂ Emission	kg CO ₂ /m ³ H ₂	0,75	0,45
Spez. Energieverbrauch	kW _{th} /m ³ H ₂	3,9	(2,3) + 1
H ₂ Gestehungskosten ohne Transport	ct/kWh	3,9	4,8

Es ergeben sich ca. 25% höhere Kosten für den solaren Fall. Bei zukünftig steigenden Erdgaspreisen kann erwartet werden, dass sich der Kostenvorteil der konventionellen Herstellung deutlich reduzieren wird. Bei Kosten von ca. 0,28 €/m³ für Methan könnte die solare Reformierung wirtschaftlich konkurrenzfähig betrieben werden.

Der solarthermisch/elektrische Hybridprozess:

Wasserstoff-Erzeugung mittels solarthermischer Stromerzeugung und Hochtemperatur-Elektrolyse

Beim solarthermisch/elektrischen Hybridprozess kann solarthermische Energie sowohl zur Stromerzeugung als auch für einen direkten thermischen Prozess eingesetzt werden. Ein derartiger Hybridprozess ist die Hochtemperatur-Elektrolyse, die Dampf bei 900 °C in Wasserstoff und Sauerstoff umwandelt. Der elektrische Energiebedarf nimmt mit zunehmender Temperatur der Elektrolyse ab. Für die verschiedenen Verfahren zur Wasserelektrolyse sind die wesentlichen Parameter in *Tab. 3* zusammengestellt.

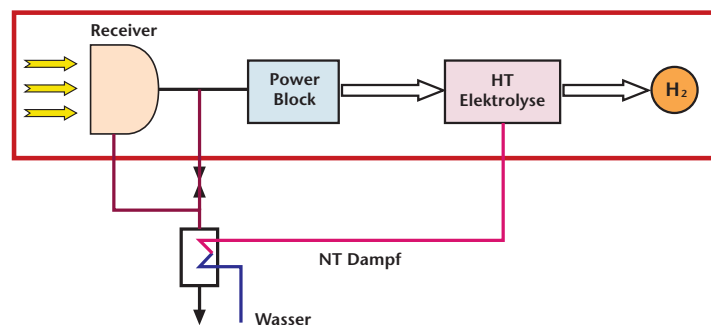
Bei einem solarthermischen Kraftwerk kann die Hochtemperatur-Elektrolyse sehr elegant realisiert werden, indem ein Teil der solaren Hochtemperatur Wärme direkt zur Dampferzeugung genutzt wird (autotherme Prozessführung), bzw. für Dampferzeugung und Bereitstellung der erforderlichen Prozesswärme von 900 °C (allotherme Prozessführung). Das Flussdiagramm für einen derartigen Hybridbetrieb ist in *Abb. 4* schematisch dargestellt.

Wegen der erforderlichen hohen Prozesstemperaturen wird dieser Pfad zur solaren Wasserstoffherzeugung nur mittels der Solarturm-Technologie realisiert werden können. Für das Beispiel eines 100 MW Solarturm-Kraftwerks mit einem offenen Luftreceiver, wie er im PS-10 Projekt eingesetzt werden soll, sind der Energiebedarf

Parameter		Alkalische Elektrolyse	Fortgeschr. Alkalische Elektrolyse	HT-Elektrolyse (autotherm)	HT-Elektrolyse (allotherm)
Temperatur	°C	80	90–120	900	900
Druck	bar	15	30	20	20
Elektrische Energie	kWh _{el} /Nm ³ H ₂	4,6	4,0	3,2	2,6
NT-Wärme (Dampf)	kWh _{th} /Nm ³ H ₂	-	-	0,6	0,6
HT-Wärme	kWh _{el} /Nm ³ H ₂	-	-	-	0,5

Tabelle 3
Eckdaten verschiedener Wasserelektrolyseure

und die Wasserstoffausbeute berechnet worden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4 wiedergegeben. Als Referenzfall ist die alkalische Wasserelektrolyse und als Beispiel für den Hybridprozess ist die autotherme Hochtemperatur-Elektrolyse gewählt worden. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die partielle direkte Nutzung der solarthermischen Energie die solaren Wasserstoff-Gestehungskosten erheblich gesenkt werden können. Hierzu tragen im Wesentlichen zwei Aspekte bei. Zum einen können ca. 10% der Strahlungsenergie thermisch, d.h. ohne Umwandlungsverluste genutzt werden, weiterhin kann, durch Verminderung der Receiver-Randbereich-Verluste und durch Absenkung des Schwellenwerts für den Receiver-Betrieb, ein deutlich höherer Wirkungsgrad des Receivers erreicht werden.



duzierten solaren Wasserstoffherstellung. Hierzu zählen vor allem die solare Reformierung, die bei steigenden Gaspreisen mittelfristig wirtschaftlich konkurrenzfähig werden kann. Auch ein solarthermisch/elektrischer Hybridprozess zur Wasserstoffherstellung mittels solarthermischer Stromerzeugung und solarthermisch unterstützter Hochtemperatur-Elektrolyse kann Wasserstoff zu diskussionswürdigen Kosten herstellen.

Abbildung 4
Schematische Darstellung für einen solarthermischen/elektrischen Hybridprozess

Zusammenfassung

Es ist technisch machbar, Wasserstoff mittels Solarenergie zu erzeugen. Nachgewiesen wurde, dass die Herstellung mittels alkalischer Wasserelektrolyse in Verbindung mit Strom aus Photovoltaik und Windkraft auch im intermittierenden Betrieb mit stabilem Wirkungsgrad und hoher Betriebssicherheit zu realisieren ist. Für eine breite Anwendung sind die Wasserstoff-Erzeugungskosten, vor allem für „Photovoltaik-Wasserstoff“ noch wesentlich zu hoch. Daher ist eine Senkung der solaren Stromerzeugungskosten zwingend notwendig.

Thermische Prozesse, bei denen die Umwandlungsverluste zur Stromerzeugung vermieden werden, bieten chancenreiche Optionen für die Entwicklung innovativer Prozesse zur kostenre-

	Referenzfall ST Stromerzeugung alkalische Elektrolyse	thermisch/elektrischer Hybridprozess HT Elektrolyse
Strahlungsleistung in den Receiver	MW	312
HT Wärme zum Power Block	MW	250
Prozesswärme zur Dampferzeugung	MW	-
Receiver Wirkungsgrad	%	80
Wasserstoffausbeute	m ³ /h	21.700
Gewinn	%	44
Wasserstoffkosten	ct/kWh	13-17

Tabelle 4
Wasserstoff-Erzeugung mittels solarthermischer Stromerzeugung (Referenz) und solarthermisch/elektrischem Hybridprozess beim Einsatz der Solarturm-Kraftwerkstechnik vom Typ PS10 mit einer Leistung von 100 MW

Literatur

- Häussinger, P., Lohmüller, R., Watson, A.M.,
Hydrogen – Production , Ullmann’s Ency-
clopedia of Industrial Chemistry, Sixth
Edition, 1998 Electronic Release.
- Winter, C.J., Nitsch, J., Hrsg., Wasserstoff als
Energieträger, Springer Verlag Berlin,
Heidelberg 1986, ISBN 3-540-15865-0.
- Nitsch, J., Potenziale der Wasserstoffwirtschaft,
Gutachten für den wissenschaftlichen Beirat
der Bundesregierung Globale Umweltverän-
derungen (WBGU), Stuttgart, 2002.
- Tamme, R., Lefdal, P.M., Neue ressourcen-
schonende H₂-Herstellungsverfahren –
Kohlenwasserstoffspaltung und Reforming-
prozesse –, VDI Berichte Nr. 201, 1995,
13-26.
- Tamme R., Buck R., Epstein M., Fisher U.,
Sugarmen C., Solar Upgrading of fuels for
Generation of Electricity, J. of Solar Energy
Eng. 2001, Vol.123,160-163.
- Möller S., Buck, R., Tamme R., Epstein M.,
Liebermann D., Moshe Meri, Fisher U.,
Rotstein A., Sugarmen C., Solar production
of syngas for electricity generation:
SOLASYS project testphase, Proc. of the
11th SolarPACES Int. Symp. on concentrated
Solar Power and Chemical Energy Techno-
logies, Zurich, 2002, 231-237.
- Dönitz W., Erdle E.: „High-Temperature Electro-
lysis of Water Vapor – Status of Develop-
ment and Perspectives for Application“ Int.
J. Hydrogen Energy, Vol. 10, No. 5, 1985,
291-295.
- Becker M., Klimas P. C. (eds.): „Second Genera-
tion Central Receiver Technologies: A Status
Report“, C. F. Müller Verlag, Karlsruhe,
1993.