

Verfahren zur Wasserstoffherstellung

Alle Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff können prinzipiell zwei Gruppen zugeordnet werden,

- Gruppe 1: „Herstellung von Wasserstoff aus und/oder mit fossilen Brennstoffen“ und
- Gruppe 2: „Nicht-fossile Herstellung von Wasserstoff“.

Es gibt eine Reihe von Verfahren, die funktionell zu beiden Gruppen gehören können. Dazu gehört beispielsweise die elektrolytische Wasserstoffherzeugung, bei der die elektrische Energie sowohl von fossilen als auch von erneuerbaren Primärenergiewandlern kommen kann. Auch eine Reihe von großtechnischen Reformierungs-, Vergasungs-, und Oxidationsverfahren kann sowohl mit fossilen Kohlenwasserstoffen als auch mit Biomasse als Rohstoff betrieben werden.

Fossile Wasserstoffherstellung

Die Nutzung von Wasserstoff als chemischer Rohstoff ist aktuell absolut dominierend. Sein Einsatz als Energieträger ist noch von untergeordneter Bedeutung.

Als chemischer Rohstoff wird er heute überwiegend aus fossilen Rohstoffen und Wasser erzeugt. Herstellungsverfahren, die Wasser und Kohlenstoff, z.B. aus Kohle, als Rohstoffe nutzen, erzeugen im ersten Prozessschritt aus Wasser Wasserstoffgas und gleichzeitig Kohlenmonoxidgas. Dieses giftige Gas wird im zweiten Schritt zu Kohlendioxid weiterverarbeitet.

Diejenigen Prozesse, die direkt Kohlenwasserstoffe wie Methan oder Erdgas sowie Wasser als Rohstoffe nutzen, erzeugen gleich im ersten Prozessschritt Wasserstoff und größtenteils Kohlendioxid. Der Aufwand eines nachfolgenden Reinigungsschritts zur Umwandlung von Kohlenmonoxidresten ebenfalls in Kohlendioxid ist hier wesentlich geringer.

Aktuell werden etwa 48 % Mineralölfraktionen, 30 % Erdgas und max. 16 % Kohle zur fossilen Wasserstoffherstellung genutzt. Die restlichen 6 % werden aus verschiedenen anderen chemischen Verfahren und Herstellungsmethoden, z.B. auch als Abfallprodukt der Chlor-Alkali-Elektrolyse und auch aus der alkalischen Wasserelektrolyse beigesteuert.

Einen guten Überblick über die gerade angesprochenen technischen Verfahren zur Wasserstoffherstellung aus Wasser mit Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffen auf fossiler Basis gibt die Zusammenstellung der Verfahren in Tab. 1.

Tab. 1: Vergleichende Zusammenstellung technischer Verfahren zur Wasserstoffherstellung;
Quelle: DLR, ZSW

Verfahren	Dampfreforming		Plasmareforming		Partielle Oxidation		Kohlevergasung		Konvertierung von Kohlenmonoxid	
Beispiele	Verschiedene		Hüls-Verfahren		Shell-Verfahren, Texaco-Verfahren		Winkler-, Lurgi-, Koppers-Totzek-, Texaco-Verfahren u. a.		HT-Konvertierung TT-Konvertierung	
Rohstoff	gasförmige, flüssige Kohlenwasserstoffe		gasförmige Kohlenwasserstoffe		gasförmige, flüssige, feste Kohlenwasserst.		Kohlen		Kohlenmonoxid	
Temp. °C	> 850		> 1300		1200–1400		800–2000		350–500 (HT) 200–250 (TT)	
Druck bar	25		3		10–100		1–40			
Reaktionsmittel	H ₂ O		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	
Prozeßenergie	fossil		elektrisch		fossil		fossil		fossil	
Gaskomponenten	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂	CO ₂
Volumen-%	52	11	75	25	50	50	25–40	65–15	70–90	30–10

Alle in Tab. 1 aufgelisteten Verfahren sind großtechnische Verfahren zur chemischen Wasserdampfspaltung bei mittleren bis hohen Betriebstemperaturen zwischen 300 und max. 2000°C. Bei den meisten Verfahren außer der Plasma-Reformierung wird die notwendige Wärme für die Erreichung der notwendigen hohen Reaktionstemperaturen aus der teilweisen Verbrennung der fossilen Rohstoffe gewonnen. Etwa 67 % des eingesetzten Energieinhalts der fossilen Rohstoffe bleiben als chemische Energie im Wasserstoff erhalten. Nachfolgend wird eine kurze Beschreibung der Verfahren im Einzelnen gegeben.

Die **Dampfreformierung** ist ein zweistufiger Prozess für die Herstellung von Wasserstoff (H₂) aus Methan (CH₄), Biomasse und langkettigen Kohlenwasserstoffen. Im ersten Schritt wird bei ca. 25 bar Druck und einer Temperatur zwischen 450 und 500°C der Kohlenwasserstoff mit Wasser in Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid aufgespalten. Am Ausgang wird das Kohlenmonoxid abgetrennt. Im zweiten Schritt wird das Methan wieder mit Wasser knapp oberhalb von 25 bar bei 800 bis 900°C katalytisch zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Aus dem Zwischenprodukt Kohlenmonoxid kann ebenfalls mit Wasserdampf Wasserstoff und Kohlendioxid erzeugt werden. Alle Restanteile von H₂O, CO, CO₂ und CH₄ können in einer Reinigungsstufe bis auf wenige Partikel pro Million herausgefiltert werden.

Die **Plasmareformierung** ist ein Verfahren bei dem eine Mischung aus Kohlenwasserstoffen und Wasserdampf in einem Lichtbogen zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid direkt umgesetzt wird. Der Plasmabrenner wird elektrisch betrieben Energetisch ist dieser Prozess sehr effektiv, da 48 % Energieanteil im Wasserstoff, etwa 40 % in der Aktivkohle und nur ca. 10 % im Heißdampf landen.

Die **partielle Oxidation** von Kohlenwasserstoffen setzt Methan und langkettige flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen bis 1400 °C und hohem Druck bis 100 bar unter Sauerstoffmangel zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid um. Durch nachfolgende Zugabe von Wasser und Sauerstoff wird das Kohlenmonoxid unter weiterer Wasserstoff-erzeugung zu Kohlendioxid ausreagiert.

Die **Kohlevergasung** wird seit Anfang des 19. Jahrhunderts als großtechnisches Verfahren zur Wasserstoffherstellung genutzt. Dabei werden zwei Verfahrensschritte eingesetzt. Im ersten Schritt wird Kohle unter Sauerstoffabschluss im Ofen auf über 1000°C erhitzt. Dadurch bleibt der Kohlenstoff unverbrannt erhalten (Koks). Die flüchtigen Kohlebestandteile werden gasförmig aus dem Ofen abgezogen. Dieses Kokerei-Rohgas wird von Teeren, Benzolen, Säuren und Restbestandteilen gereinigt. Es entsteht das sog. Stadtgas, das direkt genutzt werden kann. Der Koks kann mit Sauerstoff verbrannt und im richtigen Mischungsverhältnis in heißem Zustand mit Wasserdampf gemischt werden, so dass in einer Gleichgewichtsreaktion ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, das sog. Wassergas, entsteht. Angepasst für die Erzeugung von Synthesegas aus Kohle sind mehrere technische Verfahren mit unterschiedlicher Prozessführung für dieselbe Gleichgewichtsreaktion entwickelt worden.

Das letzte in der Tab. 1 genannte Verfahren, das in zwei Prozessschritten und Temperaturbereichen (Hochtemperatur HT bei 350 - 500°C und Tieftemperatur TT bei 200 – 250°C) abläuft, ist die **Kohlenmonoxid-Konvertierung**. Prinzipiell ist es kein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff sondern die zwei-stufige Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid in aufeinander folgenden Prozessschritten. Beide Konvertierungen nacheinander, zuerst HT- und dann TT-Konvertierung, sind Verfahrensschritte der Dampf-reformierung und weiterer Reformierungsprozesse, bei denen große Mengen von Kohlenmonoxid-Gas entstehen. Durch die Zugabe von Wasser/ Wasserdampf wird das Wassergas-Gleichgewicht eingestellt und mit Sauerstoff wird der giftige Kohlenmonoxidanteil zu ungiftigem Kohlendioxid oxidiert und anschließend abgetrennt.

Alle oben genannten Verfahren sind Prozesse zur großtechnischen Erzeugung von Wasserstoff in einer enormen Mengenspreizung von wenigen Tonnen bis zu mehreren tausend Tonnen pro Tag und Anlage.

Nicht-fossile Wasserstoffherstellung

Die Entwicklung von Methoden zur nicht-fossilen Wasserstoffherzeugung wird von unterschiedlichen Seiten betrieben und argumentativ stark unterstützt. Die chemische Industrie mit ihrem enormen Grundverbrauch als chemischer Rohstoff für viele Produkte oder Produktionsverfahren hat ein großes Interesse an der weiteren gesicherten Bereitstellung von Wasserstoff.

Aus energetischer Sicht erhält der Einsatz von Wasserstoff als Sekundär-Energieträger zur Entkopplung der erneuerbaren Energieerzeugung und der Verbraucher eine besondere Bedeutung beim Aufbau einer neuen Energieerzeugungs- und Verteilstruktur mit wesentlicher Abstützung auf regenerative Energiewandler.

Abb. 1 fasst die derzeitigen bekannten Verfahren zur nicht-fossilen Wasserstoffherstellung zusammen, um die Abhängigkeiten verschiedener Verfahren von unterschiedlichen „Energie-Rohformen“ wie Biomasse, elektrische Energie oder thermische Energie grafisch zu verdeutlichen. Dabei ist die energetische Ausgangsbasis für die regenerativen Energiewandler direkt oder indirekt immer die Solarstrahlung.

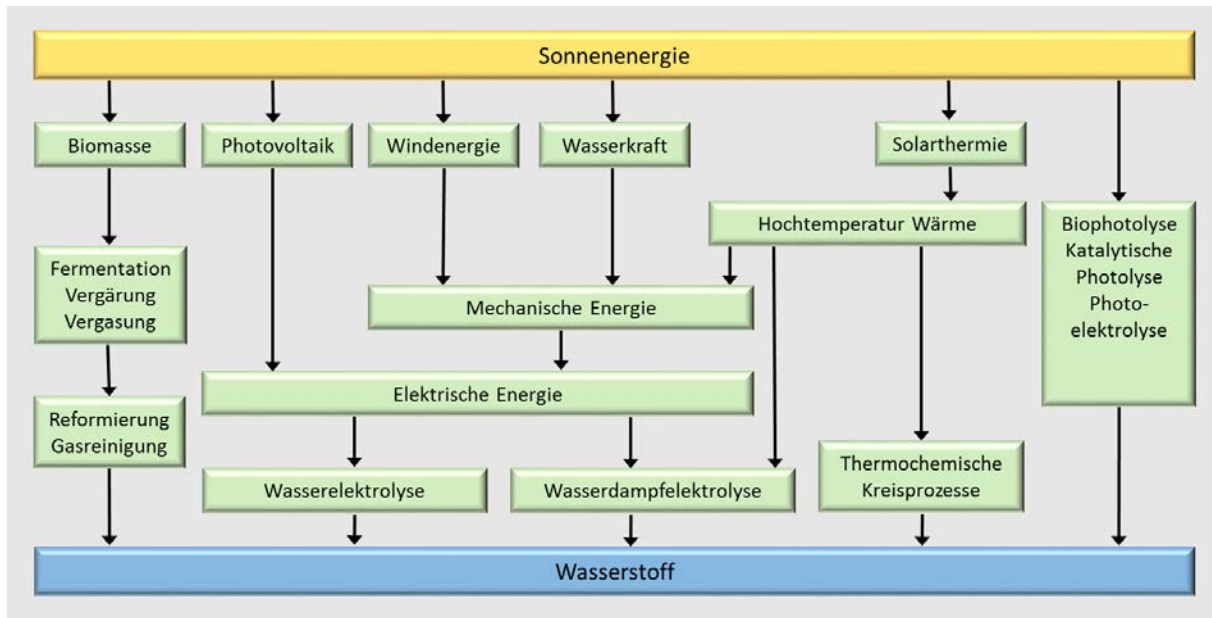


Abb. 1: Energiewandler und Wasserstoff-Erzeugungsprozesse der nicht-fossilen Wasserstoffherstellung aus Sonnenenergie

Die Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse kann biologisch oder technisch erfolgen. Dafür sind zwei Arten von Biomasse zu unterscheiden. Biomasse in der Form von Kohlehydraten, Fetten, Proteinen, u. ä. wird biologisch durch vergärende Bakterien zu CO₂, neuen biologischen Verbindungen und Wasserstoff umgesetzt. Die Bakterien, die diese Biomasse umwandeln, tun dies anaerob (ohne Luft oder Sauerstoff). Sie können nur einen kleinen Teil der Biomassenenergie für sich erschließen. Deshalb bleibt ein großer Teil der in der Biomasse gespeicherten Energie als Wasserstoffenergie erhalten.

Industriell wird die andere Art der Biomasse (Grasschnitt, Holz, Stroh, usw.) mit einem thermochemischen Verfahren (Vergasung oder Pyrolyse in einem Chemiereaktor) aufgeschlossen und Wasserstoff durch eine integrierte oder nachfolgende **Reformierung** (Dampfreformierung) erzeugt. Die verfahrenstechnischen Prozesse und **Reinigungsstufen** für Biomasse und fossile Rohstoffe sind sehr weitgehend identisch. Bei optimierter gleichmäßiger Prozessführung kann der Wirkungsgrad für die Wasserstoffherzeugung aus Biomasse bis zu 78 % betragen. Die Abfallprodukte sind dabei nur Kohlendioxid und mineralische Asche. Der CO₂-neutrale Betrieb einer solchen Anlage ist nach Betriebsstart mit dem selbst erzeugten Synthesegas und eigener Aufrechterhaltung des Betriebs durch die exotherme (Wärme abgebende) Reaktor-Reaktion möglich.

Die direkte Biomassevergasung mit Wasserdampf bei Temperaturen knapp unter 800 °C ist, z.B. mit dem sog. AER-Verfahrens (engl.: **A**bsorption **E**nhance **R**eforming), auch möglich. Ein großer Teil des Kohlendioxids kann noch im Reaktor mit einem Absorptionsmittel abgetrennt werden, so dass direkt ein stark wasserstoffhaltiges Produktgasgemisch abgegeben wird. Die Regeneration des Absorptionsmittels kann direkt in einer dem Reaktor direkt angeschlossenen Brennkammer mit Luftzufuhr erfolgen, so dass ein CO₂-angereicherter Rauchgasstrom separat abgegeben wird. Das Produktgasgemisch wird in aufeinander folgenden Reinigungsstufen zum Rein-Wasserstoff aufkonzentriert.

Der technische Prozess mit dem derzeit höchsten Potenzial zur effizienten großtechnischen Wasserstofferzeugung mit regenerativ erzeugter, elektrischer Energie ist die **Wasserelektrolyse**. Die Wasserelektrolyse ist ein lange bekanntes Verfahren mit dem in einer Elektrolysezelle an zwei Elektroden (negativ geladene Kathode und positiv geladene Anode) Wasser durch elektrische Energie in seine gasförmigen Bestandteile Wasserstoff (Kathodenseite) und Sauerstoff (Anodenseite) zersetzt wird. Zwischen den Elektroden befindet sich eine Membran (Diaphragma genannt), die eine direkte Mischung beider Gase verhindert. Es gibt derzeit zwei technisch nutzbare Arten der Wasserelektrolyse, die sogenannte wässrige, alkalische Elektrolyse (AEL), die eine Mischung aus Kalilauge und Wasser als flüssiges Betriebsmedium nutzt und die Membran durchtränkt, sowie die „trockene“ Polymer-Elektrolyt-Membran-Elektrolyse (PEM-Elektrolyse), bei der das Elektrolysewasser auf der Anodenseite zugeführt wird und als elektrisch leitfähiges Betriebsmedium eine Polymer-Elektrolyt-Membran zwischen Anode und Kathode dient. Aufgrund der Nutzung dieser Membran ohne flüssigen Elektrolyten wird dieses Verfahren als trockene Elektrolyse bezeichnet. Beide Elektrolysearten werden mit Gleichstromenergie betrieben.

Die chemische Wasserspaltungsreaktion kann auch mit anderen Energieformen wie thermische Energie, chemische Energie oder Photonenenergie betrieben werden. In der Abb. 1 ist einer dieser elektrochemischen Energiewandler, der elektrische und gleichzeitig thermische Energie zur Wasserspaltung nutzen kann, als **Wasserdampfelektrolyse** in das Diagramm aufgenommen. Die elektrochemische Reaktion ist identisch mit derjenigen der Wasserelektrolyse.

Die rein thermische Zersetzung von Wasser läuft erst bei Temperaturen oberhalb von 2200 °C. Nur wenige großtechnische chemische Prozesse und auch Energiewandlungsverfahren erreichen dieses Temperaturniveau. Bei konzentrierenden Solarsystemen, beispielsweise hoch konzentrierende Parabolspiegel oder Solarturmanlagen mit dem Sonnenstand nachgeführten Spiegelfeldern, können diese Temperaturniveaus an klaren Sommertagen über einige Stunden am Tag erreicht werden. Für die effiziente und kostengünstige Herstellung von Wasserstoff ist dieses Verfahren unpraktisch.

Thermochemische Kreisprozesse werden derzeit entwickelt, damit man die thermische Energie von Solarkraftwerken auf einem wesentlich niedrigeren Temperaturniveau direkt nutzen kann, und der Prozess wieder apparativ beherrschbar ist. Bei diesen Kreisprozessen läuft die Wasserdissoziation in mehreren Schritten ab. Zwischenprodukte werden in anderen Kreisprozess-Schritten genutzt. Die Summe aller Kreisprozessschritte ist die komplette Zersetzung von Wasser ohne übrigbleibende Nebenprodukte. Je mehr aufeinanderfolgende Schritte ein Kreisprozess hat, desto geringer ist sein Kreislauf-Wirkungsgrad aber desto geringer kann auch die Temperatur der eingekoppelten thermischen Energie sein. Aussichtsreiche Kreisprozesse zur Wasserstofferzeugung arbeiten mit Katalysator im Temperaturbereich von etwa 800 °C und ohne bei etwa 1200 °C. Die benötigte Wärmeenergie lässt sich mit konzentrierender Solarstrahlung beispielsweise aus einem Solarturmkraftwerk direkt in den Prozess einkoppeln.

Von den bekannten Kreisprozessen sind nur wenige für den direkten oder indirekten Solarenergiebetrieb technisch interessant. Der Schwefelsäure-Hybrid-Prozess (Westinghouse-Prozess), der Schwefel-Jod-Prozess und mehrere Metall-Metalloxid-Kreisprozesse auf der Basis verschiedener Materialpaarungen sind hoch interessant und in der Entwicklung befindlich.

Der Schwefelsäure-Hybrid-Prozess ist ein zweistufiger Prozess mit einem solar direkt bestrahlten Reaktor. Im ersten Schritt wird bei ca. 850 °C Schwefelsäure verdampft und katalytisch in Schwefeldioxid, Wasserdampf und Sauerstoff zersetzt. In einer Schwefelsäure-Elektrolyse wird anschließend bei ungefähr 85 °C wieder Schwefelsäure unter Abgabe von Wasserstoffgas erzeugt. Der Kreisprozess erhält Wasser als Edukt und wird mit elektrischer sowie thermischer Energie angetrieben. Die beiden Produkte sind Sauerstoff und Wasserstoff.

Der Schwefel-Jod-Kreisprozess ist ein dreistufiger Prozess, mit Schwefelsäureverdampfung und Schwefeldioxid-Wasserdampf-Gemischerzeugung mit Sauerstoff-Abgabe bei 850 °C an erster Stelle. Daran schließt die exotherme Bunsen-Reaktion bei 120 °C an, bei der eine wässrige Schwefelsäurelösung und Jod-Wasserstoffsäure entsteht. Im dritten Prozessschritt wird bei etwa 350 °C aus Jod-Wasserstoffsäure wieder Jod und Wasserstoffgas gebildet. Der große Vorteil ist, dass keine elektrische Energie benötigt wird. Dafür ist die Trennung von Schwefelsäure und Jod-Wasserstoffsäure energieintensiv. Die Nutzung dieses rein thermischen Verfahrens befindet sich noch im Forschungsstadium.

Ein dritter sehr aussichtsreicher Wasserstoff-Kreisprozess beruht auf der Oxidation und Reduktion von Metallkombinationen auf verschiedenen Temperaturniveaus mit Wasserdampf. Das derzeit aussichtsreichste System nutzt katalytisch aktive Eisenmischoxide, sog. Ferrite, in einem zweistufigen Kreisprozess. Im ersten Schritt wird ein reduziertes Mischmetall bei ca. 850 °C und gleichzeitiger Wasserspaltung unter Wasserstoffgas-Freisetzung oxidiert. Im zweiten Schritt bei ca. 1200 °C wird das Mischmetall unter Sauerstoffgasabgabe wieder reduziert. Damit dieser Kreisprozess mit konzentrierter Solarstrahlung betrieben werden kann, wird das Redox-Mischmetallsystem auf die Oberfläche eines keramischen Strahlungsabsorbers aufgebracht. Dieser Kreisprozess läuft diskontinuierlich ab. Derzeitig wird an einem Doppelreaktor-Konzept für den quasikontinuierlichen Mehrkammerbetrieb gearbeitet.

Noch sehr im Anfangsstadium der Grundlagen- und Verfahrensforschung sind die in Abb. 1 genannten **Photolytischen Wasserstofferzeugungsverfahren**, die biologisch oder technisch genutzt werden können. Unter Photolyse versteht man zusammengefasst alle Verfahren, bei denen die Bestrahlung mit Licht direkt zur Molekülsplaltung genutzt wird. Die Wellenlänge des Lichts, die den Energieinhalt bestimmt, muss auf die Stärke der zu lösenden chemischen Bindung genau abgestimmt sein. Die sog. Photochemie fasst alle durch Lichtenergie ausgelösten chemischen Reaktionen zusammen.

Die biologische Herstellung von Wasserstoff wird **Biophotolyse** genannt. Dabei wird der Wasserstoff bei bestimmten Stoffwechselprozessen (Photosynthese oder Stickstofffixierung) mit Hilfe von Biomasse, nicht aus Biomasse, erzeugt. Es können nur bestimmte biologische Organismen, wie z.B. Cyanobakterien oder Grünalgen, zum Einsatz kommen. Der grundlegende Prozess ist die oxygene Photosynthese in den Pflanzen zur Energieerzeugung, bei der aus Kohlendioxid und Wasser mit Sonnenlicht, Zucker, Sauerstoff und Wasser entstehen. Parallel zur Photosynthese können Cyanobakterien unter bestimmten Umgebungsbedingungen in den Zellen mit Stickstoff N_2 auch Ammoniak NH_3 bilden. Dabei wird zusätzlich Wasserstoff frei. Es entsteht in den Pflanzenzellen also sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoff.

Grünalgen können ebenfalls direkt Wasserstoffgas erzeugen obwohl sie ebenfalls die Photosynthese zur eigenen Energieerzeugung betreiben. Unter bestimmten Umweltbedingungen und bei Sauerstoffmangel, werden in den Algen aufgrund bestimmter Enzyme die freien Wasserstoffatome und Elektronen aus einer Photosynthese-Teilreaktion zur Wasserstoffbildung genutzt

Für die beiden biologischen Prozesse gilt, dass Wasserstoff mit Sonnenenergie direkt gebildet und abgegeben aber nicht in der Biomasse gespeichert wird.

Andere Bakterienstämme betreiben die sog. anoxygene Photosynthese zur Energiebeschaffung unter Wasserstoffabgabe ohne Sauerstoffentstehung.

Alle genannten biologischen Prozesse sind bisher nur im Labor nachgewiesen. Eine industrielle Umsetzung der Laborprozesse ist noch nicht absehbar.

Es wird auch versucht, ob man die Wasserstoff-produzierenden biologischen Teilprozesse nicht herauslösen und technisch nachahmen kann. Dies wird mit dem Fachbegriff **katalytische Photolyse** bezeichnet. Es ist es bereits vor einigen Jahren gelungen, im Labor einen Teil der oxygenen Biophotolyse zur Erzeugung freier Wasserstoff-Ionen und Elektronen mit einem Mangan-Cluster-Katalysator nachzubilden. Der photolytisch aktive Katalysator hat sein Vorbild in dem manganhaltigen Photosynthese-Enzym von Pflanzen. Dieser Prozess entspricht einer Elektrolysezelle, bei der ein Energieanteil direkt durch Solarstrahlung aufgebracht wird.

Ein weiteres technisches Forschungsthema seit vielen Jahren ist die sog. **Photoelektrolyse**. Dieses technische Prinzip fasst die Schritte der photovoltaischen Elektroenergieerzeugung und der elektrochemischen Wasserspaltung in einem einzigen technischen System zusammen. Die Arbeit mit verschiedenen Elektrodensystemen, Elektrolyten und Schichtherstellmethoden befindet sich noch im Grundlagen-Forschungsstadium, hat aber mit dem funktionellen Nachweis gezeigt, dass der Wirkungsgrad des zweistufigen Photovoltaik-Elektrolysesystems übertroffen werden kann.