Das Wie, Woher und Wohin von Wasserstoff im Jahr 2021

07. September 2021, online, Aktionskreis Energie Berlin

Thomas Wencker

Agenda

1. Einführung
2. Das Woher: Wasserstoff-Quellen
3. Das Wie: Die Herstellung von Wasserstoff
4. Das Wohin: Bereitstellung und Anwendung von Wasserstoff

Einführung Wasserstoff

- ungiftig und nicht ätzend oder reizend
- umweltneutral, nicht wassergefährdend
- geruchlos
- geschmacksneutral
- unsichtbar, verbrennt mit unsichtbarer Flamme
- stark flüchtig, leichter als Luft
- wirkt auf einige Materialien versprödend
- nicht korrosiv
- nicht radioaktiv
- nicht krebserregend

Heizwert (H_i)	3 kWh/m³ bzw. 10,8 MJ/m³
Brennwert (H_s)	3,54 kWh/m³ bzw. 12,57 MJ/m³

Stoffdaten Wasserstoff	
Siedetemperatur (T_S)	-252,77 °C – 20,39 K
Schmelztemperatur (T_{Sch})	-258,60 °C – 14,40 K
Flüssigdichte (20,3 K; 1 bar)	70,79 g/l
Gasdichte (20,3 K; 1 bar)	1,34 g/l
Gasdichte (273,15 K; 1 bar)	0,0899 g/l
Molekular-Gewicht (M)	2,016 g/mol
Heizwert (H_i)	3 kWh/m³ bzw. 10,8 MJ/m³
Brennwert (H_s)	3,54 kWh/m³ bzw. 12,57 MJ/m³
Unterer Wobbe-Index	11,361 kWh/m³ bzw. 40,898 MJ/m³
Oberer Wobbe-Index	13,428 kWh/m³ bzw. 48,340 MJ/m³
Verdampfungswärme	445,4 kJ/kg
Spezifische Wärmekapazität	c_p = 14,199 kJ/kg/K bzw. c_v = 10,074 kJ/kg/K
Zündgrenzen in Luft	untere 4,0 Vol.-% obere 75,0 Vol.-%
Detonationsgrenzen in Luft	untere 18,3 Vol.-% obere 59,0 Vol.-%
Selbstentzündungs-Temperatur	585 °C
Minimale Zündenergie in Luft	0,02 mJ
Max. Verbrennungstemperatur in Luft bei 29 % H_2	2.318 °C
Max. Verbrennungstemperatur mit reinem Sauerstoff bei 29 % H_2	> 3.000 °C
Max. Flammgeschwindigkeit	346 cm/s
Atomarer Wasserstoffgehalt in Wasser	11,2 Gew.-%

Einführung Wasserstoff

- Wasserstoff = Risiko?

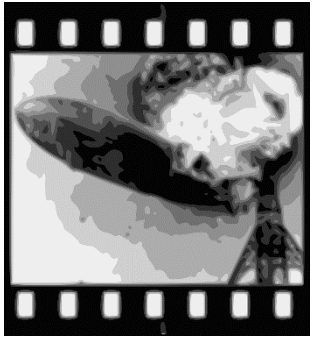


Bild von OpenClipart-Vectors auf Pixabay

Image by Денис Резник from Pixabay

Image by adege from Pixabay

- Unfälle nur bei geschlossenen Räumen
- Praktisch kein freier Wasserstoff in freier Atmosphäre

Einführung Wasserstoff

- Netze aus wasserstoffdichtem Material (C-Stähle, Kunststoff etc.)
- Am Einsatzort schon bei kleinsten Gebäuderitzen nach außen keine Bildung explosionsfähiger Gemische

- In vorhandenen Strukturen größtenteils nutzbar
- In vorhandener Heizungstechnik größtenteils einsetzbar
- Industrielle Prozesse müssen angepasst werden

- Wasserstoff als Allheilmittel der Energiewende?

Agenda

1. Einführung
2. **Das Woher: Wasserstoff-Quellen**
3. Das Wie: Die Herstellung von Wasserstoff
4. Das Wohin: Bereitstellung und Anwendung von Wasserstoff

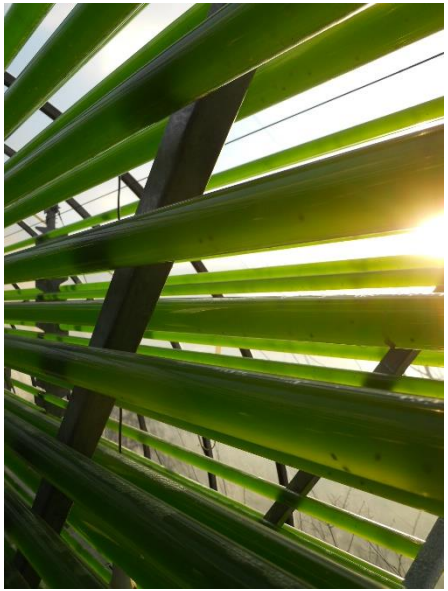
Quellen von Wasserstoff

- Wasserstoff als Abfall in der Industrie
  - Erdölverarbeitung (Polymerisierung)
  - Chlor-Alkali-Elektrolyse
  - Weltweit 2019: ca. 1.620 TWh_{H2} (ca. 4.800 TWh_{H2} Gesamtumsatz H_2)
  - Meist direkte Weiterverwendung (Sättigung von Erdölprodukten oder pflanzlichen Fetten, Betrieb von Gasbrennern und Gasturbinen)

Image by jplenio from Pixabay

Quellen von Wasserstoff

- Biologische Quellen
  - Kultur von spezielle Biomasse in geschlossenen Systemen
- Anaerobe Vergärung von Biomasse
  - Archaeen zersetzen pflanzliche Rohstoffe.
  - Wird Methanbildung verhindert, wird Wasserstoff freigesetzt.
  - Status: F&E
- Photosynthetisches Wachstum
  - Primäres Produkt der Photosynthese ist Wasserstoff.
  - Wird weitere Nutzung verhindert, wird Wasserstoff freigesetzt.
  - Status: F&E



Photobioreaktor zur Kultur von Mikroalgen. Bild: IGV/Thomas Wencker

Quellen von Wasserstoff

- Kaum freier Wasserstoff in der Natur
- Wasserstoff zu reaktiv in Biosphäre
- <u>Eine</u> geologische Quelle in Mali

Image by Anita starzycka from Pixabay

Agenda

1. Einführung
2. Das Woher: Wasserstoff-Quellen
3. **Das Wie: Die Herstellung von Wasserstoff**
4. Das Wohin: Bereitstellung und Anwendung von Wasserstoff

Stand der Technik: Dampfreformierung

$$\mathrm{I} \quad CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

$$\mathrm{II} \quad CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$$

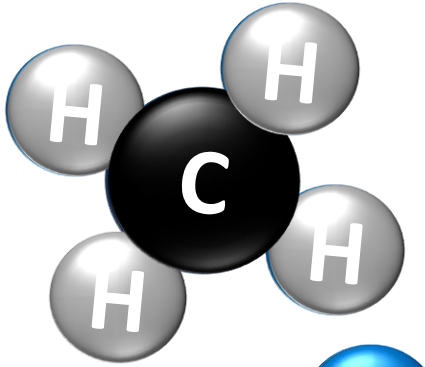
1. Katalytische Spaltung in Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff
2. „Wasser-Gas-Shift-Reaktion“ setzt CO aus (I) in CO_2 um.

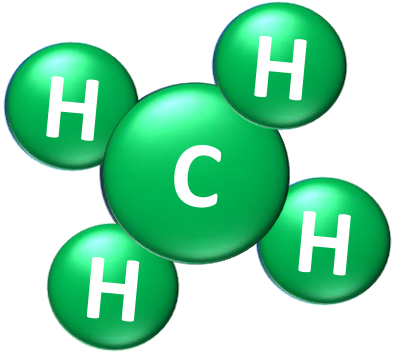
- 2019 weltweit: ca. 2.280 TWH_{H2}

Bild von SatyaPrem auf Pixabay

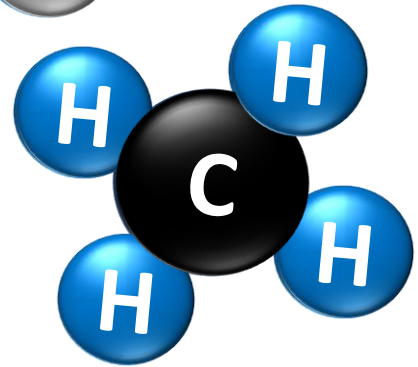
Stand der Technik: Dampfreformierung

- Dekarbonisierung versus Defossilisierung





Biogas



Erdgas
(CCS, CCU)

Dampfreformierung Biogas

- 2018: ca. 9.200 Biogasanlagen mit Direktverstromung
- 2018: 213 Biomethananlagen, Einspeisung ca. 10 TWh
- Biomethanpotenzial: ca. 100 TWh/a (ca. 11 % des 2018 in Deutschland verbrauchten Erdgases) (BMWi Inputpapier zum Dialogprozess „Gas 2030“ 2019)
- Biomethanerzeugungskosten zwischen 6,7 und 8,6 ct/kWh (Dena 2018)

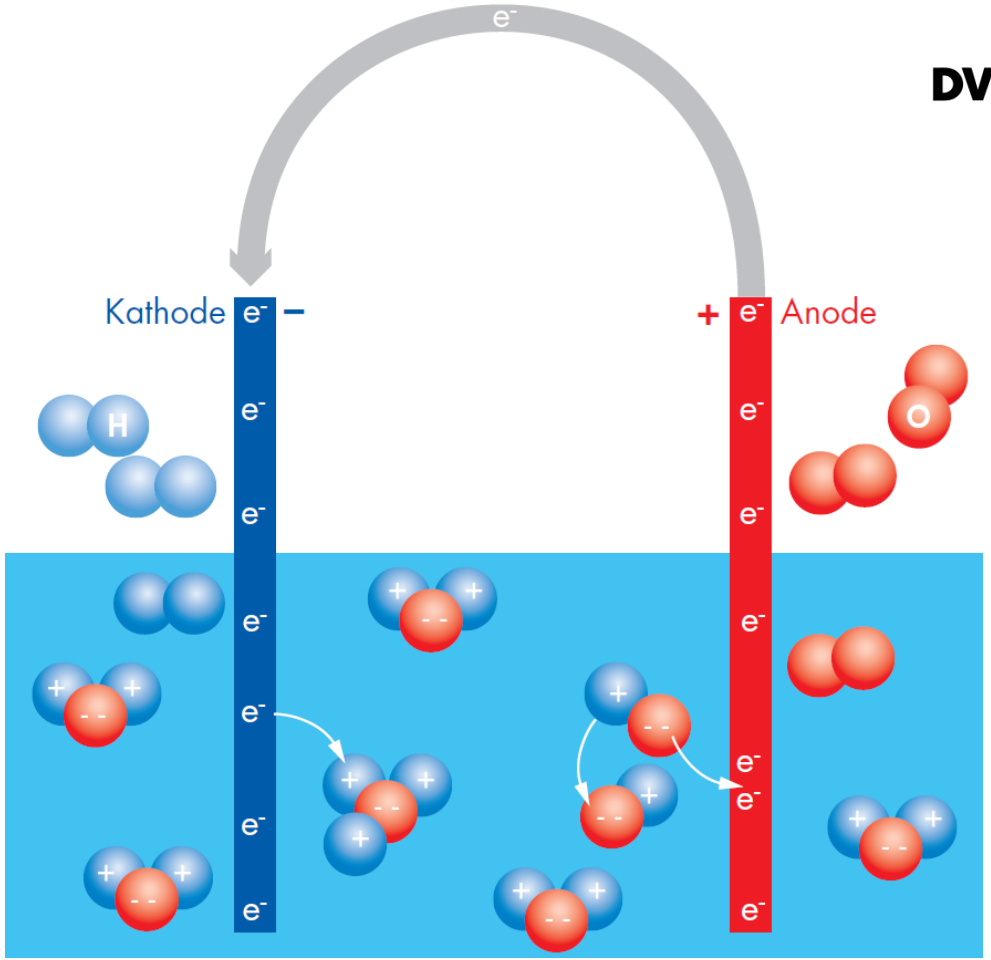
Versuchsbiogasanlage des HBFZ Bad Hersfeld
Foto: ASUE

Dampfreformierung Biogas

- Kleinskalierte Reformer 2021 im Pilotbetrieb
- Beispielkalkulation (Daten: M. Schleupen, RWTH Aachen):
  - Biogasanlage 400 kW_{el}
  - 170 m^3_{Biogas}/h
  - Output: Ca. 18 kg_{H2}/h
  - Wasserstoffkosten: Ca. 6,6 €/kg_{H2}
  - Investition: Ca. 1…3 Mio. €

Biogasanlage. Bild: SunTechnics Bioenergy/Thomas Wencker

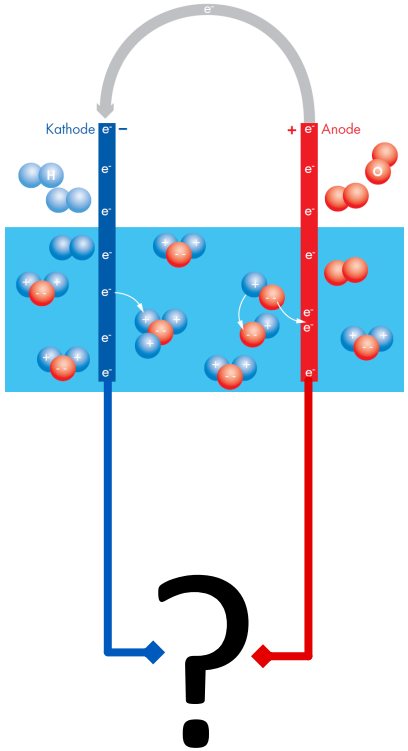
Elektrolyse



Das Prinzip der Elektrolyse
Grafik: ASUE in „Power-to-Gas“

Elektrolyse: Herkunft und Kosten der elektrischen Energie

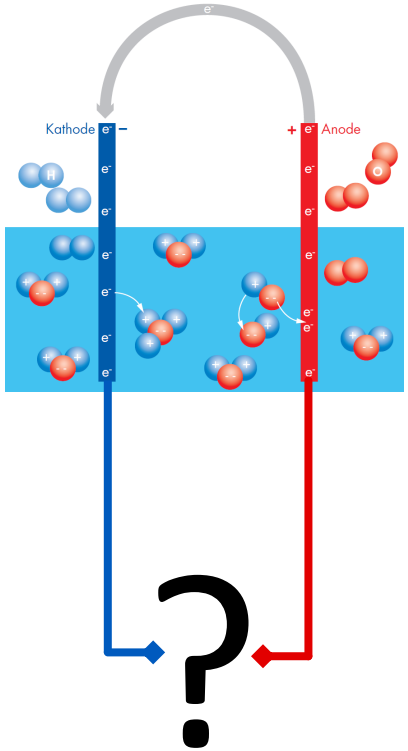
- Öffentliches Stromnetz (PEF = 1,8)
  - Ab ca. 15 Ct/kWh für Unternehmen, bis ca. 35 Ct/kWh für Privathaushalte
- Solarenergie / Photovoltaik
  - Günstige Stromgestehungskosten (Ab 3 Ct/kWh für MW-Freianlagen bis ca. 11 Ct/kWh für Dachanlagen)
  - Nur tagsüber, nur im Sommer, wetterabhängig
- Windenergie
  - Günstige Stromgestehungskosten (Ab 4 Ct/kWh für MW-Anlagen onshore bis ca. 12 Ct/kWh offshore)
  - Wetterabhängig



Daten: Fraunhofer ISE, Stromgestehungskosten EE, Juni 2021

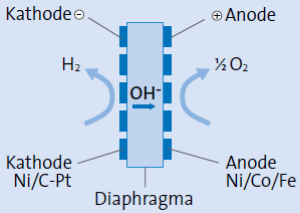
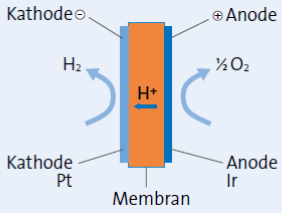
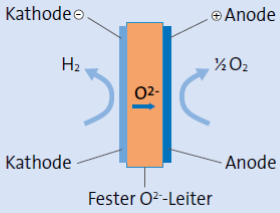
Elektrolyse: Herkunft und Kosten der elektrischen Energie

- Biogas in KWK-Anlage (BHKW, MGT)
  - Wetterunabhängig
  - Speicherbar
  - Höhere Stromgestehungskosten (ab ca. 8,5 Ct/kWh Industrie- und Abfallanlagen bis ca. 17 Ct/kWh für landwirtschaftliche Kleinanlagen)
- Kernenergie
  - Außerhalb Deutschlands mit positiver Einschätzung
  - Greenpeace 2017: 6,2…15,2 Ct/kWh



Daten: Fraunhofer ISE, Stromgestehungskosten EE, Juni 2021

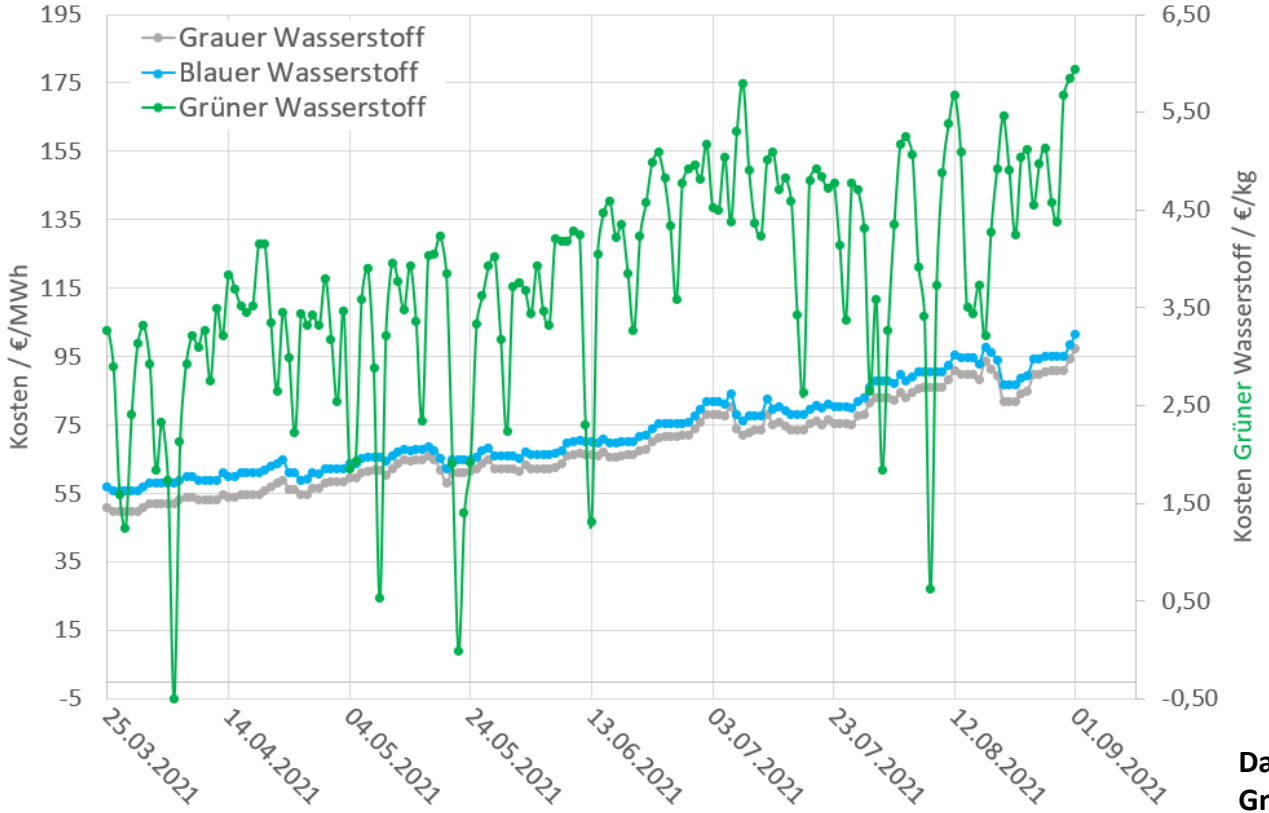
Die Technologien zur Elektrolyse

	Alkalische Elektrolyse	PEM-Elektrolyse	Hochtemperatur-Elektrolyse
Fertigstellungsgrad Entwicklung	> 90 %	80 %	60 %
Vorteile	Kostengünstig (große Anlagen), langjährige Erfahrung, keine Edelmetallkatalysatoren	Kompakte Bauweise, bessere Dynamik, gute Skalierbarkeit, keine Korrosion, Aufnahmefähigkeit extremer Überlast	Bei Abwärmenutzung (KWK) effizienter und kostengünstiger
Herausforderungen	Laugen, Kaltstart, Teillastverhalten	Teure Werkstoffe, Materialanforderungen	Prozess bei hoher Temperatur
Wirkungsgrade aktuell	62...82 %	65...82 %	65...85 %
Investitionen	880...1.500 €/kW	900...1.850 €/kW	2.200...6.500 €/kW
Mögliche Wirkungs-grad-Optimierung	78...84 %	75...84 %	87...95 %
Mögliche Degression der Investitionen	250...400 €/kW	300...700 €/kW	270...800 €/kW
Funktionsprinzip			
Temperaturbereich	40...90 °C	20...100 °C	700...1.000 °C
Anode	$2\,OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$	$H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$
Kathode	$2\,H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$
Gesamtreaktion	$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$

- Aktuell hohe, spezifische Investitionen
- Abwärme der Anlagen impliziert dezentralen, integrierten Aufbau

Vergleich der Elektrolyseverfahren
Tabelle: ASUE in „Energieträger Wasserstoff“

Die Wasserstoffkosten - Interpoliert



- Große, wetter-bedingte Preis-schwankungen
- Überangebot an Wochenenden und starken Winden
- Inkl. Capex und Abgaben 6…8 €/kg

Daten: Hydex der E-Bridge Consulting GmbH, Eigene Darstellung

Weitere innovative Technologien: Pyrolyse

- Thermische Spaltung von Methan (Erdgas oder Biogas/Biomethan) in gasförmigen Wasserstoff und festen Kohlenstoff
- Spaltung erfolgt durch Katalysator bei mehr als 800 °C
- Kohlenstoff sicher lagerfähig oder verwendbar (Reifen, Straßenbau, Lacke etc.)

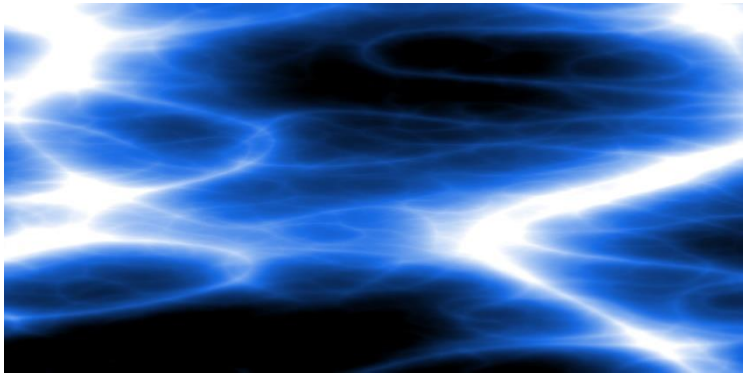
- 2018: Innovationspreis der deutschen Gaswirtschaft in der Kategorie „Forschung & Entwicklung“ für das KIT aus Karlsruhe und das IASS Potsdam

Foto: Claudius Pflug

Weitere innovative Technologien: Plasmalyse

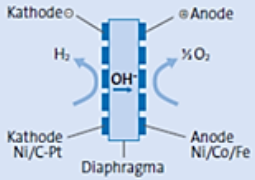
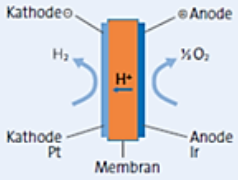
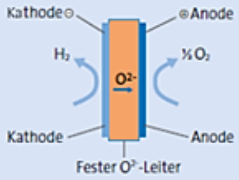
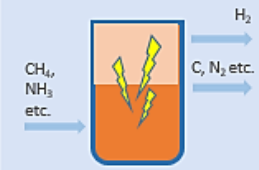
- Dissoziation von Methan (Erdgas oder Biogas/Biomethan) und anderen Molekülen in gasförmigen Wasserstoff und festen Kohlenstoff
- Spaltung an Katalysator in schnell oszillierendem, elektr. Feld oder in einem Lichtbogen unter Hochspannung
- Kohlenstoff sicher lagerfähig oder verwendbar (Reifen, Straßenbau, Lacke etc.)

- 2020: Innovationspreis der deutschen Gaswirtschaft in der Kategorie „Effiziente Energiekonzepte“ für die Graforce GmbH



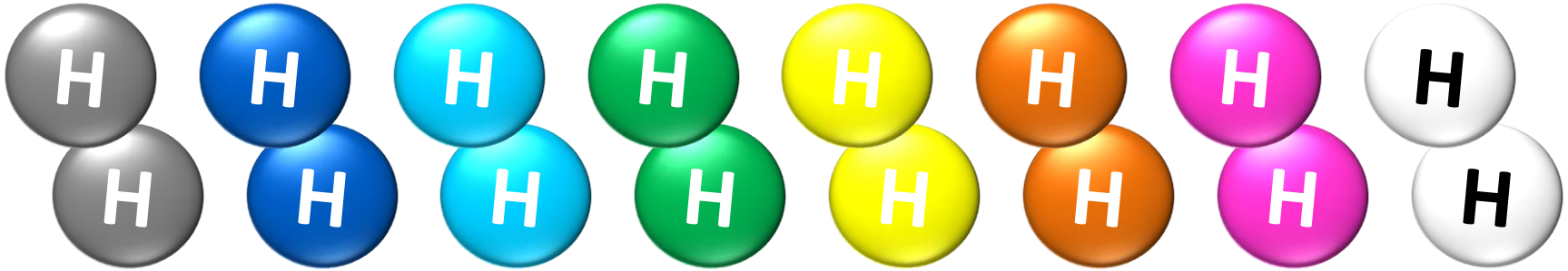
Plasma-Grafik: Pete Linforth auf Pixabay

Vergleich der zukünftigen H_2-Erzeugungstechnologien

Verschiedene Elektrolysearten, Wirkungsgrade bezogen auf den Heizwert, Investitionen bezogen auf Nennleistung der Anlagen				Weitere Technologien zur Wasserstofferzeugung	
	Alkalische Elektrolyse	PEM-Elektrolyse	Hochtemperatur-Elektrolyse	Pyrolyse	Plasmalyse
Fertigstellungsgrad Entwicklung	> 90 %	80 %	60 %	30 %	40 %
Vorteile	Kostengünstig (große Anlagen), langjährige Erfahrung, keine Edelmetallkatalysatoren	Kompakte Bauweise, bessere Dynamik, gute Skalierbarkeit, keine Korrosion, Aufnahmefähigkeit extremer Überlast	Bei Abwärmenutzung (KWK) effizienter und kostengünstiger	Keine CO2-Emissionen, hohe Umsetzrate	Keine CO2-Emissionen, Geringer Energiebedarf
Herausforderungen	Laugen, Kaltstart, Teillastverhalten	Teure Werkstoffe, Materialanforderungen	Prozess bei hoher Temperatur	Prozesstemperaturen	Skalierung
Wirkungsgrade aktuell	62...82 %	65...82 %	65...85 %	F&E	75...80 %
Investitionen	880...1.500 €/kW	900...1.850 €/kW	2.200...6.500 €/kW	F&E	F&E
Spezifischer Energiebedarf	50 kWh/kgH2	45 kWh/kgH2	40 kWh/kgh2	10 kWh/kgH2	10 kWh/kgH2
Mögliche Wirkungs-grad-Optimierung	78...84 %	75...84 %	87...95 %	F&E	80...90 %
Mögliche Degression der Investitionen	250...400 €/kW	300...700 €/kW	270...800 €/kW	F&E	F&E
Funktionsprinzip					
Temperaturbereich	40...90 °C	20...100 °C	450...600 °C	800...1.200 °C	20...60 °C
Anode	$2\,OH^- \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^-$	$H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$	Entfällt	Entfällt
Kathode	$2\,H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$		
Gesamtreaktion	$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$	$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$	$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$	CH4 -> 2 H2 + C	CH4 -> 2H2 + C 2NH3 -> N2 + 3H2 u.v.m.

- Plasmalyse: ca. 3 €/kgH_2 (@ 0,08 €/kWh$_{el}$)
- Pyrolyse: ca. 2,5...5 €/kgH_2

Wasserstoff: Die Farbenlehre (ohne Gewähr)



Fossiler Wasserstoff

Elektrolyse mit Strom aus Kernenergie

Pyrolyse von Müll

Elektrolyse mit Strom aus Kernenergie

Pyrolyse oder Plasmalyse von Biomethan, sowie Elektrolyse mit grünem Strom

Pyrolyse oder Plasmalyse von Erdgas

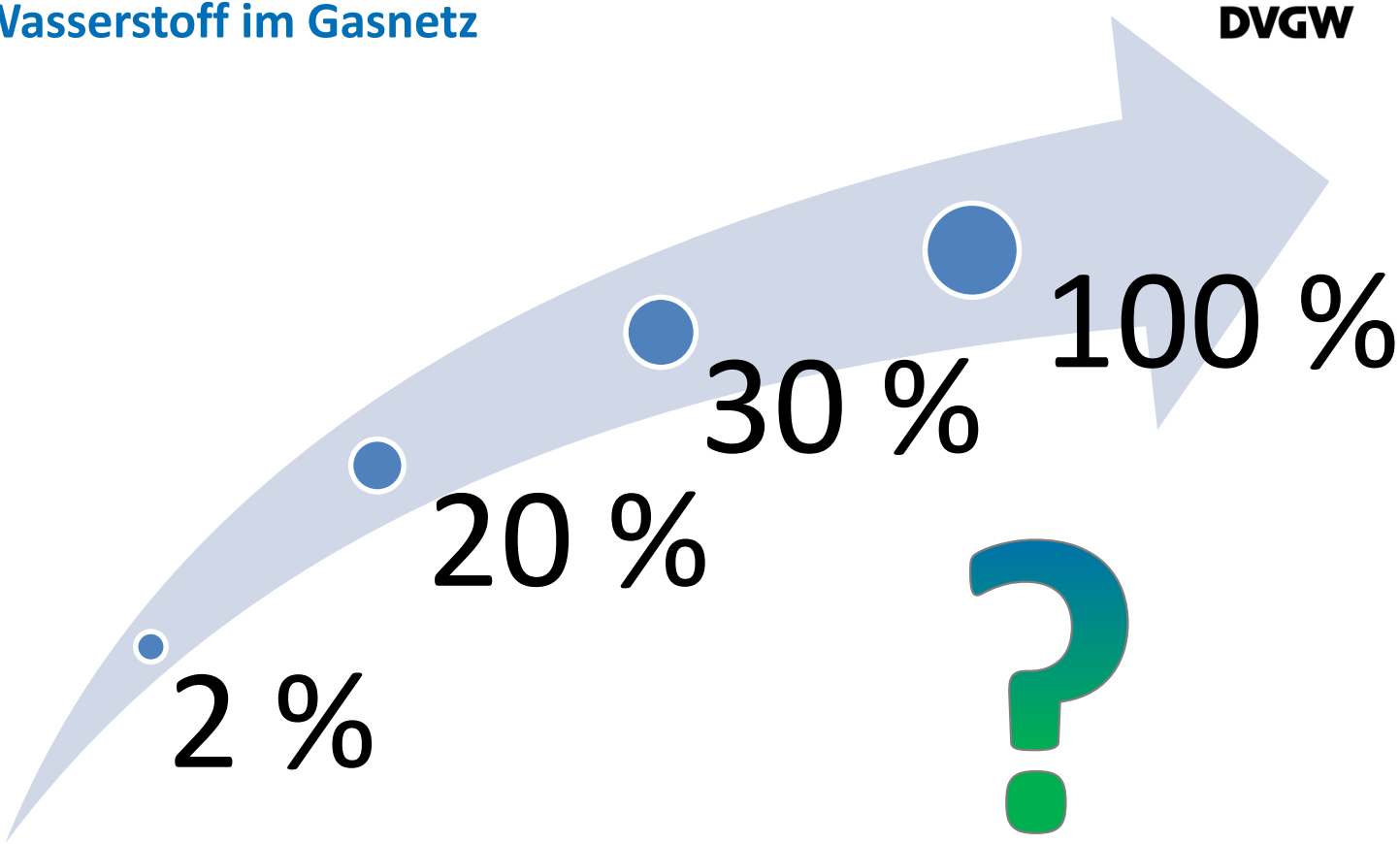
Dampfreformierung von Erdgas mit CCS/CCU

Dampfreformierung von Erdgas sowie Elektrolyse mit grauem Strom

Agenda

1. Einführung
2. Das Woher: Wasserstoff-Quellen
3. Das Wie: Die Herstellung von Wasserstoff
4. **Das Wohin: Bereitstellung und Anwendung von Wasserstoff**

Wasserstoff im Gasnetz



Wasserstoff im Gasnetz

- Stand heute sind 2 % Wasserstoff im Gasnetz problemlos möglich, die Einspeisung einstelliger Wasserstoffanteile (≤ 9,99 %) ist in Verantwortung des Netzbetreibers möglich (DVGW G260 und G262).
- Die Freigabe für 20 % Wasserstoff ist im neuen G 260 vom 09/2020 als Entwurf enthalten.
- Langfristig reine Wasserstoffleitungen und Inselnetze mit 100 % (Siehe Hydrogen Backbone)
- Bis 25 % Wasserstoff keine Versprödung in Pipelines und Armaturen.
- Ex-Gefahr im Fokus von Endkunden, H_2-dichte Technologie am Markt verfügbar.

Weitere Optionen für das bestehende Gasnetz

- Die **Methanisierung** von Wasserstoff macht Umbauten an Transportanlagen und bei Nutzern überflüssig.
- **Chemische** Methanisierung
  - Sabatier-Prozess oder Fischer-Tropsch-Synthese
  - Wasserstoff und CO oder CO_2 werden unter Wärmeabgabe zu CH_4 und anderen Kohlenwasserstoffen verbunden.
- 2018: Sonderpreis beim Innovationspreis der deutschen Gaswirtschaft für das Start-up INERATEC (PtX-Container)
- 2020: Zweiter Platz beim Innovationspreis für das Engler-Bunte-Institut am KIT (3-Phasen-Methanisierung)

Foto: INERATEC/Moritz Leg

Foto: Claudius Pflug

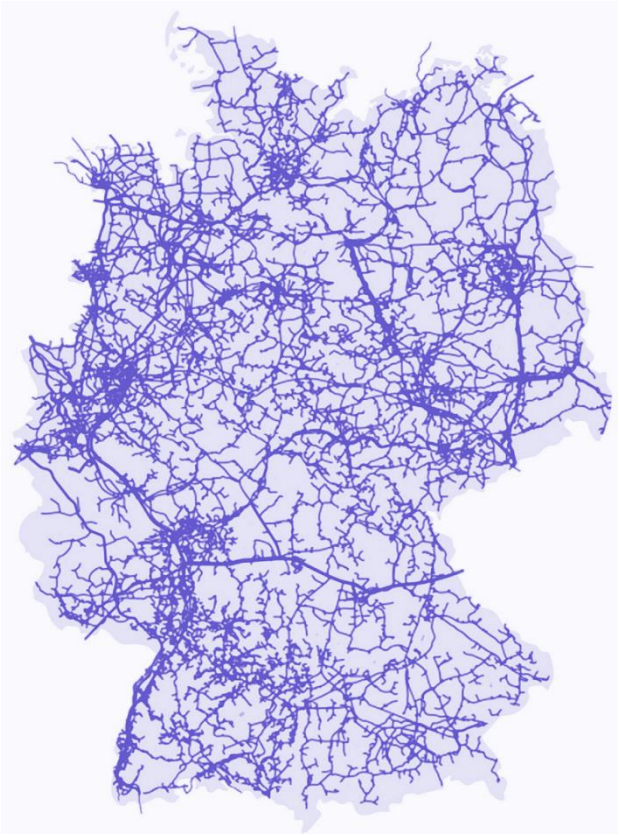
Weitere Optionen für das bestehende Gasnetz

- Die **Methanisierung** von Wasserstoff macht Umbauten an Transportanlagen und bei Nutzern überflüssig.
- **Biologische** Methanisierung
  - Spezielle, archaische Mikroorganismen verbinden Wasserstoff und CO und/oder CO_2 zu CH_4.
- 2016: Sonderpreis beim Innovationspreis für die MicrobEnergy GmbH

Foto: MicrobEnergy GmbH

Saisonale Energiespeicherung im deutschen Gasnetz

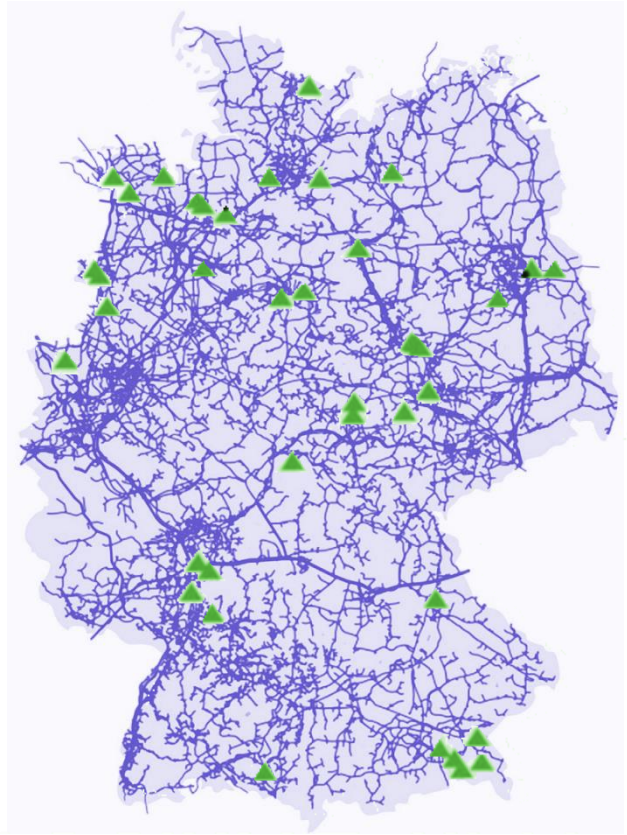
- Ca. 511.000 km Gasnetz, ca. 130 TWh Speicherkapazität
- 47 Untertage-Gasspeicher
- 38 Speicherstandorte
- 24 Mrd. m³ (ca. 230 TWh) Gasspeicherkapazität, entspricht ca. ¼ des 2018 in Deutschland verbrauchten Erdgases



Gasnetz > 4 bar und Gasspeicher in Deutschland. (Grafiken: DVGW, BDEW, modifiziert)

Saisonale Energiespeicherung im deutschen Gasnetz

- Gasnetz und Gasspeicher zusammen ca. 360 TWh Speicherkapazität (ca. 40 % des 2018 in Deutschland verbrauchten Erdgases)
- Erdgas:
  - Ca. 7 % eigene Produktion
  - Rest ist Import
  - Umstellung L- in H-Netz
  - Spezifikation nach G260 und G262



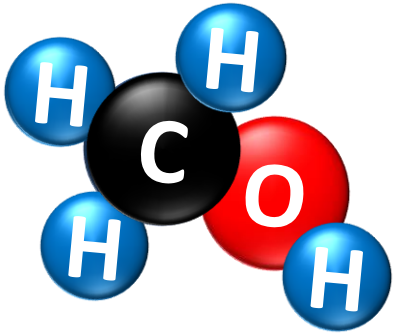
Gasnetz > 4 bar und Gasspeicher in Deutschland. (Grafiken: DVGW, BDEW, modifiziert)

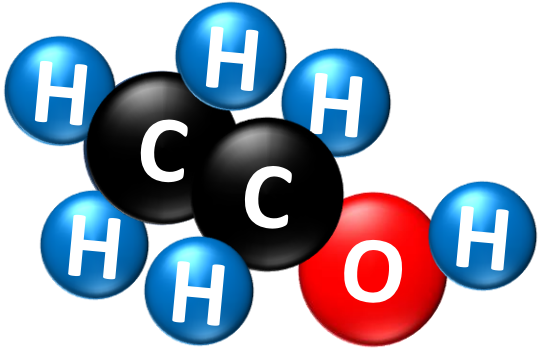
Die Energiespeicherung mit Wasserstoff

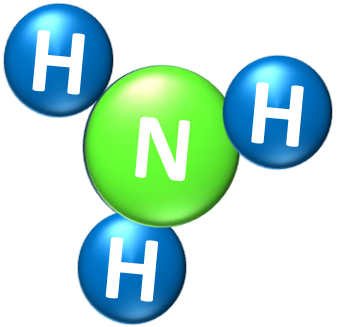
- Abgeregelte erneuerbare Energie kann in Gasform gespeichert und transportiert werden:
  - **Kurzfristig und ortsnah**:
    - Gasförmig komprimiert in je nach Kapazität auch zu Bündeln zusammengefassten Gasflaschen (350/700 bar, analog Fahrzeugtanks)
  - **Mittelfristig und ortsfern**
    - Verflüssigt bei -253 °C (Blow-off beachten)
    - Chemisch reversibel gebunden in LOHC (**L**iquid **O**rganic **H**ydrogen **C**arrier – Wasserstoff kann durch Erhitzen wieder freigesetzt werden, Handling der LOHC mit Tankstelleninfrastruktur möglich)

Die Energiespeicherung mit Wasserstoff

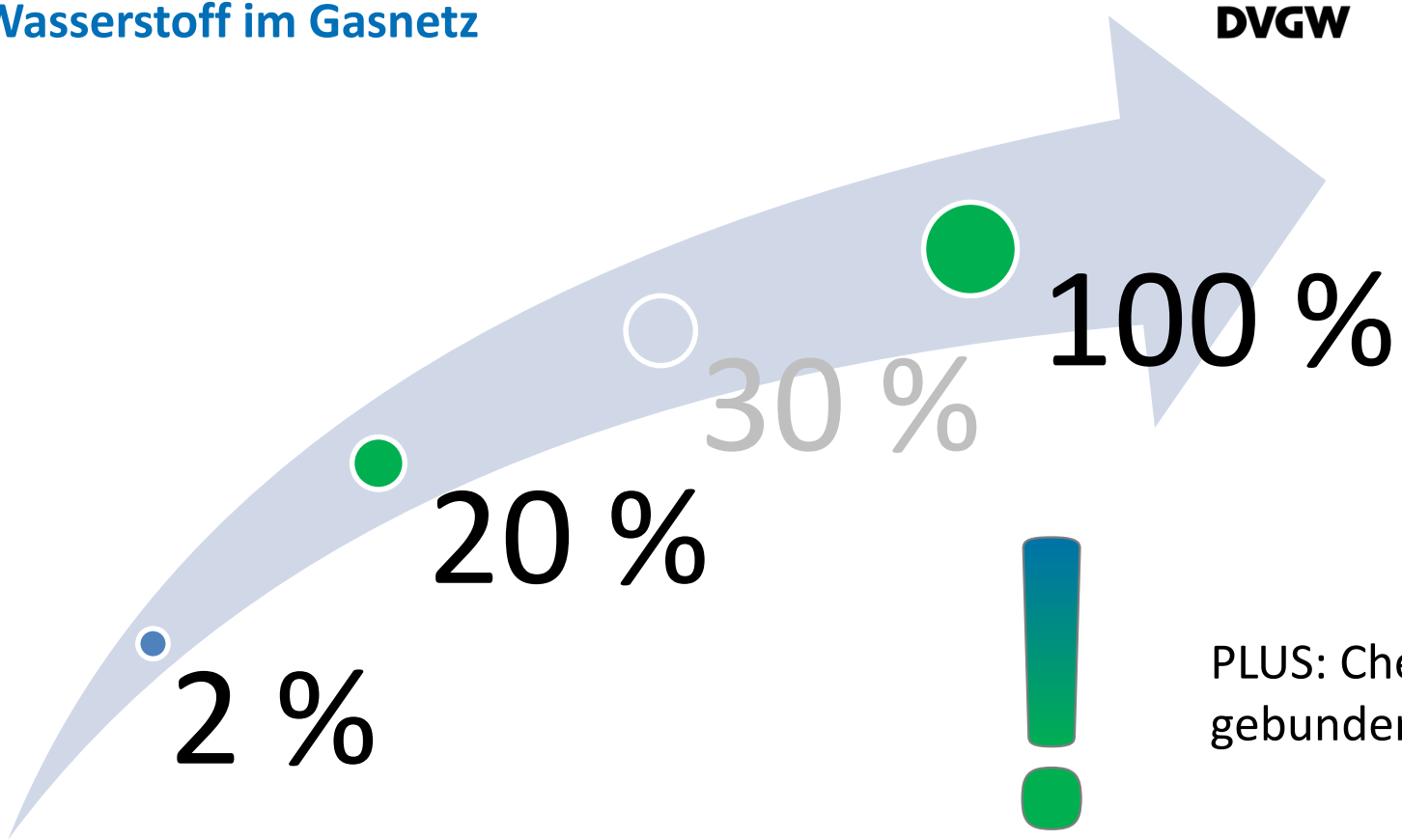
- Abgeregelte erneuerbare Energie kann in Gasform gespeichert und transportiert werden:
  - **Langfristig bzw. übersaisonal und global**
    - Im Gasnetz und den unterirdischen Gasspeichern
    - Chemisch gebunden in weiter nutzbaren Plattformchemikalien (z. B. Methanol, Ethanol, Ammoniak)







Wasserstoff im Gasnetz



PLUS: Chemisch gebundene Formen!

Wasserstoff-Anwendungen

- Altbestand
- Sanierung
- Wärmenetze
- Prosumer mit KWK-Anlagen
- Klimaneutral mit minimalen Umbauten

Bild: ASUE/Thomas Wencker

Wärmemarkt

- Langstrecken-tauglich
- Leistungsdichte
- Geringes Eigengewicht
- Kein Feinstaub
- BZ- und H_2-Motor möglich

Bild: Innovationspreis 2016 Meyer Logistik auf YouTube

Mobilität

- Bei Verzicht auf Kohle, Öl und Gas ist Wasserstoff nach heutigem Stand teilweise alternativlos (Stahl, Zement, Keramik, Petrochemie).

Image by jplenio from Pixabay

Industrie

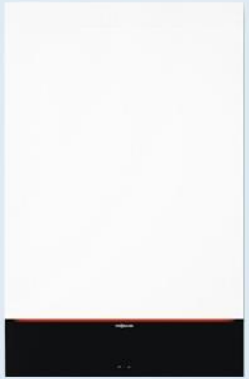
Wasserstoff im Wärmemarkt

- Bis 20 % Wasserstoff an den meisten Endgeräten keine Anpassung erforderlich.
- Brennwertgeräte mit 100 % Wasserstofftauglichkeit (H2Ready-Label, Betrieb mit Erdgas, Wasserstoff und Gemischen aus beiden) sind fertig entwickelt, aktuell in der Zertifizierung.
- BHKW teilweise bis zu 30 % Wasserstoff freigegeben, Umbaukits für bis zu 100 % Wasserstoff teilweise verfügbar.

- Die spezifischen CO_2-Vermeidungskosten sind im Wärmemarkt am geringsten!

Wasserstoff im Wärmemarkt

Wasserstoff in Gasbrennwertheizungen: Neue Kessel 2019/2020



Viessmann

- 3,5 bis 30 kW Heizung
- 35 kW Warmwasser
- NO_x < 20 mg/kWh
- Nur Brennertausch erforderlich

BDR THERMEA (Remeha, Brötje)

- Bis zu 28 kW für Heizung und Warmwasser
- NO_x < 10…20 mg/kWh
- Reiner Wasserstoffbetrieb

Bosch Thermotechnik

- Bis zu 30 kW für Heizung und Warmwasser
- Umrüstung auf H_2 binnen einer Stunde

Bild: Vaillant

Bild: 2G Energy AG, Ausschnitt

Vaillant

- Automatische Anpassung an Gasgemisch

2G Energy AG

- Von Werk für den H_2-Betrieb ausgelegt
- BHKW **agenitor SG**
- 115 bis 360 kW_{el}

Wasserstoff in der Mobilität

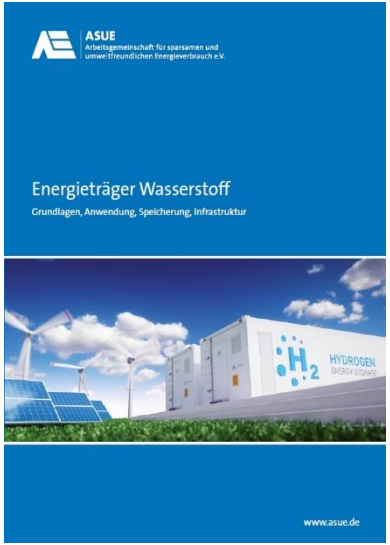
Einsatzbereiche für innovativ erzeugten Wasserstoff sind insbesondere Anwendungen, die sonst wenig CO_2-Einsparpotenzial bieten

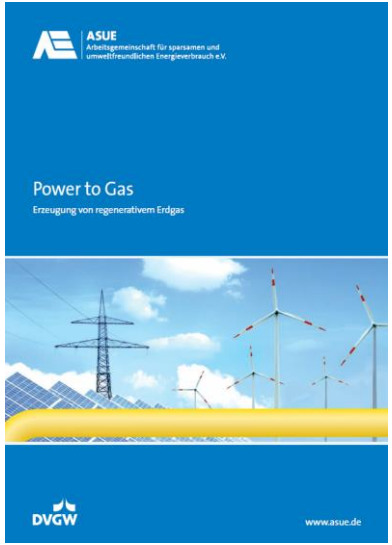
Grafik: DVGW

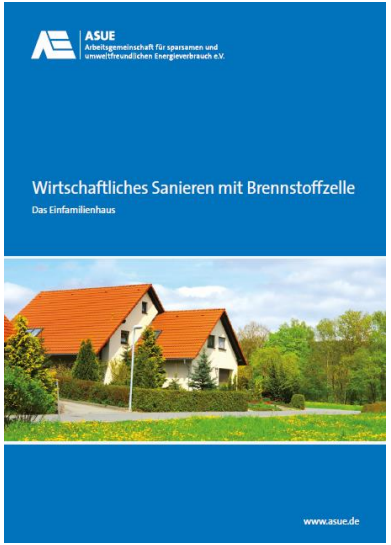
Wasserstoff in der Industrie

- Stahlindustrie: Direktreduktion
- Chemieindustrie: PtX (MeOH etc.)
- Zementindustrie: Oxyfuel-Verfahren
- Energiewirtschaft: Content Switch
- …

Weitere Informationen unter: www.asue.de







- Folgen Sie uns auf

TECHNIK

EFFIZIENZ

INNOVATION

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

www.asue.de

wencker@asue.de