

■ Integration Erneuerbarer Energien in den Verkehr

- Wasserstoffspeicherung und Verkehr
- Regenerative Kraftstoffe
– Bereitstellung und Perspektiven

Wasserstoffspeicherung und Verkehr

Prof. Dr.
Jürgen Garche
ZSW
juergen.garche@
zsw-bw.de

Dr. Peter Treffinger
DLR-Stuttgart
peter.treffinger@dlr.de

Dr. Ludwig Jörissen
ZSW
ludwig.joerissen@
zsw-bw.de

Einleitung

Die individuelle Mobilität ist ein Grundbedürfnis vieler Menschen. Daneben ist Mobilität auch eine Voraussetzung für eine gut funktionierende Wirtschaft. Dies hat zu einem stetigen Anstieg der Personenbeförderung und der Transportleistungen für Güter sowie Waren vor allem in den Industrieländern geführt.

Der motorisierte Individualverkehr beruht heute hauptsächlich auf der Verwendung von raffiniertem Erdöl in Form von Benzin- oder Dieselmotorkraftstoff als Energieträger, obwohl auch in den Industrieländern im Bereich des Massentransports schon im erheblichen Umfang Elektrizität eingesetzt wird.

Der erdölbasierte Verkehr ist jedoch aus vielerlei Gründen problematisch:

- Die Erschöpfbarkeit der Vorräte ist allgemein anerkannt, wenn auch über die Reichweite der fossilen Energieträger noch diskutiert wird.
- Ein signifikanter Anteil an der Klimaerwärmung über den sogenannten Treibhauseffekt wird den aus der Verbrennung der fossilen Energieträger resultierenden CO₂-Emissionen zugeschrieben.
- Massive gesundheitsschädliche Wirkungen werden in stark verkehrsbelasteten Räumen durch verbrennungsmotorische lokale Emissionen verursacht.
- Es ist zweifelhaft, ob die wachsende Nachfrage der Schwellenländer insbesondere in Asien nach fossilen Energieträgern im Zuge der fortschreitenden Motorisierung auf längere Sicht gedeckt werden kann.
- Im Hinblick auf die instabile politische und wirtschaftliche Lage in den erdölfördernden Ländern streben die Industrieländer eine Reduktion der Abhängigkeit von Erdölimporten an.

Diese Gründe zwingen, die heute fast ausschließlich auf Erdölprodukten basierende Kraftstoffversorgung zu überdenken. Bisher folgten

daraus gewisse Beschränkungen, wie z. B. die freiwillige Selbstverpflichtung der europäischen Automobilhersteller zur Reduzierung der durchschnittlichen CO₂-Emissionen von Neuwagenflotten auf 140 g/km oder die darüber hinausgehende kalifornische Gesetzgebung, die den Automobilherstellern bis zum Jahre 2003 die Einführung von 2% zero emission vehicle, 2% hybrid electric vehicle und 6% ultra low emission vehicle vorschreibt. Ein weiterer Weg ist die Suche nach alternativen Kraftstoffen. Da diese zum größten Teil jedoch auf fossilen Primärenergieträgern aufbauen, werden sie die globalen Ressourcen- und Umweltproblem zwar reduzieren aber nicht grundsätzlich lösen können. Kraftstoffe, die auf erneuerbaren Energien basieren, sind dazu jedoch grundsätzlich in der Lage.

1. Alternative Kraftstoffe

Unter alternativen Kraftstoffe werden heute eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen verstanden, die häufig aus fossilen Energieträgern hergestellt werden. In jüngster Zeit werden vermehrt auch sogenannte Biokraftstoffe diskutiert. Im folgenden wird ein kurzer Überblick zu alternativen Kraftstoffen gegeben.

Synthetisches Benzin wurde in der Vergangenheit großtechnisch beispielsweise in Südafrika erzeugt, da aus politischen Gründen Erdölimporte nur in geringem Maße möglich waren. Zur Herstellung wird Kohle oder Koks zu Synthesegas (H₂ + CO) vergast und anschließend werden über die Fischer-Tropsch-Synthese länger-kettige Kohlenwasserstoffe synthetisiert.

Flüssiggas (LPG = Liquid Petroleum Gas) besteht aus einem Gemisch von Propan und Butan. LPG fällt bei der Gewinnung von Erdöl sowie als Nebenprodukt im Raffinerie-Prozess an. Als Nebenprodukt der konventionellen Kraftstoffkette ist sein Substitutionspotenzial gering.

Erdgas (CNG = Compressed Natural Gas)

besteht hauptsächlich aus Methan und wird überwiegend aus fossilen Lagerstätten gewonnen. Gegenüber Benzin und Diesel zeichnet sich Erdgas durch ein niedrigeres C:H-Verhältnis aus. Unter Berücksichtigung konventioneller Lagerstätten für Erdgas wird eine etwas geringere zeitliche Reichweite als für Erdöl erreicht. Neue Erdgasquellen, wie z. B. in unterseeischen Methanhydratvorkommen könnten die Reichweite dieses Energieträgers jedoch erheblich vergrößern.

Alkohole werden vornehmlich als Methanol und Ethanol-Kraftstoffe diskutiert. Neben der Herstellung auf Erdölbasis werden Alkohole durch Vergärung aus Biomasse gewonnen. Ethanol aus Biomasse wird beispielsweise in Brasilien verwendet. Die Alkohole haben auch eine Bedeutung als chemische Wasserstoffspeicher.

Fettsäuremethylester (FAME) sind mit Methanol umgeesterte pflanzliche und tierische Öle und Fette. In Deutschland wird Raps-Methylester als sogenannter Biodiesel in geringen Mengen über das Tankstellennetz abgegeben.

Elektrische Energie kann über Energiespeicher (Batterie) oder Energiewandler (Brennstoffzellen) bereitgestellt werden. Batteriefahrzeuge sind lokal emissionsfrei und werden daher heute vorzugsweise in emissionsfreien Zonen eingesetzt. Für die Beurteilung der globalen CO₂-Emissionen muss der vorlagerte Prozess zur Erzeugung der elektrischen Energie betrachtet werden. Da die spezifische Energie der Akkumulatoren, die die Reichweite der Elektrofahrzeuge bestimmt, jedoch prinzipiell zu gering ist, wird das Batteriefahrzeug ein Nischenfahrzeug sein. Das Reichweitenproblem versucht man dabei über Brennstoffzellen- und Hybridfahrzeuge (Verbrennungsmotor und Batterie) zu lösen.

Wasserstoff als Energieträger genießt eine hohe Attraktivität, die darin begründet ist, dass das Reaktionsprodukt bei der Verbrennung Wasser ist. Wasserstoff kann mit Hilfe von regenerativer Energie aus Wasser, beispielsweise durch Elektrolyse, relativ einfach

wieder gewonnen werden. Dagegen ist die Wiederherstellung der oben aufgeführten Kraftstoffe technisch sehr viel aufwändiger. Der Wasserstoff kann in Fahrzeugen direkt (Verbrennungsmotor) oder aber über die Brennstoffzelle in Elektrofahrzeugen eingesetzt werden. Darüber hinaus kann der Wasserstoff für die Bordstromerzeugung mittels Brennstoffzellen kleiner Leistung (1 – 5 kW_{el}), zur Standheizung mittels katalytischer Wasserstoffverbrennung, für eine Hybrid-Klimaanlage sowie für Dieselabgaskatalysatoren (<10 gH₂/h) zur Absenkung der Emissionen eingesetzt werden [1].

Die Anforderungen an einen alternativen Kraftstoff sind vielfältig:

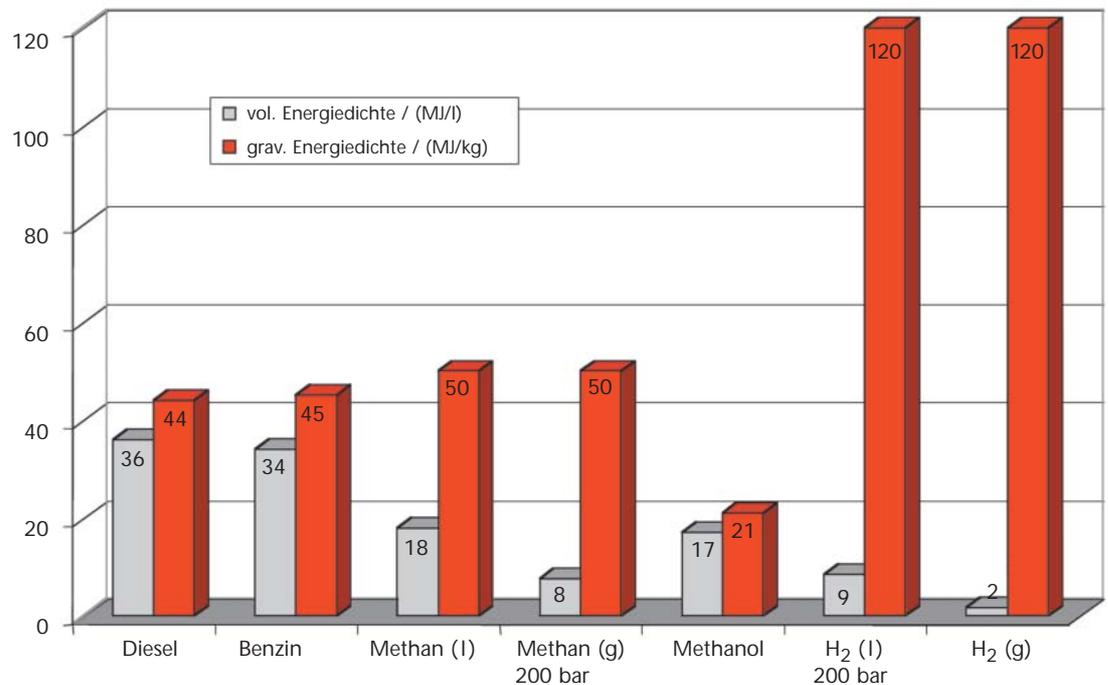
- akzeptable Kosten für die Herstellung
- in ausreichenden Mengen herstellbar
- Infrastruktur für Transport und Verteilung finanzierbar
- Eignung für Verbrennungsmotor, Brennstoffzelle und ggf. weitere Energiewandler
- hohes CO₂-Reduktionspotenzial

Auf der Basis dieser und weiterer Kriterien wurden von der Verkehrswirtschaftlichen Energiestrategie (VES), Erdgas, Methanol und Wasserstoff als aussichtsreiche Alternativen bezeichnet. VES ist eine Initiative der Automobilindustrie, der Mineralölindustrie (Teilnehmer: BMW, DC, MAN, Opel, VW, ARAL, BP, RWE, SHELL) sowie des Bundes. *Abb. 1* zeigt die Energieinhalte dieser Alternativkraftstoffe im Vergleich mit herkömmlichen Kraftstoffen.

Es herrscht weitestgehend Konsens darüber, dass für ein nachhaltiges Verkehrskonzept langfristig von Wasserstoff als Kraftstoff auszugehen ist, der jedoch in nächster Zukunft noch aus fossilen Energieträgern erzeugt werden wird.

Vom Sicherheitsstandpunkt aus ist zu vermerken, dass einerseits die Zündenergie von Wasserstoff sehr niedrig ist und Wasserstoff in einem breiten Bereich explosionsfähige Gemische in Luft bildet, andererseits Wasserstoff jedoch leichter als Luft ist und einen sehr hohen Diffusionskoeffizienten in diesem Medium hat. Die Verwendung von Wasserstoff erfordert strenge Sicherheitsmaßnahmen.

Abbildung 1
Gravimetrischer und volumetrischer Energieinhalt verschiedener Kraftstoffe (Da Erdgas aus einem sehr hohen Prozentsatz Methan besteht, sind in der Abbildung die Energiedichten für Methan angegeben)



Wie *Abb. 1* zeigt, ist Wasserstoff der Stoff mit der höchsten gravimetrischen Energiedichte. Bei Umgebungstemperatur ist der Wasserstoff jedoch gasförmig und hat daher eine sehr geringe volumetrische Energiedichte. Die Herausforderungen in der Gestaltung von Wasserstoffspeichern generell und für Fahrzeuge im besonderen, ist es daher, eine hohe volumetrische Energiedichte bei hoher Sicherheit zu erzielen. Insgesamt werden jedoch noch weitere Anforderungen an einen Kraftstoffspeicher für mobile Anwendungen gestellt, wie z. B.:

- niedrige Investitionskosten,
- Lebensdauer > 10 Jahre,
- geringe Leckverluste bzw. Selbstentladungen,
- ausreichend hohe Entnahmeraten,
- hohe mechanische und thermische Stabilität,
- Form anpassbar an das Fahrzeug,
- Betriebsdruck und -temperatur möglichst bei Umgebungsbedingungen,
- kurze Ladezeit.

2. Wasserstoffspeicherung

2.1 Reine Wasserstoffspeicherung

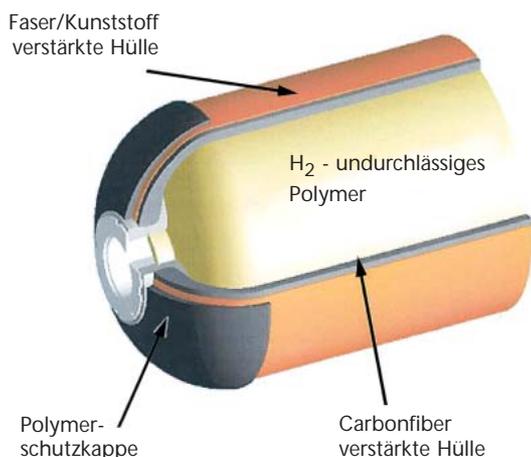
2.1.1 Druckgas-Speicher

Die gewünschten volumetrischen Energiedichten lassen sich wegen der geringen Dichte von Wasserstoff schwerlich erreichen. Die theoretische Grenze ist durch das thermische Zustandsverhalten von Wasserstoff gegeben. Um überhaupt akzeptable volumetrische Energiedichten zu erzielen, werden Druckniveaus bis zu 700 bar angestrebt. Heute werden Wasserstoff-Flaschen meist für Betriebsdrücke bis zu maximal 350 bar angeboten. Dabei ist zu beachten, dass:

- Die Sicherheit im Fahrzeug gewährleistet sein muss, d.h. der Speicher ist so anzuordnen, dass auch bei einem Unfall nur ein akzeptables Gefahrenpotenzial von ihm ausgeht.
- Die Armaturentechnik aufwändiger und schwerer wird. Beim Gewichtvergleich ist das Systemgewicht des gesamten Tanksystems (Speicher, Befüllanlage, Kraftstoffzufuhr zum Verbraucher) zu beachten.

- Je höher der Druck desto höher wird der Temperaturanstieg des Wasserstoffes bei der Befüllung (bei Schnellbefüllung bis zu 100 K).
- Zur Beherrschung der Drücke werden die Hochdruck-Gasspeicher in der Regel kugel- oder zylinderförmig ausgeführt. Die Kugel-Form scheint aber für den Fahrzeugeinsatz ungeeignet. Auch die zylindrische Ausführung des Speichers schränkt die Packaging-Möglichkeiten¹ im Fahrzeug erheblich ein und macht gegebenenfalls die Anpassung der Fahrzeug-Geometrie an den Tank erforderlich.

Eine Reihe von Unternehmen entwickelt Hochdruck-Speicher für Wasserstoff (Mannesmann, Dynetek, Thiokol, Quantum). Aus Massegründen werden Tanks aus Verbundwerkstoffen eingesetzt, z. B. Aluminiumkern mit Carbonfaser-Umwicklung. Der Aluminiumkern sorgt für die Form des Tanks und verhindert die Wasserstoffdiffusion durch den Tank. Zur weiteren Massereduzierung versucht man, Polymerkerne einzusetzen (Abb. 2).



Der Speicher besteht aus drei Lagen: einem nahtlosen Polymer-Kern mit niedriger Permeationsrate für Wasserstoff; einer Carbonkomposit-Umwicklung für die mechanische Stabilität und einer weiteren Polymerlage, zum Schutz insbesondere des Flaschenkopfes. Eine weitere aktuelle Entwicklung sind quasi-elliptische Tanks, die bessere Packaging-Möglichkeiten im Fahrzeug eröffnen.

¹ Damit ist ein möglichst platzsparendes Design gemeint.

Solche "conformable" Speicher, wie die der Firma Thiokol nutzen das Volumen besser aus. Thiokol gibt für seine Entwicklungen eine Verbesserung um 23% an [3, 4].

Druckgasspeicher werden heute überall dort eingesetzt, wo genügend Platz zur Unterbringung der Speicher im Fahrzeug verfügbar ist, wie bei einer Reihe von Wasserstoff-Bus-Demofahrzeugen (z. B. Peugeot Partner Electric [5], Nissan Xterra FCV [6], Nocar, Nebus-Fahrzeuge von DaimlerChrysler [7]). Druckgasspeicher auf dem Dach von Bussen könnten sich auch im Alltag im Flottenbetrieb durchsetzen.

2.1.2 Flüssig-Speicher

Die wesentlichen Eigenschaften von Flüssig-Wasserstoff-Speichern sind wiederum durch die thermischen sowie kalorischen Eigenschaften des Wasserstoffs bestimmt: Der Normaldruck-Siedepunkt liegt bei 20,2 K und der kritische Druck bei 13 bar, was eine extrem wirksame Isolation und effektive Betankungstechnik verlangt. Tanks und Betankungstechnik wurden u.a. von Messer Griesheim und Linde entwickelt. Abb. 3 zeigt das Prinzip eines Flüssig-Wasserstoff-Tanks.

Der Tank ist doppelwandig ausgeführt, wobei der Zwischenraum evakuiert ist, um Wärmetransport durch Konvektion zu verhindern. Zusätzlich sind eine Anzahl von dünnen Isolierfolien in den Zwischenraum eingebracht, die den Wärmetransport durch Strahlung reduzieren. Messer Griesheim gibt an, dass die Abdampftrate ihrer Speicher von 9% pro Tag im Jahre 1975 auf 1% im Jahr 1999 reduziert werden konnte. Gleichzeitig stieg die gravimetrische Speicherdichte bezogen auf den Tank von 10 MJ/kg im Jahre 1975 auf 22 MJ/kg im Jahre 1999. Die verbesserte Isolation hat auch zu einer deutlich erhöhten Zeitspanne geführt, bis bei ruhendem Tank aufgrund des Wärmeintrags das Gas aus dem Sicherheitsventil abgelassen wird. Diese sogenannte Druckhaltezeit beträgt nun mehrere Tage. Die Ausdehnung der Flüssigkeit mit steigendem Druck erfordert in etwa ein Gasvolumen von 20% des Gesamtvolumens.

Abbildung 2
Druckspeicher,
TriShield™-
Technologie von
Quantum [2]

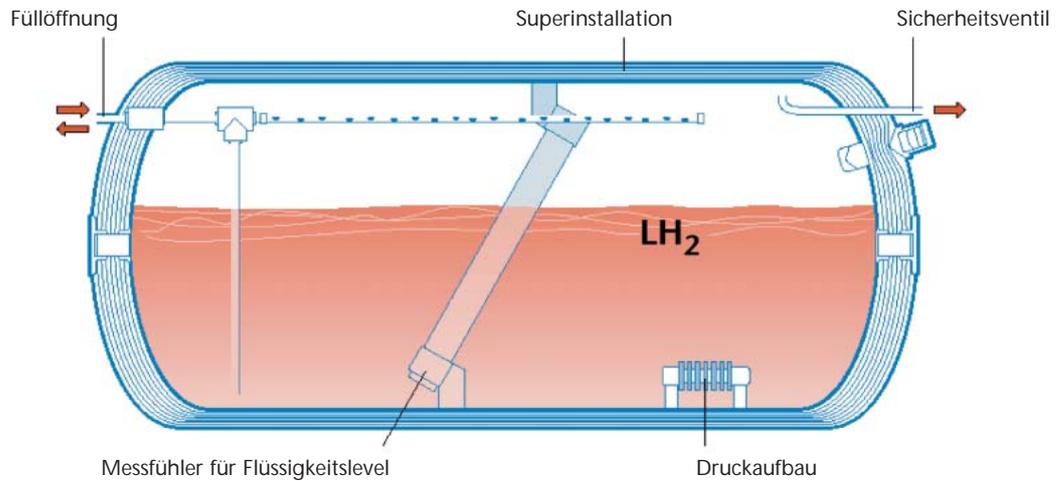


Abbildung 3
Prinzip-Darstellung
eines Flüssig-
wasserstofftanks.
Quelle: Messer
Griesheim [8].

Weitere Verbesserungen werden z. B. angestrebt über die Substitution von Edelstahl durch Kompositwerkstoffe, die zusätzliche Verwendung einer Flüssigluftisolierung oder die Anpassung der Tankform an die Einbauräume im Fahrzeug. Ein wichtiger Beitrag zur Reduktion des Systemvolumens kann auch durch Verkleinerung der Armaturen geleistet werden. Die Kosten für die Fertigung der Tanks und der Armaturen müssen insgesamt weiter gesenkt werden.

Die Flüssigwasserstoff-Tanks erreichen eine um den Faktor 2 höhere volumetrische Energiedichte als die Hochdruck-Speicher. Die eingesetzte Energie zur Verflüssigung beträgt jedoch etwa 35% der Gesamtenergie der Wasserstoffs (bei Druckwasserstoff in Abhängigkeit vom Druck zwischen 5 und 10%) und ist Elektroenergie, die ihrerseits nur mit einem relativ

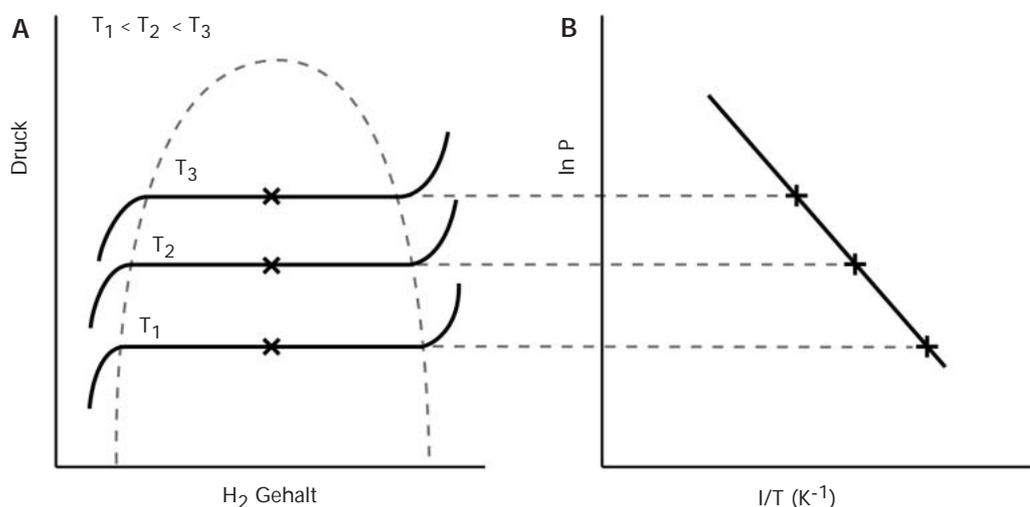
niedrigen Wirkungsgrad gewonnen werden kann. In grober Näherung wird daher etwa der dem Wasserstoff äquivalente Energiebetrag zur Verflüssigung gebraucht.

Der Einsatz von Flüssigwasserstoff wird aus Platzgründen hauptsächlich im PKW favorisiert. BMW setzt ihn in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor ein [9]. DaimlerChrysler und Opel z. B. setzen Flüssigwasserstoff in Brennstoffzellenfahrzeugen ein.

2.1.3 Metall-Hydrid-Speicher

Viele Metalle absorbieren reversibel Wasserstoff. Die Thermodynamik von Metall-Hydriden wird durch sogenannte Konzentrations-Druck-Isothermen dargestellt (Abb. 4).

Abbildung 4:
Schematische Darstellung der Konzentrations-Druck-Isotherme (A) und Van't Hoff Beziehung (B)



Eine charakteristische Größe im Diagramm ist der Plateau-Bereich, der den Dissoziationsdruck des Wasserstoffs wiedergibt. Sind mehrere Isothermen bekannt, so lässt sich ein Zweiphasen-Gebiet konstruieren. Im Diagramm B ist die Abhängigkeit des Dissoziationsdrucks von der Temperatur dargestellt, die Van't Hoff Beziehung:

$$\ln(p/p_0) = (-\Delta H/R)(1/T) + \Delta S/R$$

Metall-Hydrid-Speicher für die Fahrzeuganwendung sollten Betriebstemperaturen von 0 bis 100 °C aufweisen, dabei sollte der Betriebsdruck (Dissoziationsdruck) bei 2-10 bar liegen.

In *Abb. 5* ist die Van't Hoff-Beziehung für verschiedene Hydride dargestellt.

Leider weisen die sogenannten Niedertemperatur-Metall-Hydride nur relativ geringe Plateaubreiten und niedrige Speicherdichten von etwa 1,5 MJ/kg (1,2 gew%) auf. Mit Hochtemperatur-Metallhydriden können höhere Speicherdichten von etwa 3,3 bis 3,4 gew% bezogen auf das Systemgewicht (4 MJ/kg) erzielt werden [10]. Die Firma Ovonic [11] gibt für ihr Hochtemperatur-Metallhydrid 7 gew% Speicherkapazität an.

Metallhydrid-Speicher wären bei höherer gravimetrische Energiedichte insbesondere aus Sicherheitsaspekten hervorragende Speicher für die Anwendung in Fahrzeugen. Daher werden in mehreren nationalen und internationalen Forschungsprogrammen neue Legierungen gesucht und außerdem Anstrengungen zur Verbesserung der Kinetik des Wärmeübergangs für Metall-Hydrid-Speicher unternommen (z. B. Internationale Energie Agentur (IEA) H₂-Initiative, Task 17 [12]; WE-NET-Projektes, Japan [13]).

Weltweit werden Metallhydrid-Speicher nur von wenigen Unternehmen hergestellt. Interessant ist, dass in jüngster Zeit Hersteller von Metall-Hydrid-Speichern Gemeinschaftsunternehmen unter Beteiligung von Mineralölunternehmen gebildet haben. Beispielsweise ist bei Ovonic Texaco beteiligt. Das Gemeinschaftsunternehmen HERA wird von GfE, Shell Hydrogen und Hydro Quebec gebildet.

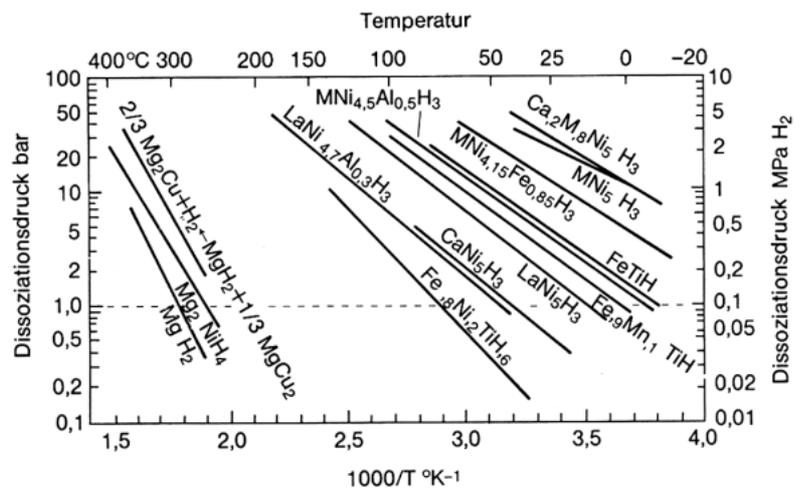


Abbildung 5
Van't Hoff-Beziehung
für verschiedene
Hydride

Metall-Hydrid-Speicher wurden bereits 1975 von der damaligen Mercedes-Benz AG in Verbindung mit Otto-Motoren eingesetzt. In jüngerer Zeit hat Toyota einen Brennstoffzellen-Demonstrationsfahrzeug mit Metallhydrid-Speicher ausgerüstet.

2.1.4 Kohlenstoff-Nanofasern

Die Speicherung von Wasserstoff in Kohlenstoffmaterialien ist seit langer Zeit bekannt. In Aktivkohlen bei Raumtemperatur wurden etwa 0,5 gew% und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs und Drucken bis 60 bar ca. 8 gew% gefunden [14]. In neuerer Zeit wurde von höheren Wasserstoffspeicherkapazitäten in folgenden Nano-Carbonstrukturen berichtet:

- Katalytisch gewachsene Graphit-Nanofasern (GNF), bei denen die Graphitebenen kegelförmig gerollt sind. Materialien mit einer sogenannten "herringbone" Struktur mit einem Schichtabstand von ca. 0,35 nm sind besonders vorteilhaft.
- Kohlenstoff Nanoröhren (CNT), bei denen die Graphitebenen zu einem zylindrischen Röhrchen gerollt sind. Weiter differenziert man zwischen "Single Walled Nanotubes" (SWNT), die aus einer einzigen "aufgerollten" Graphitlage bestehen und "Multi Walled Nanotubes" (MWNT), also mehrwandigen Nanoröhren.

*Tabelle 1
Vor- und Nachteile verschiedener Reformierungsverfahren*

Verfahren	Vorteile	Nachteile
Dampfreformierung	Hoher H ₂ -Gehalt im Reformat (75%)	Endothermes Verfahren, komplexeres System
Partielle Oxidation	Schneller Start, dynamischer Betrieb	Geringer H ₂ -Gehalt im Reformat (33%), stark exotherm, H ₂ -Verlust im Anodenabgas
Autotherme Reformierung	Schneller Start, dynamischer Betrieb	Geringer H ₂ -Gehalt im Reformat (43%), H ₂ -Verlust im Anodenabgas

Theoretische Rechnungen zeigen, dass in Nano-Carbonmaterialien bis zu 8 gew% an maximaler Wasserstoffaufnahme möglich sein kann [15]. Die Gruppe um Rodriguez und Baker [16] berichtet sogar über 60 gew% bei Raumtemperatur und moderaten Drucken in GFN. Dillon et al. [17] berichten über ca. 7 gew% bei Raumtemperatur in speziell hergestellten und geöffneten SWNT. Dotierung von Kohlenstoffmaterialien (Graphit und CNT) mit Alkalimetallionen führt nach Chen et al. [18] zu 20 gew% Wasserstoffspeichervermögen. Diese hohen Werte konnten durch andere Arbeitsgruppen z. B. Hirscher et al. [19], Yang [20] und Ströbel et al. [21] allerdings nicht bestätigt werden.

Im Rahmen eines von der Wasserstoffinitiative Bayern geförderten Projekts wurde bei mehreren Carbon-Nanomaterialien eine maximale Speicherkapazität von 1,6 gew% gefunden, wobei die höchsten Werte mit Aktivkohlen erreicht wurden. Summarisch muss man feststellen, dass weltweit Versuche zur Reproduktion der in der Literatur berichteten Ergebnisse erfolglos blieben. Weitergehende Untersuchungen erfolgen derzeit im Rahmen des BMWi-Leitprojekts INES.

2.2 Chemische Wasserstoffspeicher

Insbesondere aufgrund der relativ geringen volumetrischen Energiedichte der elementaren Wasserstoffspeicher versucht man, chemisch gebundenen Wasserstoff einzusetzen und diesen dann on-board freizusetzen. Dies erfolgt über sogenannte Reformierungsverfahren, die unterschiedlich ablaufen können, wie das am Beispiel von Methanol (Bsp. unten) gezeigt wird:

Bei der Dampfreformierung kann der Wasserstoff des Anodenabgases zur Heizung des Reformers genutzt werden. Vor- und Nachteile der Verfahren zeigt Tab. 1.

Bei allen Reformierungsverfahren entsteht aufgrund des Wasser-Gas-Gleichgewichts



neben CO₂ auch CO. Die Konzentration steigt mit zunehmender Temperatur. Das CO wirkt als Katalysatorgift und darf daher höchstens 50 ppm betragen, bevor das Reformat der Brennstoffzelle zugeführt wird.

Dampfreformierung CH ₃ OH + H ₂ O => 3H ₂ + CO ₂	ΔH _{25°C} = +131 kJ/mol
Partielle Oxidation CH ₃ OH + 1/2O ₂ + 2N ₂ => 2H ₂ + CO ₂ + 2N ₂	ΔH _{25°C} = -155 kJ/mol
Autotherme Reformierung 2CH ₃ OH + H ₂ O + 1/2O ₂ + 2N ₂ => 3H ₂ + 2CO ₂ + 2N ₂	ΔH _{25°C} = -24 kJ/mol

Methanol

Die Reformierung von Methanol erfolgt bereits bei 300 °C und weist mit ca. 3% relativ wenig Katalysatorgift CO im Reformat auf. Die CO-Konzentrationsverringern erfolgt über eine spezielle CO-Feinreinigung in der Regel durch selektive Oxidation.

Erdgas

Bevorzugt werden die Dampf- und die autotherme Reformierung. Die Reformierung erfolgt bei ca. 800 °C, wodurch die Startdynamik des mobilen Systems negativ beeinflusst wird. Zudem nimmt der CO-Gehalt bis zu ca. 9% zu, sodass weitere CO-Abreicherungsstufen zur Einstellung des Wassergasgleichgewichts auf niedrigen Temperaturniveaus unter Wasserdampfzugabe zusätzlich zur CO-Feinreinigung erfordert.

Benzin

Bevorzugt wird die partielle Oxidation unter Luftzugabe:

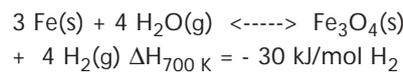


Diese erfolgt ebenfalls bei relativ hohen Temperaturen, was analoge Probleme wie bei der Erdgasreformierung (Startdynamik) aufwirft. Zusätzlich besteht bei den hohen Temperaturen die Gefahr, dass sich bei Sauerstoffmangel Ruß bildet, der sich auf die Katalysatoren setzt und diese vergiftet. Daneben ist auch der Wasserstoffgehalt relativ niedrig. Außerdem besteht bei den hohen Temperaturen die Gefahr der Ammoniakbildung mit dem Luft-Stickstoff.

Die Beherrschung der einzelnen Prozessschritte und Reaktionen ist sehr kompliziert. Man befindet sich mit diesem Verfahren noch in der Anfangsphase der Entwicklung. Wichtig für die Beherrschung dieses Verfahrens wird sein, Spezialbenzin bzw. Spezialdiesel mit einer möglichst engen Fraktion der Kohlenwasserstoffe und einer geringen Neigung zur Rußbildung zu haben.

Fe-Schwamm

Die Wasserstofferzeugung aus Eisenschwamm, schon vor mehr als 70 Jahren großtechnisch angewendet [22], hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen.



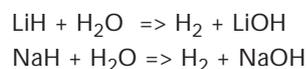
Aus Gründen der Prozesskinetik liegen die Prozesstemperaturen bisher bei 700 °C bis 900 °C, was für die Startdynamik ungünstig ist. Durch Material- und Prozessoptimierung konnten die Prozesstemperaturen auf ca. 400 °C gesenkt und der Prozess durch anschließende Reduktion des Fe₃O₄ mit H₂ oder CO zyklisch gestaltet werden [23]. Die gravimetrische Speicherdichte liegt bei 4,2%.

Salzartige Hydride

Hydride, die mit Wasser reagieren und Wasserstoff bilden, werden heute u.a. in der Militäertechnik zum Antrieb von Torpedos verwendet. Sie sollen zukünftig vor allem im portablen Bereich eingesetzt werden. Besonders geeignet scheinen wässrige NaBH₄ Lösungen zu sein, die durch Katalysatorzugabe aktiviert, werden. Wasserstoffgeneratoren auf dieser Basis werden derzeit durch Millennium Cell entwickelt.



Alkalihydride reagieren spontan mit Wasser zu Wasserstoff:



Dies erfolgt durch Wasserzugabe (Thermo Power Corporation) oder durch Aufschneiden von einer PE-Schutzhülle in Wasser (PowerBall Technologies).

Auf der Basis der Millennium-Technologie hat DaimlerChrysler einen Chrysler BZ-Minivan vorgestellt [24].



Abbildung 7
BMW Wasserstoff-
Fahrzeugflotte,
Expo 2000

3. Wasserstofffahrzeuge

3.1 Verbrennungsmotor- Fahrzeuge

Die Idee Wasserstoff in Verbrennungsfahrzeu-
gen einzusetzen, ist schon rund 200 Jahre alt.

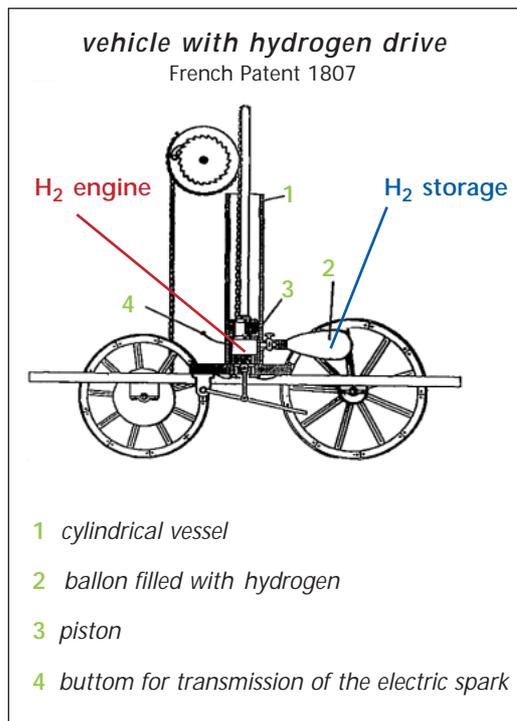


Abbildung 6
Wasserstofffahrzeug
mit Verbrennungs-
motor (Französisches
Patent 1807)

Ein Pionier auf dem Gebiet der Wasserstofffahr-
zeuge war 1975 die Daimler-Benz AG, die ein
Fahrzeug mit Otto-Motor und Hydrid-Speicher
verwendete [25]. Wasserstoffmotoren werden
bislang als Otto-Motoren realisiert.
Dieselmotoren mit Direkteinspritzung sind
Gegenstand der Forschung [26].

Wasserstoffmotoren emittieren systembedingt
keine CO_2 , CO und Kohlenwasserstoffe. Bei
Luftzahlen ab etwa 2 ist auch die NO_x -Bildung
stark reduziert. Hohe Luftzahlen reduzieren
jedoch die Leistungsdichte, was jedoch durch
mechanische Aufladung kompensiert werden
kann [1].

Besondere konstruktive Anstrengungen im Ver-
gleich zum Benzin-Otto-Motor sind notwen-
dig, um die geringere Schmierfähigkeit des
Wasserstoffs auszugleichen und um die Lebens-
dauer der Motorteile, die mit tiefkalten Wasser-
stoff in Berührung kommen, zu gewährleisten.
Auch Frühzündungen bzw. Motor-Klopfen des
leicht entzündlichen Gemisches muss durch
konstruktive Einflussnahme vermieden werden.
Aufgrund der höheren Verbrennungsgeschwin-
digkeit des Wasserstoffs können Ottomotoren
mit Wasserstoff höhere Wirkungsgrade errei-
chen als mit Benzin betriebene [27].

Die verbrennungsmotorische Nutzung von
Wasserstoff wird heute unter den großen
Fahrzeugh Herstellern nur noch von BMW ver-
folgt, die ihr erstes Fahrzeug mit Wasserstoff-
verbrennungsmotor bereits vor über 20 Jahren
gemeinsam mit der DLR entwickelten [28].
Heute werden Wasserstofffahrzeuge mit einem
Flüssigwasserstofftank in der 700er Klasse in
kleiner Stückzahl produziert (Abb. 7).

Neben der Entwicklung der Motorentechnik
hat BMW erhebliche Fortschritte bei der Betan-
kungstechnik gemacht. Innerhalb von 6 Jahren
wurde die Befüllungszeit von 1h auf weniger als
3 min sowie die Befüllungsverluste von 50%
der Füllmenge auf nahezu 0% reduziert. [29].

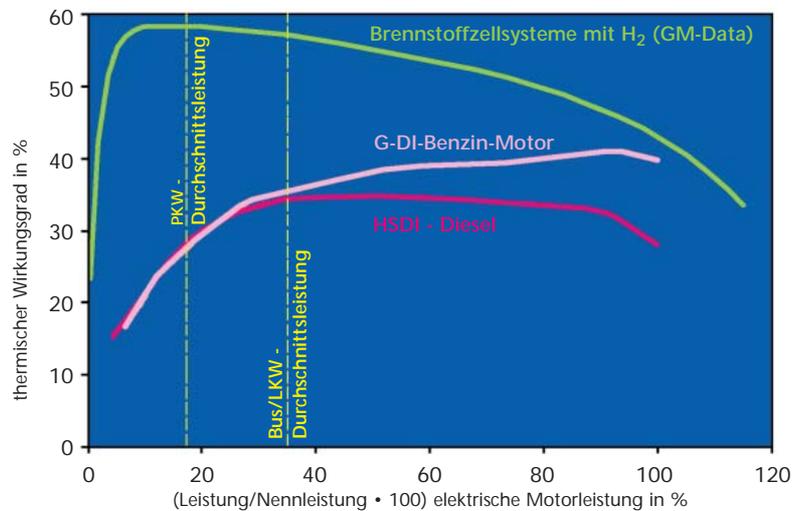
3.2 Brennstoffzellen- Fahrzeuge

Mehrere große Automobilhersteller wie z. B.
Daimler Chrysler, GM/Opel, Toyota, Honda,
oder MAN unternehmen umfangreiche An-
strengungen zur Entwicklung von Brennstoff-
zellenfahrzeugen. Dies ist begründet durch
den höheren Wirkungsgrad der Brennstoffzelle
gegenüber dem Verbrennungsmotor. Diese
Wirkungsgraddifferenz nimmt im Teillast-
betrieb noch zu [30].

Die *Tabelle 2* gibt einen Überblick über verschiedenen Antriebe und zeigt deutlich, dass der Primärenergieverbrauch (PEV) ganz wesentlich von der Art der Kraftstoffherstellung abhängt.

Die Entwicklungsarbeiten haben bei den verschiedenen Automobilherstellern zunächst zu einer Reihe von Demonstrationsfahrzeugen geführt. Dabei hat DaimlerChrysler mit den sogenannten Necar- (New Electric Car) und Nebus-Fahrzeugen eine Vorreiterrolle gespielt. Diese Demonstrationsfahrzeuge haben zu einer deutlichen Volumen- und Massereduzierung der Brennstoffzellensysteme geführt. Die letzte Generation der Brennstoffzellenfahrzeuge entspricht im Packaging annähernd dem heutigen Fahrzeugstandard. Außerdem wurden mehrere Kraftstoffoptionen erprobt. Bislang hat aber kein Automobilhersteller eine definitive Aussage zum zukünftigen Kraftstoff für Brennstoffzellenfahrzeuge getroffen.

In der nächsten Stufe zur Erprobung von Brennstoffzellenfahrzeugen wird eine Flotte von 20 bis 60 Nullemissions-Wasserstoff-Brennstoffzellenfahrzeugen (PKWs, Stadtbusse) durch die California Fuel Cell Partnership im Zeitraum von 2000-2001 (20) und 2001-2003



(60) erprobt. In Deutschland sollen 100 Fahrzeuge in der Initiative Clean Energy Partnership in Berlin erprobt werden.

In jüngster Zeit hat Toyota den Verkauf von Brennstoffzellenfahrzeuge für das Jahr 2003 angekündigt, was vor dem Hintergrund des Engagements von Toyota in der Entwicklung von alternativen Antrieben Gewicht hat.

Verschiedene Automobilfirmen wie BMW oder DaimlerChrysler entwickeln sogenannte Auxiliary Power Units (APU) zur Bereitstellung des

Abbildung 8
Wirkungsgrad versus Teillast für verschiedene Antriebsarten [31].
G-DI: Benzin Direkteinspritzung
HSDI: Schnell laufender Dieselmotor mit Direkteinspritzung

Nr.	Primärenergie / Kraftstoff / Antrieb	Gesamtwirkungsgrad Antrieb in %		
		Wirkungsgrad %	Pkw MJ/100 km	PEV MJ/100 km
1	Mineralöl / Benzin / Motor, 2000	23,0	178	209
2	Mineralöl / Diesel / Motor, 2000	26,9	156	176
3	Erdgas / Motor	23,5	178	210
4	Erdgas / gasförm. Wasserstoff / Motor	24,6	178	292
5	Mineralöl / Benzin / Motor, 2005	26,0	157	185
6	Mineralöl / Diesel / Motor, 2005	29,0	145	164
7	Öl / Diesel / Hybrid Mot. + El. / BR	30,7 *)	123	139
8	Mineralöl / Benzin / Brennstoffzelle	28,7	180	211
9	Erdgas / Methanol / Brennstoffzelle	33,4	150	250
10	Erdgas / Wasserstoff / Brennstoffzelle	38,3	122	200
11	Erdgas / Wasserstoff / Hybrid BZ + El. / BR	36,9 *)	107	175

*) Wirkungsgrad ohne Bremsenergierückgewinnung (BR) in Höhe von ca. 15 Prozent

Tabelle 2
Mittlere Antriebswirkungsgrade in einem Referenzfahrzyklus und resultierender Energieverbrauch je 100 Kilometer für ein Referenzfahrzeug (m= 1.180 kg, P= 60 kW) Werte für den Verbrennungsmotor: Ist = 2000; nahe Zukunft = 2005; für BZ: realistisch bis 2005 erreichbar.

Von der Quelle zum Rad CO₂-Emissionen (Tendenz) Compact-Car Klasse (NEDC) 2010

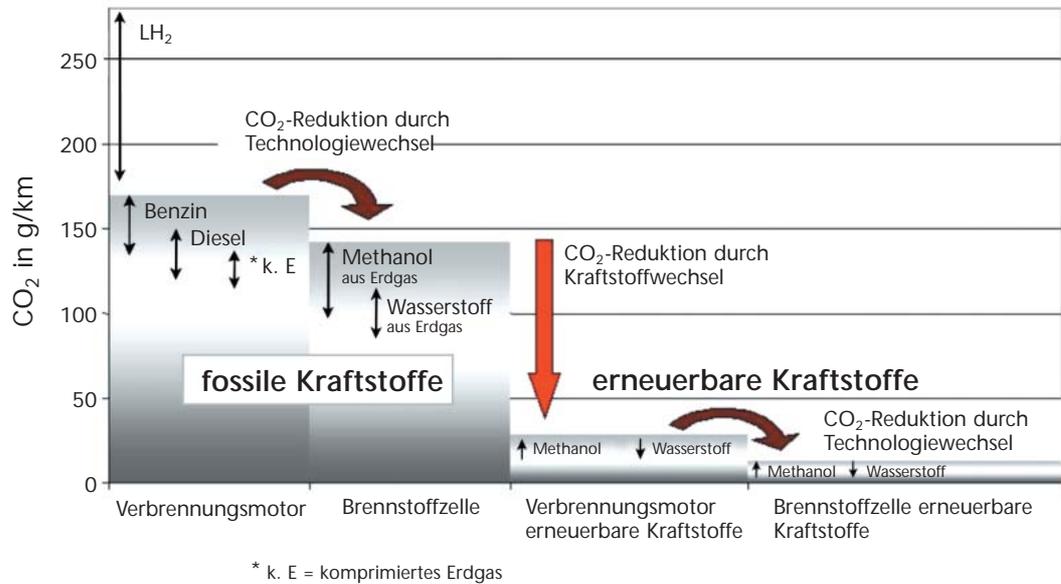


Abbildung 9
Spezifische CO₂-Emissionen für verschiedene Antriebe, Kraftstoffe und Kraftstoffressourcen. NEDC= neuer europäischer Fahrzyklus [33]

wachsenden elektrischen Energiebedarfs vor allem der Nebenaggregate moderner Fahrzeuge. Dies erfolgt auf der Basis von Brennstoffzellen mit einem wesentlich höheren Wirkungsgrad als die Kombination Motor/Lichtmaschine. Um diese Technologie auch bei Benzin-Fahrzeugen einsetzen zu können, entwickelt BMW gemeinsam mit der Firma Delphi eine APU auf Basis einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle [32].

4. Ausblick

Die Notwendigkeit alternativer Kraftstoffe für den Antrieb von Fahrzeugen ist heute unumstritten, um die globalen Probleme Ressourcenverknappung und Umweltverschmutzung zurückzudrängen bzw. zu lösen. Die wichtigsten alternativen Kraftstoffe sind Erdgas, Methanol und Wasserstoff, wobei Methanol und Erdgas nur eine Übergangslösung darstellen werden.

Die alternativen Kraftstoffe können prinzipiell sowohl in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren als auch in Brennstoffzellen angewendet werden, wobei für Brennstoffzellen Methanol und Wasserstoff bevorzugt sind. Ein Technologiewechsel vom Verbrennungsmotor- zum Brennstoffzellen-Fahrzeug führt aufgrund des höheren Wirkungsgrades der Brennstoffzellen

zu einer leichten Reduzierung der spezifischen CO₂-Emissionen. Erst wenn die Entwicklung vom fossilen zum regenerativen Kraftstoff vollzogen wird, kommt es zu einer kräftigen CO₂-Reduktion. Die Emissionen der Brennstoffzellenfahrzeuge werden dann nur etwa 50% der Emissionen der Verbrennungsmotorfahrzeuge betragen (Abb. 9). Die Übersicht "Wege zur regenerativen Wasserstoffherzeugung" (Abb. 10) zeigt, dass heute weltweit noch ca. 96% des Wasserstoffs aus fossilen Quellen gewonnen werden.

Für die Nutzung des Wasserstoffs im mobilen Bereich bedarf es neben weiterer intensiver Forschung und Entwicklung zur Wasserstoffspeicherung auch einer Wasserstoffinfrastruktur, die sehr kostenintensiv ist. US-Schätzungen gehen davon aus, dass bei einer Umrüstung von 1/3 der Tankstellen nur in den Bundesstaaten Californien, New York und Massachusetts auf Wasserstoff ca. 1,4 Mrd. US\$ und auf Methanol ca. 0,4 Mrd. US\$ benötigt werden. In Deutschland hält der Lenkungsausschuss "Verkehrswirtschaftliche Energiestrategien" (VES) das Szenario, dass in 2010 etwa 2,5% und in 2020 schon 15% des gesamten Kraftstoffverbrauchs mit alternativen Kraftstoffen gedeckt wird, für sehr wahrscheinlich. Da das mit großer Wahrscheinlichkeit Wasserstoff sein wird, muss bereits in diesem Jahrzehnt die Umrüstung der Tankstellen betrieben werden.

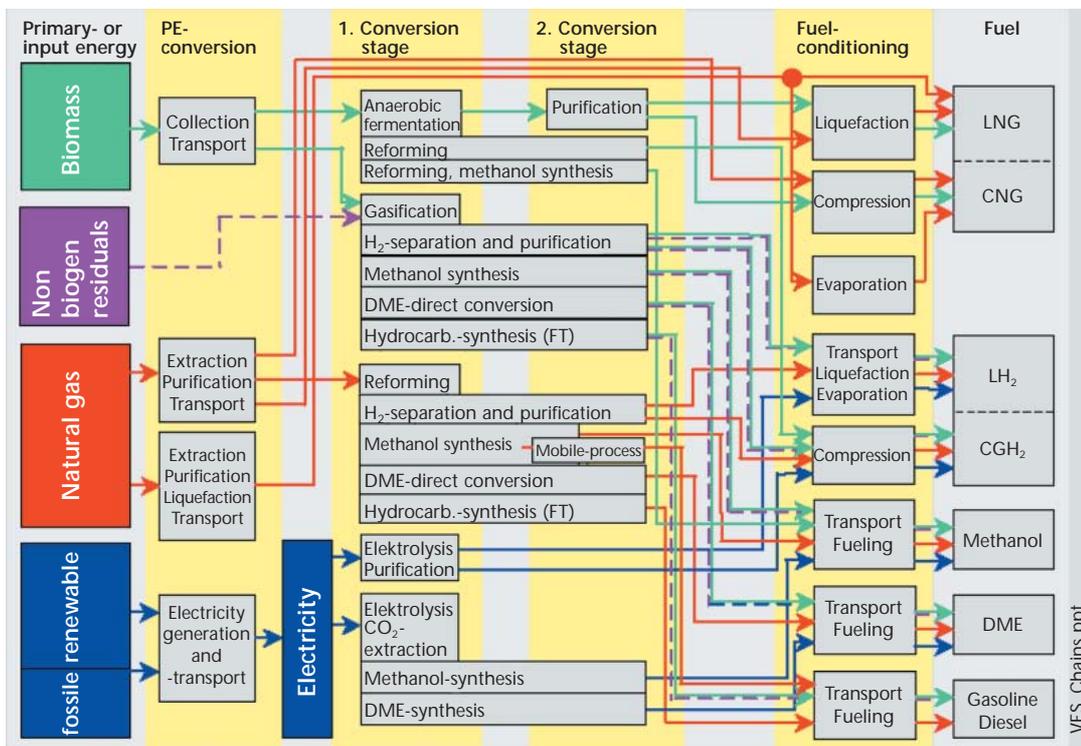


Abbildung 10
Wege der regenerativen Wasserstoffherstellung [34]

Literatur

- [1] H. Buchner, Wasserstofftechnik für Kraftfahrzeuge, PLUS LUCIS 2/2000, 21-25
- [2] www.qttww.com
- [3] A. Haaland: High Pressure Conformable Hydrogen Storage for Fuel Cell Vehicles, Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890
- [4] A. Haaland, R. Kunz: Conformable CNG Tanks for Increased Vehicle Range, 7th International Conference and Exhibition on Natural Gas Vehicles, Yokohama, Japan, October 17-19, 2000
- [5] F. Michalak et al.: The HYDRO-GEN Project : 2nd Generation PEM Fuel Cell and High Pressure Hydrogen Tanks for Fuel Cell Electric Vehicle, 18th International Electric Vehicle Symposium, Berlin, October 21-24, 2001

- [6] F. Yamanashi, I. Matsuo: Development of Nissan's Direct Hydrogen Fuel Cell Vehicle, 2nd Generation PEM Fuel Cell and High Pressure Hydrogen Tanks for Fuel Cell Electric Vehicle, 18th International Electric Vehicle Symposium, Berlin, October 21-24, 2001
- [7] www.hydrogen.org
- [8] F. Michel: Der nächste Schritt: Fahren mit Flüssigwasserstoff, gas aktuell, Ausgabe 58
(www.gase.net/magazin/58/lay_h2.pdf)
- [9] www.bmw.com
- [10] G. Arnold, Advanced Hydrogen Storage Technologies. www.gmfuelcells.com
- [11] www.ovonics.com
- [12] G. Sandrock, IEA H2 Task 17: Hydrogen Storage in Metal Hydrides and Carbons
<http://hydropark.ca.sandia.gov/iea.html>
- [13] I. Uehara, T. Sakai, H. Ishikawa, Journal of Alloys and Compounds (1997)253-254, 635-641
- [14] C. Carpetis, W. Peschka, Untersuchungen mit Kryoabsorbieren und Vergleich der alternativen Wasserstoffspeicherungsmethoden, Studie der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DFVLR), Stuttgart, 1981.
R. Chahine, T.K. Bose, Characterization and optimization of adsorbents for hydrogen storage, Proc. 11th World Hydrogen Energy Conf.. Stuttgart, 1996, pp. 1259-1263
R. Chahine, T.K. Bose, Low pressure adsorption storage of hydrogen, Int. J. Hydrogen Energy 19(2) (1994) 161-164
- [15] M. Dresselhaus, Carbon-Based Materials, Vortrag beim "Fall Meeting 1998" Materials Research Society, Boston
- [16] N. M. Rodriguez, J. Mater. Res. Soc, 8(12) (1993) 3233-3250
N.M. Rodriguez, R.T. Baker, US Patent No. 5, 653, 951 (1997)
A. Chambers et al. J. Phys. Chem B 102 (1998) 4253-4256
- [17] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Nature 386, (1977) 377-379
M.J. Heben, A.C. Dillon, T. Gennet, J.L. Alleman, K.M. Jones, "Rapid, Room Temperature, Atmospheric Pressure Storage of hydrogen in SWNTs", Kirchberg Winter School on Molecular Nanostructures (2000)
- [18] P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan, Science 285 (1999) 91-93
- [19] M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, A. Quintel, G.S. Duesberg, Y.-M. Choi, P. Downes, M. Hulman, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, Appl. Phys. A 72 (2001) 129-132
- [20] R.T. Yang, Carbon 38 (2000) 623-641
- [21] R. Ströbel, W. Grünwald, L. Jörissen, J. Garche, "Nano-Carbonstrukturen für die Wasserstoffspeicherung - Meilensteine bei der Verbreitung der H₂-Technik? Proceedings ENCON, Nürnberg November 2000
- [22] Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie "Wasserstoff", 8. Auflage; Verlag Chemie, Berlin, 1927
- [23] V. Plzak, M. Weinberger, A. Eilers, J. Garche: Hydrogen Energy Progress XI
- [24] Wasserstoff Expo Newsletter H2-Report 0102
- [25] H. Buchner, R. Povel, Int. Journal of Hydrogen Energy 7(1982) 259-266
- [26] H. Rottengruber, U. Wiebickem, G. Woschni, K. Zeilinger, MTZ 61(2000)2

- [27] Winter, C.-J, Nitsch, J. et al.: Wasserstoff als Energieträger, Springer-Verlag, Heidelberg
- [28] W. Strobl, W. Peschka:
"Forschungsfahrzeuge mit Flüssigwasserstofftechnik", VDI-Bericht 602
"Wasserstoff-Energietechnik", März 1987
- [29] F.-J. Wetzel: Int. Jour. Hydr. Energy N°5, 1998, Vol. 23, p. 341
- [30] J. Nitsch, C. Carpetis, M. Pehnt, DLR-Nachrichten Energie - und Schadstoffbilanz alternativer Fahrzeugantriebe, DLR-Nachrichten, Ausgabe 96, Februar 2000 (<http://www.dlr.de/oeffentlichkeit/nachrichten/96/48-53.pdf>)
- [31] R. Wurster, Hydrogen - The Ultimate Vehicle Fuel, HYPOTHESIS IV, Stralsund, September 9-14, 2001
- [32] M. Bambach, J. Tachtler, K. Wandel, Brennstoffzellen-Systeme für die motorunabhängige Stromversorgung von Fahrzeug-Bordnetzen. VDI-Tagung Elektronik im Kraftfahrzeug, Baden-Baden, 2001.
- [33] U. Wagner, G. Isenberg, Vortrag, Ulmer Gespräche: "BZ - Eine neue Technologie", Reisensburg bei Günzburg, 2001
- [34] C. Carpetis, Studie DLR –IB 200044417400, Stuttgart, April 2000