

Roadmap Gas 2050

Deliverable D1.1

Bewertung von alternativen Verfahren zur Bereitstellung von grünem und blauem H₂

Janina Leiblein, Katharina Bär, Frank Graf

DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut

Michael Kühn

DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH

Sarah Müller, Miriam Bäuerle, Jörn Benthin

Gas- und Wärme-Institut Essen e.V.

Herausgeber

DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V.

Technisch-wissenschaftlicher Verein

Josef-Wirmer-Straße 1–3

53123 Bonn

T +49 228 91885

F +49 228 9188990

info@dvgw.de

www.dvgw.de

Dezember 2020

DVGW-Förderkennzeichen G 201824

I. Inhalt

In diesem Bericht werden Ergebnisse zur Erzeugung von erneuerbarem und auf Erdgas basierendem Wasserstoff vorgestellt. Im Einzelnen sind dies die folgenden Inhalte:

1. Wasserstofferzeugung:
 - Vorstellung verschiedener kommerziell verfügbarer und alternativer Verfahren der Wasserstoffherstellung und Bewertung hinsichtlich Technologiereifegrad
 - Bewertung drei ausgewählter Verfahren hinsichtlich Kosten, Effizienz und Carbon-Footprint: Wasserelektrolyse, Dampfreformierung + Carbon Capture & Storage (CCS), Erdgaspyrolyse
 - Wasserstoffgestehungskosten dieser Verfahren heute und eine Prognose bis 2050 für die Wasserelektrolyse
2. Logistikketten:
 - Bereitstellungskosten des elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs unter Berücksichtigung des Pipeline-Transports aus MENA am Beispiel Marokko
 - Vergleich der MENA Importroute über Pipeline-Transport mit dem Schiffstransport von flüssigem Wasserstoff und chemisch gebundenem Wasserstoff (LOHC und Ammoniak)
 - Bereitstellungskosten bei Wasserstofferzeugung über Dampfreformierung + CCS in Deutschland unter Berücksichtigung des CO₂-Transports und -Speicherung
 - Bereitstellungskosten bei Wasserstofferzeugung über Erdgaspyrolyse in Deutschland

Der Bericht adressiert nicht das politische Umfeld in Nordafrika und Genehmigungsfragen für die Realisierung solcher internationalen Großprojekte.

II. Zusammenfassung

Seit 1975 steigt der Wasserstoffbedarf kontinuierlich an, sodass der weltweite Bedarf mittlerweile 120 Mio. t (2018) beträgt. Dabei wird 95 % des produzierten Wasserstoffs aus fossilen Quellen wie Erdgas und Kohle generiert. Die restlichen 5 % fallen als Nebenprodukt der Chlor-Alkali-Elektrolyse an [1, 2]. In Deutschland beträgt der Wasserstoffbedarf aktuell 1,7 Mio. t H₂ pro Jahr und wird für die Ammoniakherstellung (34 %), für die Methanolherstellung (22 %) sowie in Raffinerien (43 %) verwendet [3]. Dabei wird der größte Teil des deutschen sowie weltweiten Wasserstoffbedarfs aus Erdgas über Dampfreformierung gedeckt. Der Einsatz von Wasserstoff in anderen Sektoren, beispielsweise in der Mobilität, spielt bisher hingegen kaum eine Rolle. Während ältere Studien von einem moderat ansteigenden Wasserstoffbedarf ausgehen [4], erwartet die deutsche Bundesregierung bis zum Jahr 2030 einen starken Anstieg auf 90 - 110 TWh [5].

Verfahren der Wasserstoffherzeugung

Neben den konventionellen Verfahren gibt es zahlreiche Möglichkeiten, Wasserstoff aus erneuerbaren Quellen herzustellen (Abbildung 1-1). Im Rahmen des Projekts wurden sowohl H₂-Erzeugungsverfahren nach dem Stand der Technik als auch Alternativen in Form von Steckbriefen vorgestellt (Kapitel 2). Diese enthalten die wichtigsten Parameter jedes Verfahrens wie z. B. Reaktionsbedingungen, Reaktortechnik, Reinheitsgrad der Gase sowie den Technologiereifegrad.

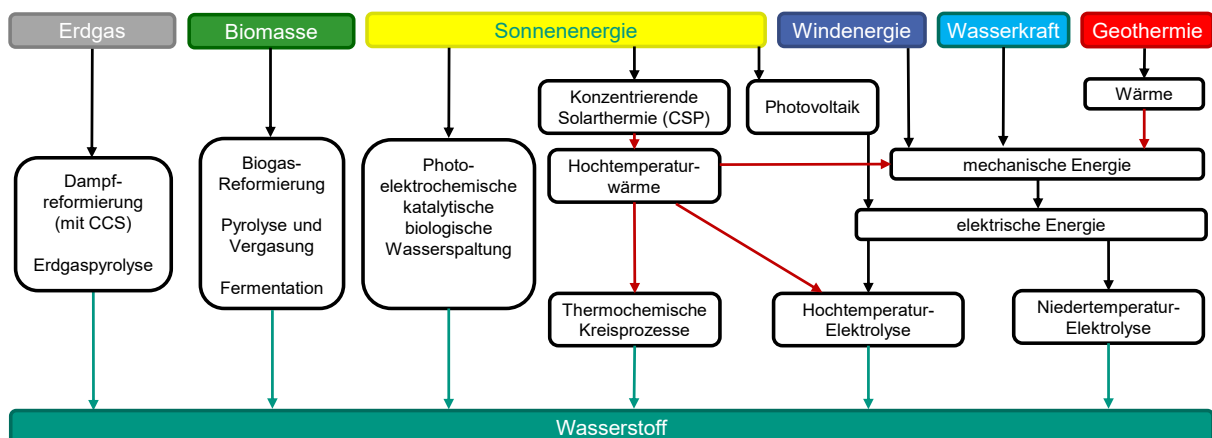


Abbildung 1-1: Verfahren zur Wasserstoffherstellung

Die Literaturrecherche zeigt, dass ein Großteil der alternativen Verfahrensoptionen einen niedrigen Technologiereifegrad aufweist. Insbesondere photokatalytische und -biologische Verfahren befinden sich aktuell noch im Labormaßstab. Die Wasserstoffherzeugung aus Biomasse, die Wasserelektrolyse sowie die Erzeugung von „blauem“ Wasserstoff mit Dampfreformierung, CO₂-Abtrennung und -Speicherung (CCS) sind hingegen weiter fortgeschritten. Auf Grund des sehr hohen Technologiereifegrads wurden die Wasserelektrolyse sowie die Dampfreformierung mit CCS im Detail betrachtet. Zusätzlich wurde die Methanpyrolyse techno-ökonomisch bewertet. Die Methanpyrolyse ist zwar ebenfalls noch im Forschungsstadium, allerdings könnte dieses Verfahren mittelfristig zur großtechnischen Produktion eingesetzt werden. Dadurch sind die Methanpyrolyse sowie die Dampfreformierung mit CCS eine mögliche Brückentechnologie zur Erzeugung von CO₂-armem Wasserstoff. Im Anschluss an die Literaturrecherche wurde eine detaillierte Analyse für drei Verfahren durchgeführt.

Annahmen und Randbedingungen

Da der prognostizierte Wasserstoffbedarf bis zum Jahr 2050 nicht ausschließlich durch eine inländische erneuerbare H₂-Produktion gedeckt werden kann [5], wurde der Import von **grünem Wasserstoff** aus anderen Regionen techno-ökonomisch bewertet. In vielen Studien wird neben Norwegen und der Nordseeregion die MENA-Region auf Grund der sehr hohen Sonneneinstrahlung vorgeschlagen [7, 8]. Unter Berücksichtigung von politischer Stabilität und Beziehungen sowie der Verfügbarkeit von Fachpersonal wurde für die Fallstudie beispielhaft der Standort Marokko ausgewählt [7]. In der Fallstudie wurde eine Produktionsleistung von 120 TWh/a Wasserstoff über Elektrolyse angenommen, um den prognostizierten H₂-Bedarf von Deutschland im Jahr 2030 decken zu können [5]. Die benötigte elektrische Energie wird über Photovoltaik bereitgestellt und die Jahresvolllaststunden der Elektrolyse ergeben sich aus den Sonnenstunden am Standort Marokko.

Um den Anteil an emissionsarmen Wasserstoffs schnell erhöhen zu können, bietet sich auch die Herstellung aus Erdgas mit anschließender Kohlenstoffabscheidung als Brückentechnologie an. Durch die weltweit verfügbaren Erdgasvorkommen, vorhandene Transportrouten und das bereits etablierte Verfahren der Dampfreformierung sowie technisch gut umsetzbaren Möglichkeiten zur CO₂-Abtrennung, könnten mittelfristig große Mengen an **blauem Wasserstoff** bereitgestellt werden.

Bei den beiden betrachteten Verfahren der Dampfreformierung mit CCS und der Erdgaspyrolyse zur Herstellung von **türkischem Wasserstoff** wird eine Produktionsleistung von 100.000 m³/h (~ 3 TWh/a) bei kontinuierlichem Betrieb festgelegt. Da in der chemischen Industrie die H₂-Herstellung häufig in den Gesamtprozess direkt vor Ort integriert ist, wird angenommen, dass Wasserstoff direkt beim Verbraucher erzeugt wird. Prinzipiell sind auch größere Leistungen denkbar, allerdings ergeben sich aufgrund der begrenzten Reaktorgröße keine wesentlichen Kostensenkungspotenziale. Da die gesellschaftliche Akzeptanz für die Onshore-Speicherung von CO₂ in Deutschland sehr gering ist, wurde die Offshore-Speicherung in einem erschöpften Erdgasfeld in der Nordsee betrachtet. Der CO₂-Transport erfolgt in dieser Betrachtung per Schiff, da der Aufbau und Betrieb eines Rohrleitungstransportnetzes erst ab größeren produzierten CO₂-Mengen wirtschaftlich sinnvoll ist. Nach der eigentlichen Produktion über Elektrolyse, Dampfreformierung und Methanpyrolyse wird der Wasserstoff bei allen drei Verfahren aufgereinigt (z.B. Membranverfahren, Druckwechseladsorption) und steht somit in hoher Produktgasqualität zur Verfügung.

Für die verfahrenstechnische Auslegung der Verfahren wurden Prozesssimulationen durchgeführt und die Prozessketten anschließend hinsichtlich Kosten, Effizienz und Carbon-Footprint bewertet und verglichen. Ebenso wurden die Prozesse hinsichtlich Reaktorgröße, Zwischenspeicher, möglicher Energieeinbindung und Wirkungsgrad bewertet und die Kosten für die gesamte Prozesskette ermittelt und optimiert. Die Annahmen der ökonomischen Bewertung sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die eigenen Berechnungen der Investitionskosten basieren auf Strukturmethode mit einer Genauigkeit von +/- 30% [9][10], bei denen zunächst die Kosten der einzelnen Apparate wie z. B. Wärmeübertrager, Pumpen, Verdichter, Reaktoren anhand der Prozesssimulationen abgeschätzt werden. Ausgehend von den Apparatkosten werden die weiteren Kosten für Verrohrung, Instrumentierung, Erschließung etc., durch entsprechende Zuschlagsfaktoren abgeschätzt.

**Tabelle 1: Annahmen und Berechnungsgrundlagen. Kalkulatorischer Zinssatz: 6,91 % [11],
¹bei max. Sonneneinstrahlung, ²angepasst nach [12] unter Berücksichtigung von Skalierungseffekten nach Herstellerangaben, ³eigene Auslegung & Berechnung**

		Elektrolyse	Dampfpreformierung + CCS	Erdgaspyrolyse
Erzeugungskapazität	m ³ /h	13,7 Mio. ^{*1}	100.000	100.000
Investitionskosten	€/(m ³ /h H ₂)	3.000 ^{*2}	2.820 ^{*3}	2.870 ^{*3}
Jahresvolllaststunden	h/a	2.475	8.000	8.000

Die technische Auslegung und die energetische Bewertung liefert die Grundlage zur ökologischen Bewertung der gesamten Prozesskette und zeigt, welche Energiemengen in den verschiedenen Energieformen benötigt werden. Dabei werden alle Anlagen sowie Energieströme innerhalb der Systemgrenze (siehe Abbildung 1-2) berücksichtigt. Mithilfe der Emissionsfaktoren für Strom und Erdgas sowie der verschiedenen Herstellungspfade für Wasserstoff [13–17] wird die gesamte Prozesskette ökologisch bewertet. Die Bilanzierung berücksichtigt auch die Emissionen, die aus der Förderung und dem Transport der Rohstoffe resultieren (Tabelle 3-2). Emissionen, die bei der Herstellung oder Entsorgung der Anlagen zur Produktion von blauem oder türkischem Wasserstoff entstehen, werden nicht mitberücksichtigt. Dieser Anteil ist im Vergleich zu den Emissionen der gesamten Prozesskette vernachlässigbar [18]. Bei der Produktion von grünem Wasserstoff fällt heute die Produktion der PV-Module im Vergleich mit den Emissionen der gesamten Prozesskette deutlich stärker ins Gewicht. Deshalb wird die Herstellung der PV-Module bei der ökologischen Betrachtung mit Hilfe des Emissionsfaktors von Strom aus PV (siehe Tabelle 3-2) berücksichtigt.

Vorstellung der Prozess- und Logistikketten

Die Prozesskette der H₂-Erzeugung über Wasserelektrolyse in der MENA-Region berücksichtigt die Meerwasserentsalzung, Wasserstoffherstellung über eine **PEM-Elektrolyse** in Marokko und den leitungsgebundenen Wasserstofftransport nach Deutschland (Abb. 2).

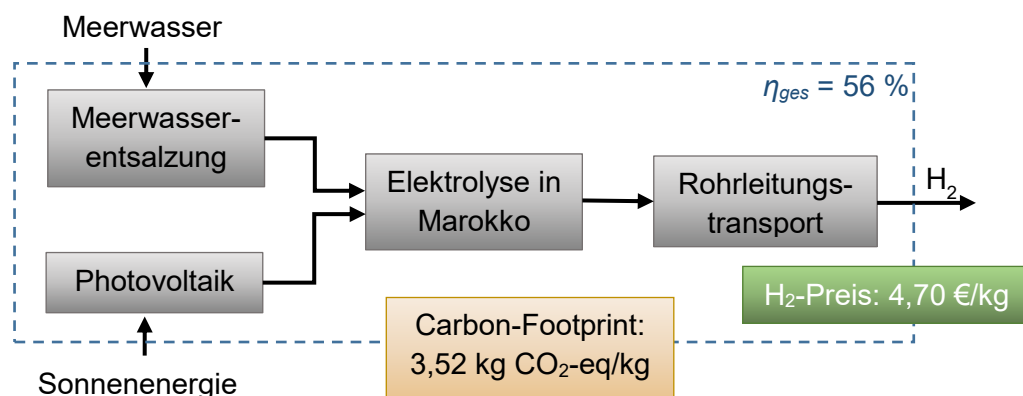


Abbildung 1-2: H₂-Erzeugung über Wasserelektrolyse in der MENA-Region und Transport nach Deutschland (3.000 km). Wasserstoffdruck: 100 bar. Blau gestrichelt: Systemgrenze

Der erste Teil der Wasserstofftransportleitung dient außerdem zur Zwischenspeicherung des volatilen, über PV und Elektrolyse produzierten Wasserstoffs. Der Transport von Marokko

nach Deutschland erfolgt unter der Annahme eines Neubaus der Wasserstoffleitung und einem Betriebsdruck von 100 bar. Die Verdichterstationen werden mit Wasserstoff betrieben und sorgen im zweiten Leitungsabschnitt in einem Abstand von 250 km unter Berücksichtigung einer maximalen Gasgeschwindigkeit von 20 m/s für den notwendigen Betriebsdruck. Die Effizienz der gesamten Prozesskette wird durch den energetischen Ausnutzungsgrad beschrieben und beträgt 56 %.

Bei der **Dampfreformierung mit CO₂-Abtrennung** wird sowohl der CO₂-Transport als auch die CO₂-Speicherung bei der techno-ökonomischen und ökologischen Bewertung berücksichtigt (Abb. 3). Die CO₂-Abscheidung kann dabei auch an bestehende Anlagen zur Dampfreformierung integriert werden. Die höchsten Abscheidegrade von über 90 % wird bei Abtrennung des CO₂ aus dem Abgas der Reformerbeizung erzielt. Aufgrund des nah-atmosphärischen Drucks und der großen Volumenströme des Abgases werden Gasabscheidungsverfahren bevorzugt, die bei geringem Druck arbeiten, um eine energieintensive Verdichtung des Abgases zu vermeiden. Chemische Wäschen (z. B. mit Monoethanolamin) sind dazu besonders geeignet und aus der großtechnischen Anwendung bekannt [19–21]. Der energetische Ausnutzungsgrad der Dampfreformierung beträgt brennwertbezogen nahezu 69 % und sinkt leicht bei Einbeziehung des CO₂-Transports und der -Speicherung auf 68 %.

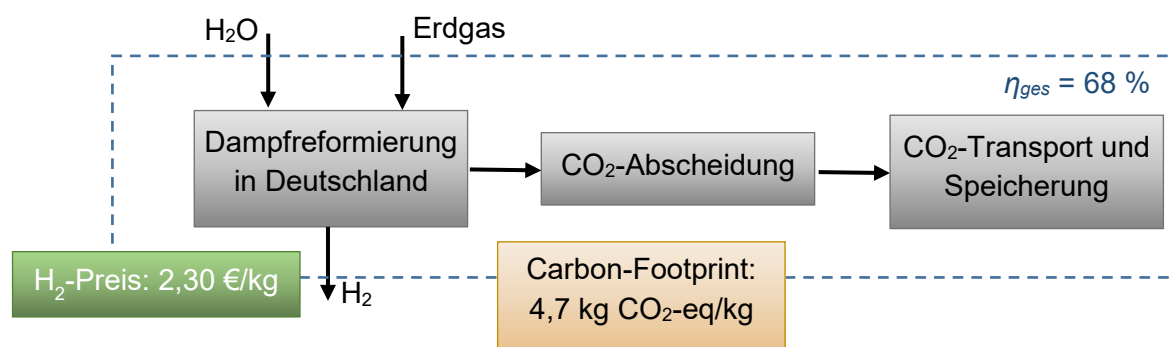


Abbildung 1-3: H₂-Produktion von 100.000 m³/h: Dampfreformierung mit CCS in Deutschland. Blau gestrichelt: Systemgrenze. Wasserstoffdruck: 20 bar. CO₂-Abtrennung im Abgas der Reformerbeizung. CO₂-Transportstrecke: 1.200 km

Die **Erdgaspyrolyse** mit einer anschließenden Lagerung des festen Kohlenstoffs bietet eine weitere Möglichkeit, emissionsarmen Wasserstoff aus Erdgas herzustellen (Abbildung 1-4). Der dabei als Nebenprodukt anfallende feste Kohlenstoff kann prinzipiell stofflich genutzt werden. Der Markt für Kohlenstoff unter Berücksichtigung der technischen Anforderungen, wie z. B. dem Reinheitsgrad, wurde im Projekt nicht betrachtet. Bei großtechnischer Anwendung der Erdgaspyrolyse ist davon auszugehen, dass dieser aufgrund des begrenzten Bedarfs Industrie zumindest anteilig deponiert werden wird. Obwohl bislang noch keine großtechnische Umsetzung erfolgt ist, erscheinen Verfahren mit Kohlenstoffwanderbett besonders geeignet [22]. Grund sind die im Wanderbettreaktor integrierten elektrisch beheizten Wärmeübertragungszonen, die eine bessere Wärmeintegration und somit höhere Effizienz ermöglichen. Da sich im Reaktor und auch in den Wärmeübertragungszonen gebildeter Kohlenstoff auf den Partikeln des Wanderbettes ablagert und mit diesen ausgetragen wird, ist das Risiko für Verblockungen des Reaktors reduziert. Der energetische Ausnutzungsgrad der Erdgaspyrolyse beläuft sich auf 54 %. Im Vergleich zur Dampfreformierung mit CCS ist der Wert geringer, da im Prozess neben dem Wasserstoff auch Kohlenstoff und somit ein heizwertreicher Nebenproduktstrom entsteht, der nicht mit in den energetischen Ausnutzungsgrad der Prozesskette einbezogen wird.

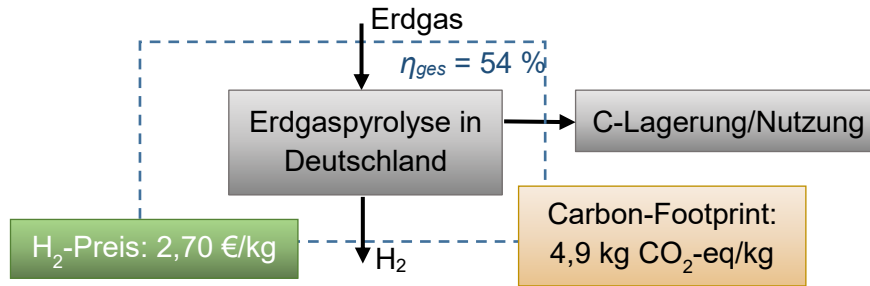


Abbildung 1-4: H₂-Produktion von 100.000 m³/h: Erdgaspyrolyse in Deutschland mit anschließender Druckwechseladsorption. Blau gestrichelt: Systemgrenze. Pyrolysereaktor: Wanderbett. Wasserstoffdruck: 20 bar.

Ergebnisse: Bereitstellungskosten von Wasserstoff

Beim Vergleich der **H₂-Bereitstellungskosten** der drei Prozessketten zeigt sich, dass im Jahr 2020 die Erzeugung von Wasserstoff aus fossilen Quellen mittels Dampfreformierung mit CCS mit 2,3 €/kg Wasserstoff am günstigsten ist (Abbildung 1-5). Wasserstoff aus der Erdgaspyrolyse würden nach den Berechnungen 2,7 €/kg kosten. Dieser Wert ist allerdings mit großer Unsicherheit verbunden, da das Verfahren bislang noch nicht großtechnisch umgesetzt wurde. Auch wenn vergleichbare Werte aus anderen theoretischen Untersuchungen bekannt sind (~ 3 €/kg [18]), können bei erstmaliger großtechnischer Umsetzung des Verfahrens Abweichungen bzgl. Investitions- und Betriebskosten entstehen. Dahingegen sind die Kosten für die Methanreformierung mit CCS gut ermittelbar und das Verfahren ist technisch realisierbar. Allerdings ist hier die CO₂-Speicherung auf breite gesellschaftliche Akzeptanz angewiesen.

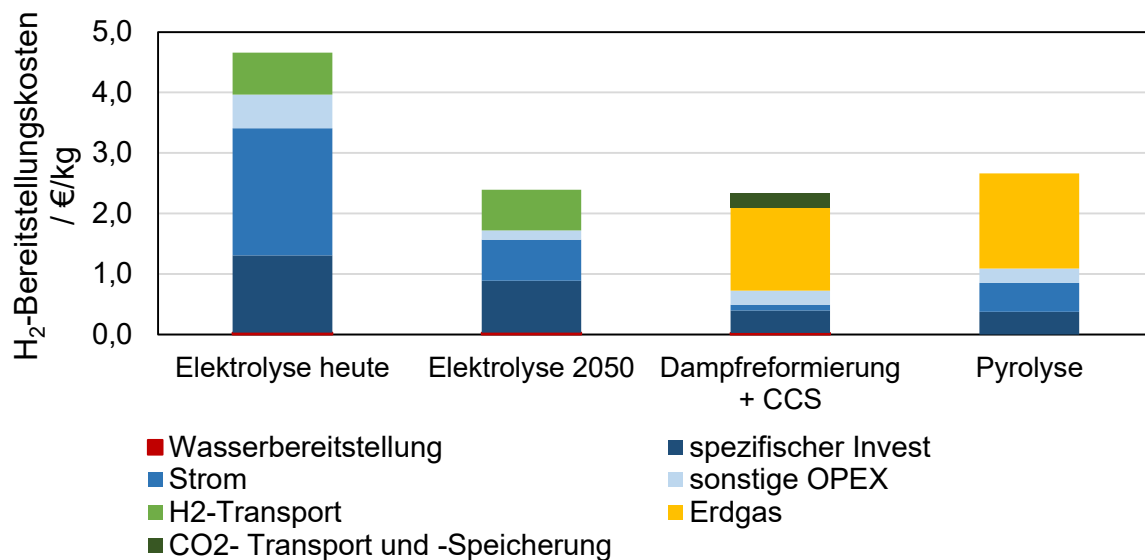


Abbildung 1-5 Gegenüberstellung der H₂-Gestehungskosten der grünen, blauen und türkisen Wasserstoffproduktion für das Jahr 2020 und 2050. Druckstufe grüner H₂: 100 bar, blauer H₂: 20 bar, türkiser H₂: 20 bar

Die Kosten der Wasserstoffherstellung über Elektrolyse liegen zum jetzigen Zeitpunkt noch weit über den Kosten der anderen beiden Verfahren. Aber im Gegensatz zur Dampfreformierung und Erdgaspyrolyse wird bei der Herstellung von grünem Wasserstoff ein deutliches **Kostensenkungspotenzial** insbesondere bei den Investitionskosten für Elektrolyseure und bei den Stromerzeugungskosten erwartet. Somit können bis zum Jahr 2050 die Bereitstellungs-

kosten von H₂ aus der MENA-Region um etwa 50 % sinken. Weiteres Kostensenkungspotenzial ergibt sich, wenn anstatt neugebauten H₂-Transportnetzen die bereits vorhandene Erdgastransportinfrastruktur verwendet wird. Somit können die Kosten des H₂-Transports von der MENA-Region bis nach Deutschland je nach Umrüstungsaufwand für die Transitleitungen von 0,70 €/kg (Neubau) auf 0,21 - 0,45 €/kg sinken [23].

Ökologische Bewertung

Für eine **ökologische Bewertung** wurde der Carbon-Footprint der drei Verfahren zur Wasserstoffbereitstellung verglichen. Das Carbon-Footprint Assessment stellt eine Bewertung hinsichtlich des Treibhauspotenzials (eng. Global Warming Potential, GWP) in kg CO₂-Äquivalenten dar. Er gilt als Maß für den Beitrag von Treibhausgas-Emissionen, der direkt durch die Herstellung des Wasserstoffs entsteht oder auch indirekt verursacht wird.

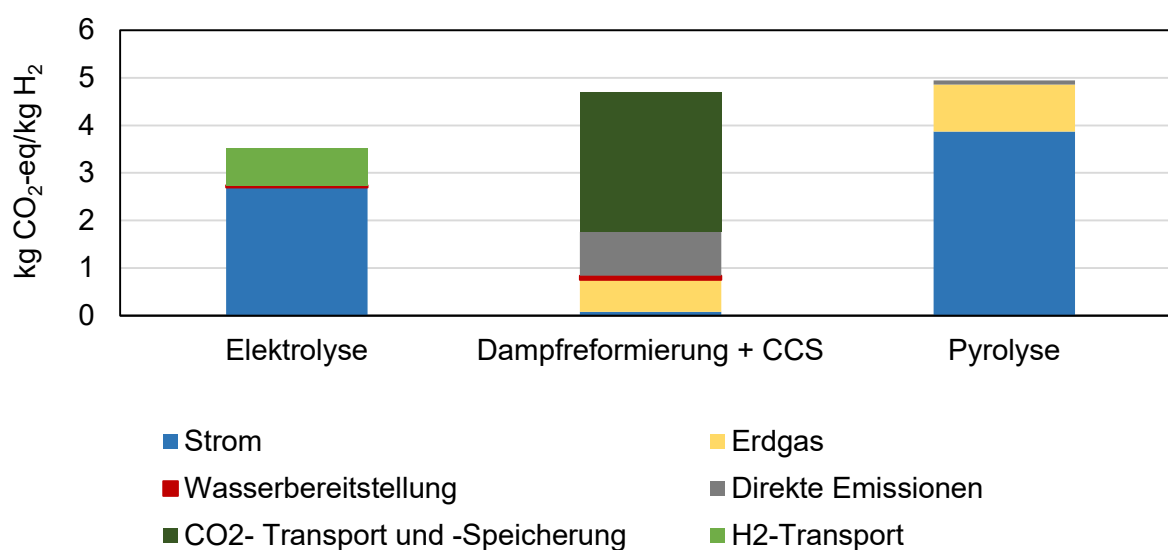


Abbildung 1-6: Gegenüberstellung des Carbon-Footprints der betrachteten Verfahren der Wasserstoffproduktion für das Jahr 2020. Emissionsfaktoren siehe Tabelle 3-2

Die ökologische Bewertung der Wasserstoffbereitstellung aus der MENA-Region berücksichtigt alle Prozesse innerhalb der Systemgrenze (siehe Abbildung 1-2). Wie Abbildung 1-6 zeigt, fallen bei der Produktion und dem Transport des Wasserstoffs nach Deutschland 3,5 kg CO₂-eq/kg (H₂) an. Ein Großteil dieser Emissionen ist auf den Herstellungsprozess in der **Elektrolyse** mit PV-Strom zurückzuführen (76,5 %), da durch die Produktion der PV-Module heute noch hohe Emissionen verursacht werden. Der Energiebedarf für die Meerwasserentsalzung fällt mit 1,4 % an den CO₂-Emissionen kaum ins Gewicht. Der H₂-Transport trägt mit 22 % zu den Gesamtemissionen bei. Auf Grund der wasserstoffbetriebenen Verdichter entlang der Transportstrecke ergibt sich außerdem ein zusätzlicher Wasserstoffbedarf, der einen Mehraufwand an Strom und Wasser für die Elektrolyse verursacht. Bis 2050 können die Emissionen zur Erzeugung von grünem Wasserstoff um ca. 95 % sinken, wenn für die Herstellung der PV-Module EE-Strom verwendet wird [24].

Etwas höher fällt der Carbon-Footprint der **Dampfreformierung mit CCS** mit 4,7 kg CO₂-eq/kg (H₂) aus. Berücksichtigt sind dabei die Betriebsmittel im Prozess selbst – also Erdgas, Strom und Wasser – sowie die resultierenden direkten Emissionen. Die Vorkettenemissionen des Erdgases verursachen 14,4 % der anfallenden Treibhausgas-Emissionen, während hier der Strombedarf keinen nennenswerten Anteil an den Gesamtemissionen hat. Die direkten

Emissionen des Prozesses sinken auf Grund der Abscheidung des CO_2 durch die Amin-Wäsche um 90 % auf 0,9 $\text{CO}_2\text{-eq/kg}$ (H_2). Im Vergleich zur H_2 -Erzeugung über Dampfreformierung ohne CCS reduzieren sich die CO_2 -Emissionen um 53 %. Die CO_2 -Abtrennung und Zwischenspeicherung vor Ort sowie der Schiffstransport und die anschließende Verpressung im Meeresgrund in der Nordsee (H2morrow-Projekt [25]) tragen mit 60 % einen erheblichen Anteil zu den Gesamtemissionen bei.

Die **Erdgaspyrolyse** weist mit 4,9 $\text{kg CO}_2\text{-eq/kg (H}_2\text{)}$ im Vergleich zu den anderen beiden Verfahren die höchsten Emissionen auf. Grund ist der gewählte Reaktortyp des elektrisch beheizten Wanderbetts und die momentan schlechte CO_2 -Bilanz des deutschen Strommix. Da sich der Anteil an Erneuerbaren Energien in den kommenden Jahren erhöhen wird, ist für die Erzeugung von türkisen Wasserstoff von einem hohen THG-Reduktionspotenzial auszugehen. Nicht enthalten sind hier der Abtransport des festen Kohlenstoffs. Je nach Transportmittel und Transportstrecke können sich die Emissionen noch deutlich erhöhen.

Zusammenfassung

Die Analyse der verschiedenen Verfahren der Wasserstoffherstellung zeigt, dass die Wasserelektrolyse, die Dampfreformierung mit CCS und die Erdgaspyrolyse große Potenziale bieten, den zukünftigen Wasserstoff-Bedarf in Deutschland zu decken. Die techno-ökonomische Analyse weist zum jetzigen Zeitpunkt darauf hin, dass die Dampfreformierung mit CCS zur Erzeugung von blauem Wasserstoff die kostengünstigste Technologie darstellt. Aus den ökologischen Untersuchungen geht hervor, dass der grüne Wasserstoff im Vergleich zur Herstellung von blauem und türkisenem Wasserstoff den niedrigsten Carbon-Footprint aufweist. Zukünftig gleichen sich die Bereitstellungskosten von grünem, elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff aus der MENA-Region insbesondere bei Nutzung der bestehenden Erdgasinfrastruktur den Kosten der anderen zwei Verfahren an, wodurch grüner Wasserstoff auch wirtschaftlich konkurrenzfähig wird.

Inhaltsverzeichnis

I.	Inhalt.....	i
II.	Zusammenfassung	ii
III.	Glossar.....	4
IV.	Symbolverzeichnis	6
1	Einleitung.....	8
2	Verfahren zur Wasserstofferzeugung.....	11
2.1	Kommerziell verfügbare Verfahren zur Wasserstofferzeugung	11
2.1.1	Wasserstofferzeugung aus fossilen Rohstoffen	11
	Dampfreformierung	11
	Autotherme Reformierung	12
	Trockene Reformierung.....	13
	Kohlevergasung	14
	Partielle Oxidation von Erdöl	16
2.1.2	Wasserelektrolyse	17
	Alkalische Elektrolyse (AEL).....	18
	Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse (PEM-Elektrolyse).....	19
	Hochtemperatur-Elektrolyse (HT-Elektrolyse).....	20
2.2	Alternative Verfahren zur Wasserstofferzeugung	23
2.2.1	Wasserstofferzeugung aus Erdgas mit Kohlenstoffabtrennung und - speicherung	23
	Dampfreformierung mit CCS	23
	Erdgaspyrolyse	27
2.2.2	Wasserstofferzeugung aus Biomasse.....	30
	Vergasung von Biomasse	30
	Pyrolyse von Biomasse	33
	Fermentation von Biomasse	35
	Hydrothermale Vergasung.....	37
2.2.3	Wasserspaltung.....	38
	Meerwasserelektrolyse.....	38
	Thermochemische Kreisprozesse	39
	Photokatalytische Wasserspaltung.....	41
	Photobiologische Wasserspaltung.....	42
2.3	Zusammenfassung der Verfahren.....	44
3	Analyse von Prozessketten.....	46
3.1	Grüne H ₂ -Erzeugung über Wasserelektrolyse in der MENA-Region und H ₂ -Pipeline- Transport nach Deutschland	48
3.1.1	Beschreibung und technische Bewertung	49
	H ₂ -Herstellung	49
	H ₂ -Transport.....	51
3.1.2	Ökonomische Bewertung.....	56
	H ₂ -Herstellung	56

H ₂ -Transport	60
Gesamtkosten der grünen H ₂ -Produktion.....	62
3.1.3 Energetische Bewertung	64
3.1.4 Ökologische Bewertung	65
3.1.5 Risikobewertung.....	67
3.2 Blaue H ₂ -Produktion: Dampfreformierung mit CCS	68
3.2.1 Beschreibung und technische Bewertung.....	68
3.2.2 Ökonomische Bewertung	70
3.2.3 Energetische Bewertung	72
3.2.4 Ökologische Bewertung	72
3.2.5 Risikobewertung.....	74
3.3 Türkise H ₂ -Produktion: Erdgaspyrolyse	75
3.3.1 Beschreibung und technische Bewertung.....	75
3.3.2 Ökonomische Bewertung	76
3.3.3 Energetische Bewertung	77
3.3.4 Ökologische Bewertung	78
3.3.5 Risikobewertung.....	79
4 Literatur.....	81

III. Glossar

EE-Gase	Gase, welche mittels erneuerbarer Energien produziert werden
Biogas	EE-Gas aus vergärbaren Rest- und Abfallstoffen, welches größtenteils aus Methan und Kohlenstoffdioxid besteht
Biomethan	reines, biogenes Methan aus einer Aufbereitung von Biogas
Substrate/Untersubstrate	Rohstoffe, die in der Fermentation zur Erzeugung von Biogas genutzt werden können sowie ligninreiche Rohstoffe für die Vergasung zur Erzeugung eines SNG
Synthetic Natural Gas (SNG)	Methan aus vergaster, ligninreicher Biomasse / thermochemisch erzeugte Biogase / über Vergasung hergestellte Produktgase
Grüner Wasserstoff (EE-H₂)	Wasserstoff, der mittels Elektrolyse aus EE-Strom erzeugt wird
Blauer Wasserstoff	Wasserstoff, der mittels Dampfreformierung oder autothermer Reformierung aus Erdgas hergestellt wird, wobei ein Großteil des anfallenden Kohlenstoffdioxids abgeschieden und unterirdisch gelagert wird (CCS)
Türkisfarbener Wasserstoff	Wasserstoff, der mittels Erdgaspyrolyse aus Erdgas hergestellt wird
Grauer Wasserstoff	Wasserstoff, der mittels Dampfreformierung oder autothermer Reformierung aus Erdgas oder Kohle hergestellt wird
Methan aus PtG-Anlagen (EE-CH₄)	Methan, das aus einer Methanisierung unter Berücksichtigung der Einbindung von biogenem und atmosphärischem (kein fossiles) Kohlenstoffdioxid erzeugt wird
TRL	Technologiereifegrad (engl. Technology Readiness Level)
THG	Treibhausgas
AEL	Alkalische Elektrolyse
PEM-Elektrolyse	Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse (engl.: polymer electrolyte membrane electrolysis)
HT-Elektrolyse	Hochtemperaturelektrolyse

CCS	CO ₂ -Abtrennung und Speicherung (engl.: Carbon Capture and Storage)
LOHC	liquid organic hydrogen carrier

IV. Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung
A_{PV}	Fläche der PV-Module
d_R	Rohrleitungsdurchmesser
$H_{S,Erdgas}$	Brennwert von Erdgas
H_{S,H_2}	Brennwert von Wasserstoff
L_R	Länge der Rohrleitung
n_{VS}	Anzahl der Verdichterstationen
T_{ELY}	Temperatur PEM-Elektrolyse
T_R	Temperatur in der Rohrleitung
$P_{Einspeisung}$	Kapazität Einspeisestation
p_{ELY}	Druck PEM-Elektrolyse
$P_{elektrisch}$	Elektrische Leistung
P_{ELY}	Elektrolyseleistung
P_{MWE}	Elektrische Leistung Meerwasserentsalzung
P_{PV}	PV-Leistung
P_{Verd}	Verdichterleistung
$p_{R,max}$	Maximaler Rohrleitungsdruck
p_D	Druck Druckseite
p_S	Druck Saugseite
P_{VS}	Leistung einer Verdichterstation
Δp	Druckverlust
S	Sicherheitsfaktor
Δs	Abstand zwischen zwei Verdichterstationen
$\dot{V}_{Erdgas}$	Erdgasvolumenstrom
$v_{G,max}$	Maximale Gasgeschwindigkeit
$\dot{V}_{G,max}$	Maximaler Gasvolumenstrom
$\dot{V}_{H_2,Produkt}$	Produktvolumenstrom Wasserstoff
η_{ELY}	Wirkungsgrad Elektrolyse
$\eta_{ges.}$	Energetischer Ausnutzungsgrad der gesamten Prozesskette
η_{ELY}	Wirkungsgrad Elektrolyse
$\eta_{PV,aktive\ Fläche}$	Anteil der aktiven Fläche des PV-Moduls

$\eta_{PV,el}$	Elektrischer Wirkungsgrad PV-Modul
$\eta_{Verd,el}$	Elektrischer Wirkungsgrad Verdichter
$\eta_{Verd,poly}$	Polytroper Verdichterwirkungsgrad
$\eta_{Verd,Welle}$	Wellenwirkungsgrad

1 Einleitung

Seit 1975 steigt der Wasserstoffbedarf kontinuierlich an, sodass der weltweite Bedarf mittlerweile 120 Mio. t (2018) beträgt. Die größten Verbraucher sind Raffinerien mit 32 %, die Ammoniakproduktion mit 26 % und die Methanolproduktion mit 17 % [1, 8]. Dabei wird 95 % des produzierten Wasserstoffs aus fossilen Quellen wie Erdgas und Kohle generiert. Die restlichen 5 % fallen als Nebenprodukt der Chlor-Alkali-Elektrolyse an [1]. In Deutschland beträgt der Wasserstoffbedarf aktuell 1,7 Mio. t H_2 pro Jahr [3]. Davon entfallen 34 % auf die Ammoniakherstellung, 22 % auf die Methanolherstellung und 43 % werden in Raffinerien verwendet [3]. Auch in Deutschland wird der Wasserstoffbedarf mit ca. 95 % aus fossilen Quellen und zum großen Teil aus Erdgas über Dampfreformierung gedeckt (Stand 2015). Ein Teil des Wasserstoffs fällt als Nebenprodukt der Chlor-Alkali-Elektrolyse an (5 %) und wäre somit bei Nutzung von regenerativ erzeugtem Strom dem grünen Wasserstoff zuzurechnen [2].

Neben den konventionellen Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus fossilen Kohlenwasserstoffen (siehe Kapitel 2) kommen zunehmend auch elektrolytische Verfahren bei der H_2 -Herstellung zum Einsatz. Die Verfahren beruhen auf der elektrolytischen Spaltung von H_2O . Die alkalische Elektrolyse und die PEM-Elektrolyse sind bereits auf dem Markt verfügbar. Die Hochtemperatur-Elektrolyse ist nur in kleinem Maßstab kommerziell verfügbar, wird aber auf Grund des fortgeschrittenen Entwicklungsstandes den konventionellen Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff zugerechnet. Ein entscheidender Vorteil dieser Verfahren ist, dass zwar herstellungsbedingte, jedoch keine prozessbedingten CO_2 -Emissionen anfallen. Perspektivisch ist durch die Nutzung von regenerativ erzeugtem Strom auf diesem Weg die Bereitstellung von „grünem“ Wasserstoff möglich.

Die Nationale Wasserstoffstrategie der Bundesregierung sieht Wasserstoff als wichtigen Energieträger, um das Ziel der Treibhausgasneutralität bis 2050 erreichen zu können. Es zeigt sich aber auch, dass der zukünftige Bedarf nicht allein durch in Deutschland produzierten, erneuerbaren Wasserstoff gedeckt werden kann, sondern zusätzliche Mengen importiert werden müssen [4]. Hierfür werden in der Literatur verschiedene Optionen und Umsetzungskonzepte vorgeschlagen [1, 9–11]. Die Erzeugungskosten von grünem Wasserstoff können im Jahr 2050 unter optimistischen Annahmen auf bis zu 1 €/kg H_2 sinken [12]. Die Einschätzung erfolgt unter der Annahme einer hohen Elektrolysekapazität (5 TW) und niedrigen Investitionskosten (130 €/kW).

Neben den kommerziell verfügbaren Verfahren zur Wasserstoffherstellung, werden verschiedene alternative Ansätze der H_2 -Herstellung vorgestellt (siehe Kapitel 2.2). Ein Ansatz ist die Nutzung bestehender Dampfreformierungs-Anlagen und die Abtrennung des CO_2 mit anschließender Lagerung. Diese Art der Wasserstoffherstellung über Dampfreformierung mit Carbon Capture and Storage (CCS) produziert den sogenannten „blauen Wasserstoff“. Der durch die Erdgaspyrolyse erzeugte Wasserstoff wird als „türkiser Wasserstoff“ bezeichnet. Blauer und türkiser Wasserstoff werden als eine Alternative zu grünem, über regenerativen Strom hergestellten Wasserstoff angesehen. Weiterhin werden verschiedene innovative Verfahren mit sehr unterschiedlichem Entwicklungsstand und Energiequellen vorgestellt. Die Wasserstofferzeugung aus Biomasse über Vergasung wird bereits seit vielen Jahren stetig weiterentwickelt und der Betrieb von Demoanlagen wurde beispielsweise schon in Schweden (GoBiGas) gezeigt [13]. Weiterhin sind verschiedene neue Verfahren der Wasserelektrolyse

Gegenstand aktueller Forschung [14]. Eine Alternative zur reinen Wasserelektrolyse ist die direkte Elektrolyse von Meerwasser [15], [16]. Andere co-elektrolytische Verfahren stellen in der gemeinsamen Umsetzung von CO₂ und H₂O Synthesegas bereit [4]. Auch photokatalytische Verfahren werden in der Grundlagenforschung untersucht und ermöglichen die Spaltung von Wasser unter Lichteinstrahlung [6,7], während photobiologische Verfahren zusätzlich zur Lichtquelle Mikroorganismen wie beispielsweise Algen oder Bakterien zur Wasserstoffproduktion nutzen.

Im Folgenden wird die Funktionsweise der Verfahren und beteiligten Technologien beschrieben und anhand eines Fließbildes die wesentlichen Prozessschritte definiert. Verfahrenstechnische Kenndaten werden aufgezeigt und die Vor- und Nachteile des jeweiligen Prozesses diskutiert. Besonders hinsichtlich der alternativen Wasserstofferzeugungsverfahren wird erörtert, welche Herausforderungen beim Bau und Betrieb von großtechnischen Anlagen zu erwarten sind und der Technologiereifegrad (engl.: Technology Readiness Level (TRL), Tabelle 1-1) nach ISO 16290 definiert. Zu jedem Verfahren werden abschließend bestehende Anlagen bzw. laufende/abgeschlossene Projekte vorgestellt.

Anschließend werden in Kapitel 3 drei Verfahren mit hohem Technologiereifegrad, Potenzial und Relevanz techno-ökonomisch und ökologisch bewertet. Diese Verfahren umfassen die Wasserelektrolyse, Dampfreformierung mit CCS und Erdgaspyrolyse. Dazu werden sowohl Literaturdaten verwendet, als auch eigene Berechnungen durchgeführt und die Prozesse hinsichtlich Reaktorgröße, möglicher Energieeinbindung, Wirkungsgrad und Kosten bewertet. Für eine aussagekräftige Analyse werden gesamte Prozessketten betrachtet. Hierfür wurden verschiedene Standorte für die Wasserstoffherstellung und Transportrouten evaluiert. Abschließend erfolgt die detaillierte technische, ökonomische, ökologische und regulatorisch-rechtliche Untersuchung der Prozessketten.

Tabelle 1-1 Einteilung der verschiedenen Technologiereifegrade (TRL)

TRL 1	Grundprinzip der Technologie beobachtet und beschrieben
TRL 2	Technologiekonzept formuliert
TRL 3	Experimenteller Nachweis der Funktionstüchtigkeit der Technologie
TRL 4	Technologie im Labor validiert
TRL 5	Technologie im relevanten Umfeld validiert
TRL 6	Technologie im relevanten Umfeld demonstriert
TRL 7	Demonstration eines Prototyps im Betriebsumfeld
TRL 8	Funktion und System vervollständigt und für geeignet befunden
TRL 9	Aktuelles System, das sich im Betriebsumfeld bewährt hat

2 Verfahren zur Wasserstofferzeugung

2.1 Kommerziell verfügbare Verfahren zur Wasserstofferzeugung

2.1.1 Wasserstofferzeugung aus fossilen Rohstoffen

Die Wasserstoffherstellung aus Kohlenwasserstoffen wie Erdgas, Erdöl oder Kohle kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen. Im Folgenden wird die Dampfreformierung von Erdgas, die autotherme Reformierung von Erdgas, die Kohlevergasung und die partielle Oxidation von Erdöl vorgestellt.

Dampfreformierung

Die Dampfreformierung ist das derzeit bedeutendste Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff. In Deutschland werden 6 Mrd. m³/a (NTP) Wasserstoff über Dampfreformierung von Erdgas hergestellt, was 46 % der Gesamtwasserstoffproduktion entspricht. [17] Ein Beispiel stellt die Wasserstoffanlage auf dem Gelände der BASF SE dar, die im Jahr 2009 mit einer Kapazität 50.000 m³/h (NTP) von der Linde AG erbaut wurde [18]. Die Dampfreformierung von Erdgas umfasst die endotherme katalytische Umsetzung von Erdgas und Wasserdampf zu Synthesegas (H₂ und CO). Die Umsetzung findet bei einer Temperatur zwischen 700 und 900 °C und bei einem Druck zwischen 20 und 40 bar an einem nickelbasierten Katalysator statt. Der Prozessablauf ist in folgende vier Schritte unterteilt (vgl. Abbildung 2-1): [19]

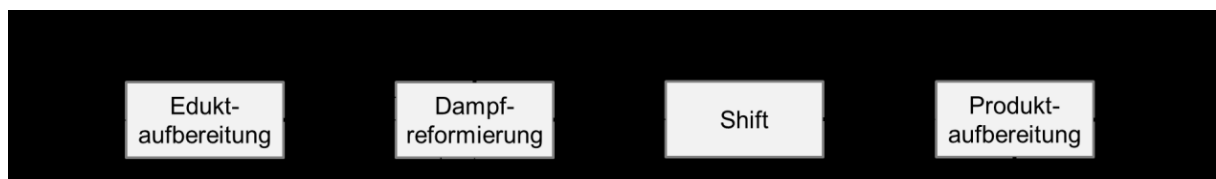
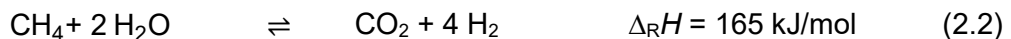


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Prozesses „Dampfreformierung“

1. Eduktaufbereitung: Entschwefelung des Erdgases zum Schutz des Nickelkatalysators
2. Dampfreformierung: Das Erdgas/Wasserdampf-Gemisch wird auf ca. 500 °C vorgeheizt und gelangt in den von außen mit Erdgas und Restgas befeuerten Rohrbündelreaktor, in welchem die folgenden endothermen Reaktionen ablaufen:



3. Shift: Die Shiftstufe dient zur Erhöhung der Wasserstoffausbeute mittels homogener Wassergasreaktion. Das Synthesegas tritt mit ca. 800 °C aus dem Reformer aus und wird abgekühlt. Es folgt ein Hochtemperatur-Shift (T = 300 °C - 500 °C, Fe/Cr- oder Co/Mo-Katalysatoren) und Niedertemperatur-Shift (T = 190 °C - 280 °C, Messing oder CuO/ZnO-Katalysator).



4. Produktaufbereitung: Das wasserstoffreiche Synthesegas wird mittels Druckwechselsorption (DWA) gereinigt. Hierbei wird das Restgas bestehend aus CO, CO₂, CH₄ abgetrennt, indem es bei hohem Druck an Materialien wie Molekularsieben oder Aktivkohle adsorbiert. Der Wasserstoff adsorbiert nicht, strömt aus und kann Reinheiten von bis zu 99,9999 Vol.-% aufweisen. Durch Druckabsenkung wird das Adsorptionsmittel gereinigt, das Restgas strömt aus und wird zur Befeuerung des Reformers verwendet.

Die Produktionskapazitäten von Dampfreformierungsanlagen reichen von 300 bis über 200.000 m³/h (NTP) [20]. Der energetische Ausnutzungsgrad einer Dampfreformierungsanlage beträgt zwischen 65 - 89 % [21]. Die Treibhausgasemissionen der gesamten Prozesskette liegen zwischen 0,8 - 1,2 kg CO₂-äq/m³ H₂ und die Erzeugungskosten betragen zwischen 1,3 - 1,5 €/kg H₂ (siehe Abbildung 2-16 und Abbildung 2-17).

Autotherme Reformierung

Die Reaktionen der Dampfreformierung sind endotherm (siehe Gl.(2.1) und (2.2)), weshalb dem System Wärme zugeführt werden muss. Die benötigte Wärme wird bei der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Dampfreformierung von außen über die Verbrennung von Erdgas zugeführt. Im Gegensatz dazu wird die benötigte Wärme bei der autothermen Reformierung (ATR) im Inneren des Systems über partielle Oxidationsreaktionen (POX) erzeugt. Für die ATR kommen als Einsatzstoffe Erdgas, Flüssiggas, Fischer-Tropsch-Restgas oder Naphtha in Frage. Das Vergasungsmedium ist Wasserdampf. Für die partielle Oxidation muss zusätzlich Sauerstoff oder Luft zugeführt werden. Die Prozessabfolge der ATR läuft ähnlich ab, wie die Dampfreformierung (siehe Abbildung 2-2). Das Einsatzgas wird entschwefelt, vorgeheizt und mit einem Überdruck von $p = 30 - 100$ bar zusammen mit Wasserdampf in den ATR-Reaktor geleitet. [22] Der Sauerstoff wird understöchiometrisch beigemischt und reagiert nach Gl. (2.4) mit dem Einsatzgas. Diese partiellen Oxidationsreaktionen sind exotherm und liefern die Wärme für die endothermen Reformierungsreaktionen (Gl. (2.1) und (2.2)). Die Temperaturen im ATR liegen bei ca. 1000 °C. Das Gasmisch wird im selben Reaktor über ein katalytisches Bett geleitet, um über die Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. (2.3)) eine höhere Ausbeute zu erzielen.

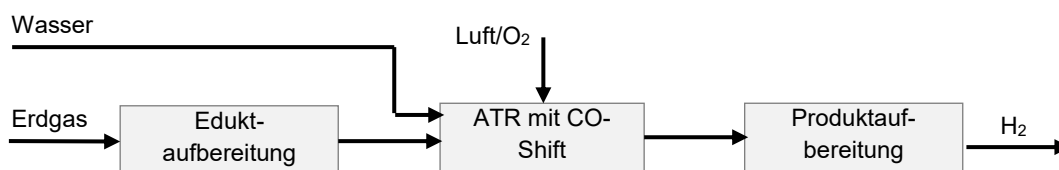


Abbildung 2-2 Fließschema des Prozesses der „Autothermen Reformierung“

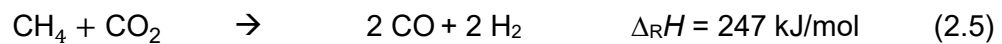
Exotherme POX-Reaktion:



Im Gegensatz zur Dampfreformierung kann ein ATR bei höherem Druck gefahren werden. Daraus resultiert eine kompaktere Anlagengröße, ein geringerer Aufwand zur Kompression des Wasserstoffs für weitere Prozessschritte und eine begünstigte Abscheidung von CO₂. Die Kapazität eines ATR reicht bis zu 1 Mio. m³/h (NTP) trockenes Synthesegas mit einer Ausbeute von 2,5 - 4 m³ Synthesegas/m³ Erdgas(NTP). [22]

Trockene Reformierung

Bei der trockenen Reformierung wird Methan mit CO_2 nach Gleichung (2.5) an Katalysatoren (Edelmetalle, Nickel) zu Synthesegas umgesetzt. Da Biogas bereits beide Edukte enthält, kann es durch die trockene Reformierung direkt zur Erzeugung von Synthesegas (stoffliche Nutzung) oder Wasserstoff genutzt werden. Bei Biogasen mit hohem Methananteil und insbesondere bei Erdgas ist hingegen die Zugabe von CO_2 erforderlich.



Aufgrund der Endothermie und der Volumenzunahme der Reaktion wird die Reaktion durch hohe Temperaturen und niedrige Prozessdrücke begünstigt. Auch im technisch relevanten Temperaturbereich von 800 - 1000 °C wird allerdings nur ein unvollständiger Methanumsatz erreicht. Im Synthesegas liegen neben Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid auch nicht umgesetzte Edukte vor. Zusätzlich wird durch die Wassergas-Shiftreaktion auch Wasserdampf gebildet, wodurch die Wasserstoffausbeute verringert wird (siehe Abbildung 2-4).

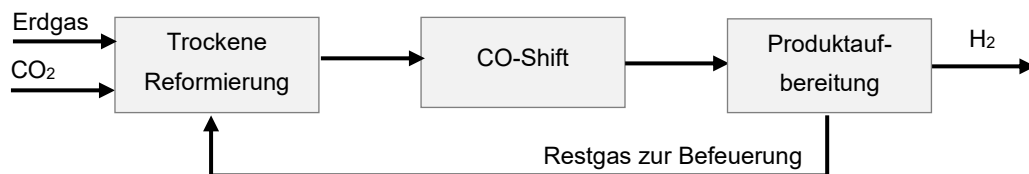


Abbildung 2-3 Fließschema des Prozesses „Trockene Reformierung“

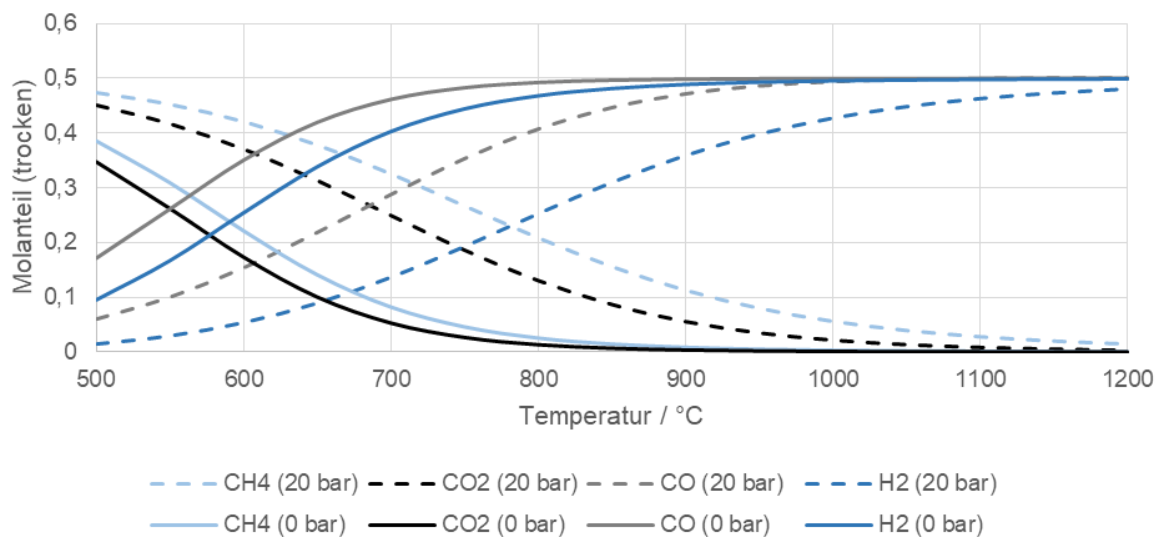


Abbildung 2-4: Produktgaszusammensetzung der trockenen Reformierung im thermodynamischen Gleichgewicht (Feed: 50 Vol.-% CH_4 , 50 Vol.-% CO_2)

Zur Bereitstellung von reinem Wasserstoff ist somit eine entsprechende Aufbereitung erforderlich. Das dabei entstehende Restgas weist einen hohen Anteil brennbarer Gase (Kohlenstoffmonoxid, Methan) auf und kann dementsprechend zur Beheizung des Reformers verwendet werden.

Wesentliche Herausforderungen bei der technischen Umsetzung bestehen in der hohen Materialbelastung durch hohe Prozesstemperaturen und vor allem in der Bildung von festem Kohlenstoff. Dieser kann sich an den Katalysatoren ablagern und somit zur Deaktivierung führen. Das Potenzial zur Kohlenstoffbildung bedingt zusätzlich auch ein erhöhtes Risiko für Metal Dusting, einer irreparablen Schädigung der verwendeten Werkstoffe, bei welcher das metallische Bauteil zu Staub aus Graphit- und Metallpartikeln zerfällt.

Trotz der hohen Anforderungen gibt es mit dem CALCOR-Prozess der Firma CALORIC Anlagenbau GmbH ein kommerziell verfügbares Verfahren für die trockene Reformierung. Ziel des Prozesses ist aber die Erzeugung von Kohlenstoffmonoxid, weshalb den Edukten zur Erhöhung der CO-Ausbeute CO_2 im Überschuss zugeführt wird [23]. Ein typisches Synthesegas weist ein Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid von 0,42 auf [24]. Neben den positiven Auswirkungen auf die Gleichgewichtslage bzgl. Kohlenstoffmonoxid kann durch den CO_2 -Überschuss auch das Potenzial zur Kohlenstoffbildung reduziert werden, sodass insgesamt günstigere Randbedingungen vorliegen.

Weitere Entwicklungen erfolgten unter anderem durch Linde (DryRef-Verfahren) [25] und Hal-dor Topsoe (SPARG-Prozess) [23], bei beiden Verfahren wird neben CO_2 jedoch weiterhin Wasserdampf zugegeben [26], sodass die Prozesse formal ein Mischung aus Dampf- und Trockenreformierung (Bi-Reforming) darstellen. Im Vergleich zur Dampfreformierung können so der Wasserdampfbedarf und das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid im Synthesegas reduziert werden, woraus Vorteile für die Effizienz und die Verwendung in bestimmten Synthesen resultieren können. Gegenüber der Trockenreformierung ist die Neigung zur Bildung von Kohlenstoffablagerungen reduziert.

Kohlevergasung

Bei der thermochemischen Vergasung eines fossilen Brennstoffs wird ein Kohlenstoffträger mit einem sauerstoffhaltigen Vergasungsmittel (Dampf, Luft oder Sauerstoff) bei erhöhter Temperatur zu einem Synthesegas (H_2 , CO , CO_2 , H_2O) umgesetzt. Über die Wassergas-Shiftreaktion (Gl. (2.3)) wird die Wasserstoffausbeute erhöht und über eine Produktaufbereitung (meist Aminwäsche und Druckwechseladsorption) wird der Wasserstoff vom Restgas abgetrennt (siehe Abbildung 2-5 Fließschema zur Wasserstofferzeugung aus Kohlevergasung).

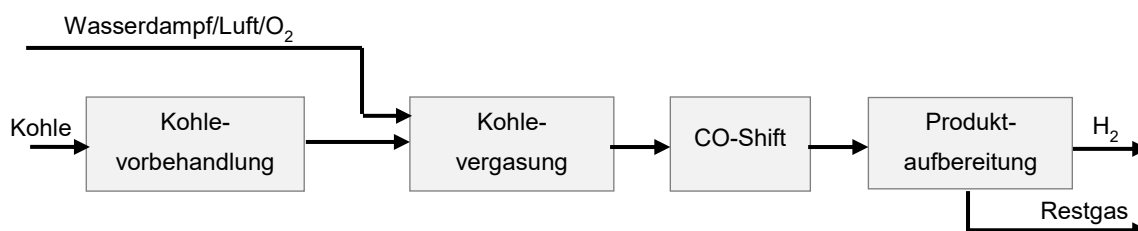


Abbildung 2-5 Fließschema zur Wasserstofferzeugung aus Kohlevergasung

Der Vergasungsprozess kann in vier Teilprozesse aufgeteilt werden [19]: Trocknung, Pyrolyse, Verbrennung/Oxidation und Vergasung/Reduktion: Bei der **Trocknung** wird Wasser bei ca. 200 °C entfernt. Es findet keine chemische Umwandlung des Rohstoffs statt. Die **Pyrolyse** umfasst die thermische Spaltung organischer Verbindungen zu Pyrolysegas und -öl, Teer und Koks. Die Pyrolyse findet bei Temperaturen zwischen $T = 250 - 700$ °C ohne Beteiligung von

Sauerstoff (Luftverhältnis $\lambda = 0$) statt. Bei der **Verbrennung/Oxidation** wird Brennstoff mit O_2 /Luft zu Rauchgas umgesetzt, unter Umwandlung der chemischen Enthalpie in thermische Energie (Oxidation von Kohlenstoff: Gl. (2.6)). Die Verbrennung findet bei Temperaturen zwischen $T = 850 - 1200\text{ }^\circ\text{C}$ statt ($\lambda > 1$) während die entstehende Reaktionswärme die Energie für die endothermen Teilprozesse der Vergasung liefert.



Bei der **Vergasung/Reduktion** wird das Synthesegas durch Reaktion von Kohle mit einem Vergasungsmedium (O_2/H_2O) erzeugt. Die Vergasung findet bei Temperaturen zwischen $T = 800 - 1400\text{ }^\circ\text{C}$ ($\lambda < 1$). Wichtige Reaktionen sind die heterogene Wassergasreaktion (Gl. (2.7)), die Boudouard-Reaktion (Gl. (2.8)) die homogene Wassergasreaktion (Gl. (2.3)) und die hydrierende Vergasung (Gl. (2.9)).



Die vier Teilprozesse finden je nach Vergaserbauart in verschiedenen Zonen statt. In Abbildung 2-6 sind die Zonen für einen Festbettvergaser in Gegen- und Gleichstromführung dargestellt.

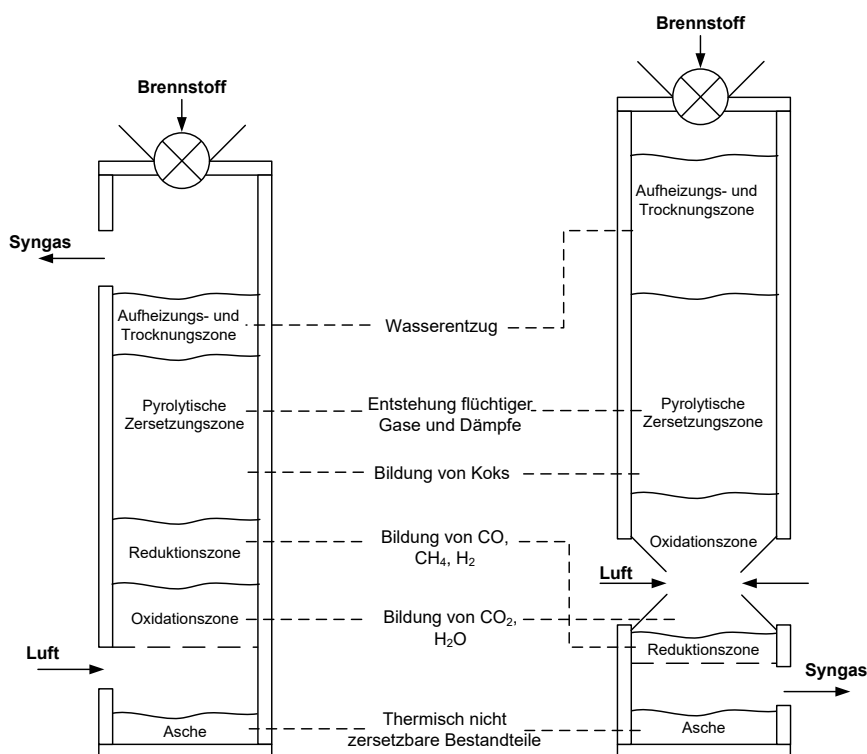


Abbildung 2-6 Reaktionszonen in einem Gegenstromvergaser (links) und einem Gleichstromvergaser (rechts) nach [27]

Hinsichtlich der Reaktorart wird in Fest- Wirbelschicht- und Flugstromreaktoren unterteilt (siehe Abbildung 2-7) [28]. In **Festbettreaktoren** wird die Kohle als Schüttung in den Reaktor

eingbracht und vom Vergasungsmittel durchströmt. Das Vergasungsmittel kann in Gegenströmung oder Gleichströmung durch den Reaktor geführt werden. Bei den **Wirbelschichtreaktoren** wird der Reaktor von unten mit dem Vergasungsmittel durchströmt, wobei die Kohlepartikel und ein zusätzlich zugeführtes inertes Bettmaterial aufgewirbelt bzw. fluidisiert werden. Die **Flugstromvergasung** bedingt einen hohen Aufwand zur Eduktvorbereitung. Die Kohle wird trotz geringer Verweilzeiten im Sekundenbereich bei hohen Temperaturen (bis 1600 °C) nahezu vollständig umgesetzt. [28] Bedingt durch die technologischen Unterschiede der einzelnen Verfahrenskonzepte weisen auch die Produktgase unterschiedliche Zusammensetzungen auf.

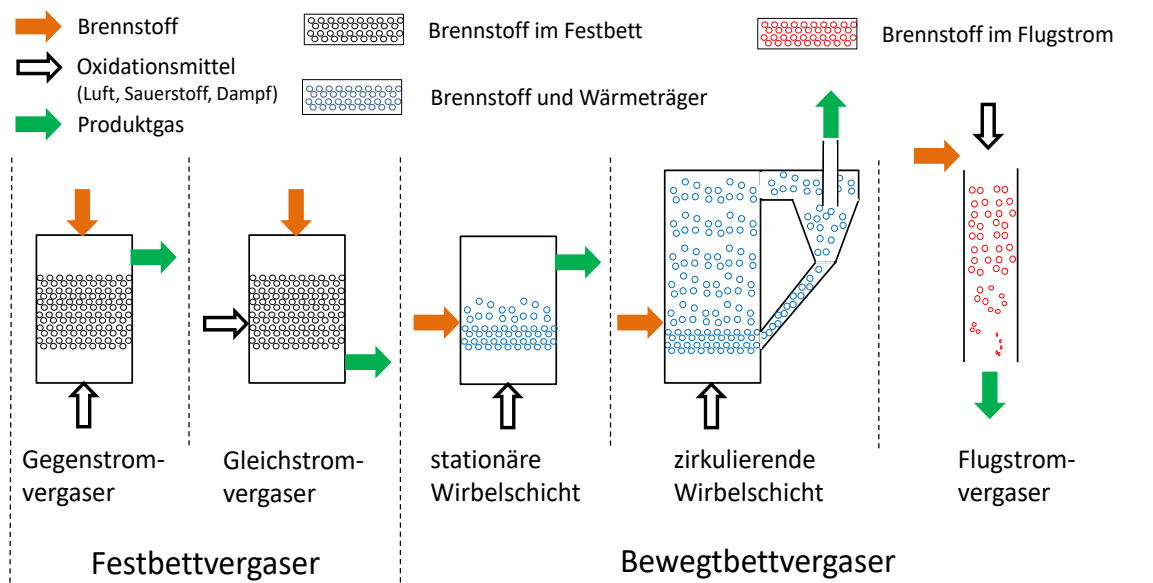


Abbildung 2-7 Einteilung der Vergasersysteme nach Reaktortyp

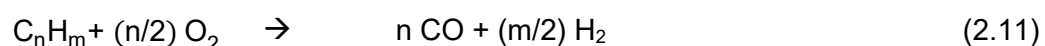
Der Wirkungsgrad eines Vergasers wird als Kaltgaswirkungsgrad bezeichnet und setzt sich aus dem Verhältnis des Energieinhalts des Produktgases und des Energieinhalts des zugeführten Einsatzstoffs zusammen (Gl. (2.10)). Industriell wird als Einsatzstoff Kohle verwendet. Im Versuchsstadium befinden sich Einsatzstoffe wie biogenen Rückstände, Nebenprodukte und Abfälle. [19]

$$\eta = \frac{E_{\text{Produkt}}}{E_{\text{Feed}}} = \frac{\dot{m}_G H_{u,G}}{\dot{m}_F H_{u,F}} \quad (2.10)$$

Weltweit werden mehr als 270 Vergasungsanlagen mit Kohle betrieben. Der Großteil der Anlagen befindet sich in China. [29] Der Wirkungsgrad der Wasserstoffproduktion aus Kohlevergasung beträgt bis 50 %. [19]

Partielle Oxidation von Erdöl

Bei der Partiellen Oxidation (POX) werden schwere Kohlenwasserstoffe exotherm mit Sauerstoff zu einem Synthesegas umgewandelt, wobei Sauerstoff unterstöchiometrisch beigemischt wird. Die Reaktionsgleichung der partiellen Oxidation ist wie folgt:



Anschließend reagiert das Kohlenstoffmonoxid mit Wasserdampf in der Wassergas-Shift-Reaktion weiter zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid (Gl. (2.3)). Für die anschließende Wasserstoffnutzung ist eine Abtrennung des Wasserstoffs vom Restgas notwendig (siehe Abbildung 2-8).

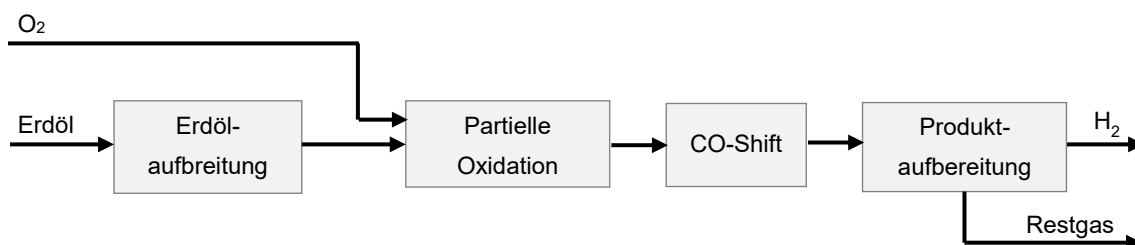


Abbildung 2-8 Fließschema des Prozesses „Partielle Oxidation von Erdöl“

Es wird zwischen thermisch-partieller Oxidation (TPOX) und katalytisch-partieller Oxidation (CPOX) unterschieden. Die TPOX findet bei Temperaturen über 1200 °C statt, während die CPOX bei Temperaturen zwischen 600 °C - 900 °C abläuft. [30] Die partielle Oxidation findet in Raffinerien Anwendung, um flüssige, hochviskose Rückstände aufzubereiten und in Ländern, in welchen zur Synthesegasproduktion kein Erdgas zur Verfügung steht. In Ländern mit großen Kohlevorkommen wird Kohle anstatt Öl umgesetzt. Bei der Partiellen Oxidation werden Wirkungsgrade bis 70 % erreicht. [19]

2.1.2 Wasserelektrolyse

Die Wasserelektrolyse umfasst die elektrochemische Zerlegung von Wasser in Wasserstoff (H₂) und Sauerstoff (O₂) (siehe Abbildung 2-9). Ein Elektrolyseur besteht aus zwei Elektroden, die über eine Spannungsquelle miteinander verbunden und von einem ionenleitenden Medium (Elektrolyt) umgeben sind (genauere Darstellung siehe Abbildung 2-10 - Abbildung 2-13). Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung an die Elektroden entsteht an der Kathode Wasserstoff (Reduktion) und an der Anode Sauerstoff (Oxidation). Zwischen den Elektroden befindet sich ein ionenleitendes, gasundurchlässiges Diaphragma, sodass sich die entstehenden Gase nicht vermischen. [31]

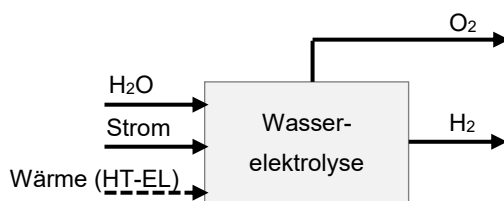


Abbildung 2-9 Schematische Darstellung der Wasserelektrolyse

Die Chloralkali-Elektrolyse wurde bereits Ende des 19. Jahrhunderts eingesetzt, um Natronlauge (bei Einsatz von Natriumchlorid) oder Kalilauge (bei Einsatz von Kaliumchlorid) und Chlor herzustellen. Zusätzlich bietet die Elektrolyse die Möglichkeit, fluktuierend anliegenden Strom aus erneuerbaren Energiequellen in Form des chemischen Energieträgers Wasserstoff zu speichern. Um den Prozess der Wasserelektrolyse effizienter zu gestalten und die Wirt-

schaftlichkeit von Elektrolyseuren zu erhöhen, bedarf es weiterer Optimierung der Elektrolyseure. Aktuelle Forschungsthemen sind die Erhöhung der Lebensdauer und der Leistungsdichte, die Senkung der Materialkosten und der Betrieb unter Druck, um eine aufwändige Kompression von Wasserstoff zu vermeiden. Weitere Forschungen beschäftigen sich mit der Erhöhung des Wirkungsgrades im Stack (mehrere in Reihe oder parallelgeschaltete Elektrolysezellen) und der Erhöhung des Systemwirkungsgrades.

Elektrolyseure gibt es in verschiedenen Ausführungen. Als Stand der Technik haben sich die alkalische Elektrolyse (AEL) und die Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse (PEM-Elektrolyse) etabliert. Die Hochtemperatur-Elektrolyse mit einem Feststoff als Elektrolyt (engl. Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC) ist in der Entwicklung noch nicht so weit fortgeschritten, wie die AEL oder PEM. Da sie aber immer mehr an Bedeutung gewinnt und erste Demonstrationsprojekte im MW-Maßstab im Aufbau sind, wird sie auch in diesem Kapitel vorgestellt.

Alkalische Elektrolyse (AEL)

Die Alkalische Elektrolyse ist eine ausgereifte und zuverlässige Technologie (TRL 9) und seit über 100 Jahren im kommerziellen Einsatz. Typische Anlagengrößen reichen in den 10 MW-Bereich oder höher [14]. Als Elektrolyt wird eine 25 - 30 %-ige KOH-Lösung verwendet, um die Ionenleitfähigkeit zu erhöhen [31]. Der Katalysator an den Elektroden besteht meist aus Nickel, Eisen oder Kobalt. An der Kathode wird Wasser zu H_2 und OH^- -Ionen gespalten. Die OH^- -Ionen diffundieren durch den Elektrolyten und durch die gasdichte Membran (Diaphragma) zur Anode und reagieren dort zu O_2 und H_2O (siehe Abbildung 2-10).

Bei der AEL können ohne zusätzliche Reinigungsschritte Reinheiten von bis zu 99,9 Vol.-% für Wasserstoff und bis zu 99,7 Vol.-% für Sauerstoff erzielt werden [31]. Durch eine anschließende Aufreinigung des Wasserstoffs (Trocknung und O_2 -Entfernung) werden Reinheiten bis 99,999 Vol.-% erreicht [32]. Die Betriebstemperaturen liegen zwischen 40 °C und 90 °C [33]. Da mit steigender Temperatur der Wirkungsgrad steigt, sind hohe Betriebstemperaturen vorteilhaft [34]. Die AEL kann sowohl unter atmosphärischen Bedingungen, als auch unter Druck betrieben werden. Die Drücke liegen hierbei zwischen 6 und 35 bar [35–37]. Der spezifische Energiebedarf bei Systemen unter Druck liegt zwischen 4,5 und 5 kWh/m³ H_2 (NTP) und unter atmosphärischen Bedingungen zwischen 4,1 und 4,5 kWh/m³ (NTP). Theoretisch können damit Wirkungsgrade von bis zu 78 % bei Druckbetrieb und bis zu 85 % (bezogen auf den Brennwert) bei atmosphärischen Bedingungen erzielt werden. Jedoch liegen die Wirkungsgrade in der Praxis mit 43 - 69 % für das Gesamtsystem deutlich niedriger. [38] Potenzial zur Effizienzsteigerung besteht in der Minimierung des Abstands zwischen den Elektroden (zur Reduktion des ohmschen Widerstands), in der Entwicklung neuer Membranmaterialien und in der Erhöhung der Betriebstemperaturen auf bis 150 °C [31].

Nachteilig bei der AEL ist die korrosive Eigenschaft des Elektrolyten, wodurch ein hoher Wartungsaufwand erforderlich ist. Außerdem ist die Stromdichte im Vergleich zur PEM-Elektrolyse gering. Jedoch wurden die Stromdichten in den letzten Jahren erhöht, wodurch die Investitionskosten sinken. Weiter konnten die Gestehungskosten durch die Weiterentwicklung von Materialien für die Elektroden und Kammern gesenkt werden. [39] Als mittlere Investitionskosten für die AEL können aktuell 900 €/kW (el) angesetzt werden [14]. Im Rahmen eines Forschungsprojekts „STORE&GO“ wurde das Kostensenkungspotenzial berechnet, welches auf

Erfahrungskurven und Skaleneffekten basiert. Die Berechnungen für das Jahr 2050 ergaben Investitionskosten in Höhe von 440 €/kW (el). [40].

Alkalische Elektrolyse

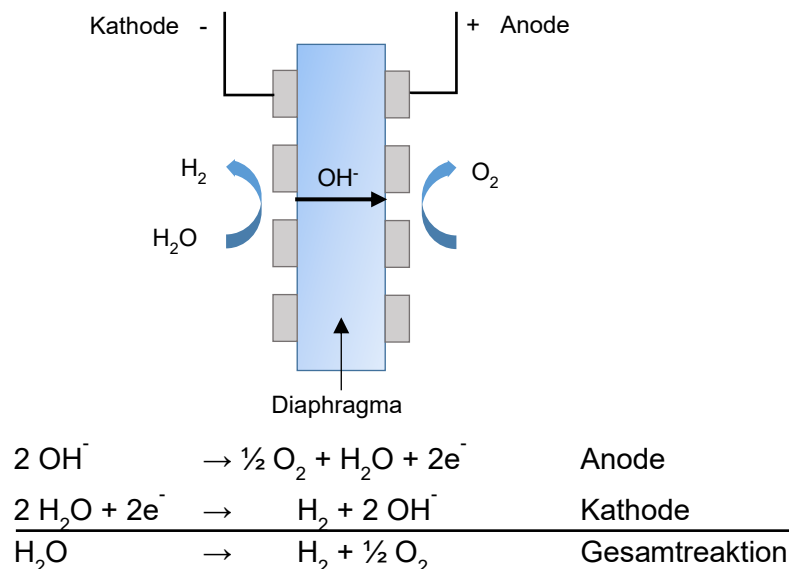


Abbildung 2-10 Funktionsprinzip der alkalischen Elektrolyse modifiziert nach [33]

Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse (PEM-Elektrolyse)

Die Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse ist im Vergleich zur AEL eine relative neue Technologie. Aktuell sind kommerziell kleine Systeme verfügbar und werden hauptsächlich für Nischenanwendungen eingesetzt (TRL 9). [41] Bei der PEM-Elektrolyse wird kein flüssiger Elektrolyt eingesetzt, stattdessen trennt eine protonendurchlässige Polymerelektrolytmembran (meist Nafion, d < 0,2 mm) die Elektroden [31]. Durch Aufbringen von Edelmetallen wie Platin, Ruthenium und Iridium auf die Elektroden, wird die Reaktion der Wasserspaltung katalytisch unterstützt. Das Wasser wird auf der Anodenseite zugeführt und zerfällt in H⁺-Ionen, Elektronen und Sauerstoff. Die H⁺-Ionen wandern durch die protonendurchlässige Polymerelektrolytmembran und reagieren an der Kathode zu Wasserstoff (siehe Abbildung 2-1).

Im Vergleich zur AEL können bei der PEM-Elektrolyse ohne zusätzliche Reinigungsschritte höhere Reinheiten des Wasserstoffs von mindestens 99,99 Vol.-% erzielt werden, was die nachfolgende Aufbereitung vereinfacht [41]. Mit der nachfolgenden Aufreinigung können je nach Anforderung Reinheiten von 99,999 Vol.-% und 99,9995 Vol.-% erzielt werden. [32] Die erwartete Lebensdauer von PEM-System ist (bisher) geringer als die der AEL. Die meisten Systeme werden bei erhöhtem Druck von 30 bis 60 bar betrieben und die Betriebstemperaturen liegen zwischen 50 und 100 °C. Die PEM-Elektrolyse ermöglicht einen hohen Teillastbereich, wodurch schnell auf Leistungsschwankungen von regenerativen Energiequellen reagiert werden kann und das System an Flexibilität gewinnt. [33] Der Wirkungsgrad des Gesamtsystems bewegt sich typischerweise zwischen 60 und 70 % (bezogen auf den Brennwert). Größen von einzelnen Stacks betragen aktuell bis ca. 3 MW. [41] Größen für das Gesamtsystem liegen deutlich höher: Im Rahmen des vom BMWi geförderten Reallabors „GreenHydroChem“ wird

beispielsweise ein 50 MW-Elektrolyseur zur Wasserstoffproduktion eingesetzt mit dem Gesamtbauziel einer 100 MW Anlage [42].

Durch hohe Kosten der Membran und des edelmetallbasierten Katalysators entsteht ein hoher Investitionsaufwand. Die spezifischen Investitionen werden verglichen zur AEL höher angesetzt. Für einen aussagekräftigen Vergleich müssen jedoch Faktoren wie die verfügbare Systemgröße, Drucklevel und Technologiereifegrad berücksichtigt werden. [41] Nach aktuellem Stand kann von ca. 1.500 €/kW (el) ausgegangen werden, jedoch hat die PEM-Elektrolyse ein hohes Kostensenkungspotenzial. [14] Dieses ist auf eine Kombination aus Skaleneffekten, Verbesserung des Materials und Prozessentwicklung zurückzuführen. Die Investitionskosten für das Jahr 2050 werden auf ca. 290 €₂₀₁₇/kW (el) geschätzt [40].

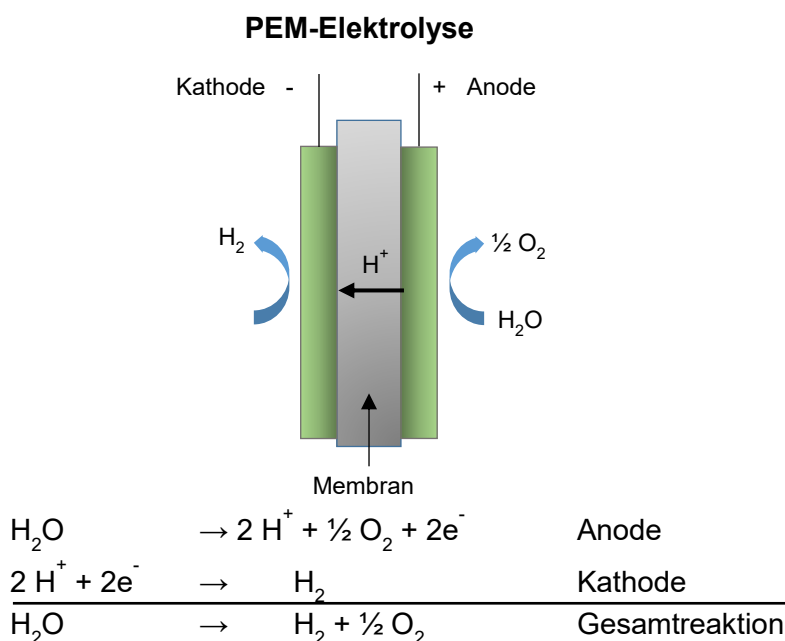


Abbildung 2-11 Funktionsprinzip der PEM-Elektrolyse modifiziert nach [33]

Hochtemperatur-Elektrolyse (HT-Elektrolyse)

Die Hochtemperatur-Elektrolyse (HT-Elektrolyse) mit einem Feststoffoxid als Elektrolyt (engl. Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC) wurde in den Jahren 1975-1987 in Deutschland entwickelt und durch das BMBF im Projekt HOT ELLY unterstützt [43]. Durch die erzielten Fortschritte der Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) ist das Interesse an der HT-Elektrolyse in den Vordergrund gerückt.

Als Elektrolyt fungiert Zirkoniumoxid (ZrO_2) dotiert mit Yttriumoxid (Y_2O_3), welches für Sauerstoffionen leitend ist. Anstatt Wasser wird Wasserdampf gespalten, welcher durch externe Wärmequellen erzeugt wird. Die Betriebstemperaturen der HT-Elektrolyse liegen im Bereich zwischen 700 und 1000 °C. [33] Ein Vorteil der HT-Elektrolyse ist, dass auf Grund der hohen Temperaturen hohe elektrische Wirkungsgrade erzielt werden können. Der Gesamtenergiebedarf ΔH_R erhöht sich mit steigender Temperatur nur wenig, während der Gesamtelektrolysebedarf deutlich sinkt. Ein zunehmender Anteil des Energiebedarfs wird daher durch Wärme gedeckt (siehe Abbildung 2-12). [34]

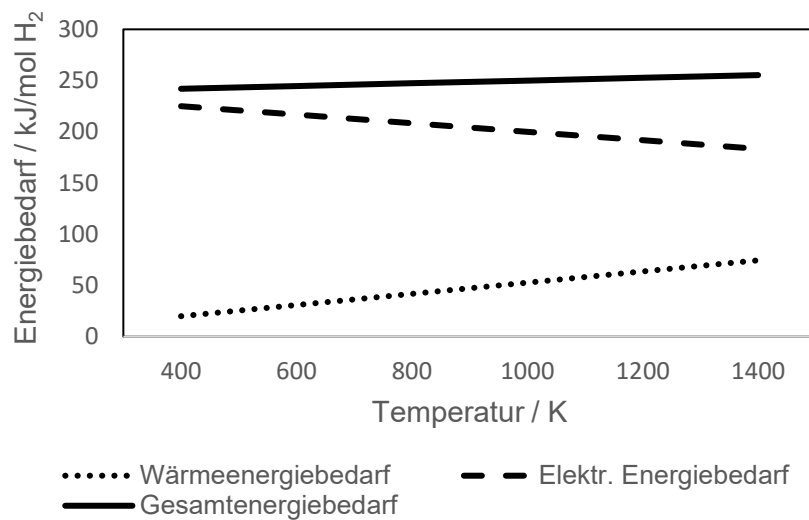


Abbildung 2-12 Energiebedarf der HT-Elektrolyse modifiziert nach [44]

Durch den energetischen Vorteil bei hohen Temperaturen ist der Einsatz der HT-Elektrolyse insbesondere für die Kopplung mit Prozessen interessant, bei denen Abwärme auf hohem Temperaturniveau anfällt. Große Herausforderungen der HT-Elektrolyse sind der schnelle Materialabbau der Elektroden und die kurze Lebensdauer bei Laständerungen. Laständerungen führen zu Änderungen in der Zelltemperatur und verursachen Mikrorisse in der Zellmembran. [34] Somit ist die Kopplung mit intermittierenden erneuerbaren Energiequellen eine Herausforderung.

Jedoch hat die Weiterentwicklung der HT-Elektrolyse in den letzten Jahren stark zugenommen, was sich in aktuellen Projekten widerspiegelt. Beispielsweise konnte der Betrieb eines 7,5 kW mit Solarstrom betriebenen HT-Elektrolyseurs (HTE) unter der Administration von ELFER im Rahmen eines Forschungsprojekts erfolgreich realisiert werden (Förderkennzeichen: BWP 16001). [45] Den weltweit leistungsstärksten HTE lieferte die Firma Sunfire im Rahmen des GrInHy2.0 Projekts an die Salzgitter Flachstahl GmbH aus. Der Elektrolyseur hat eine Nennleistung von 720 kW (el) und soll bis Ende 2022 mindestens 13.000 Stunden in Betrieb genommen werden. [46] Mittlere Kosten der HT-Elektrolyse werden auf ca. 2.300 €/kW (el) geschätzt [14]. Unter Berücksichtigung des Entwicklungsfortschritts wird angenommen, dass Kosten von HTE-Systemen im Jahr 2050 auf 530 €₂₀₁₇/kW (el) sinken können [40]. Weiteren Berechnungen zufolge werden installierte Kosten in Höhe von 395 €/kW prognostiziert [47].

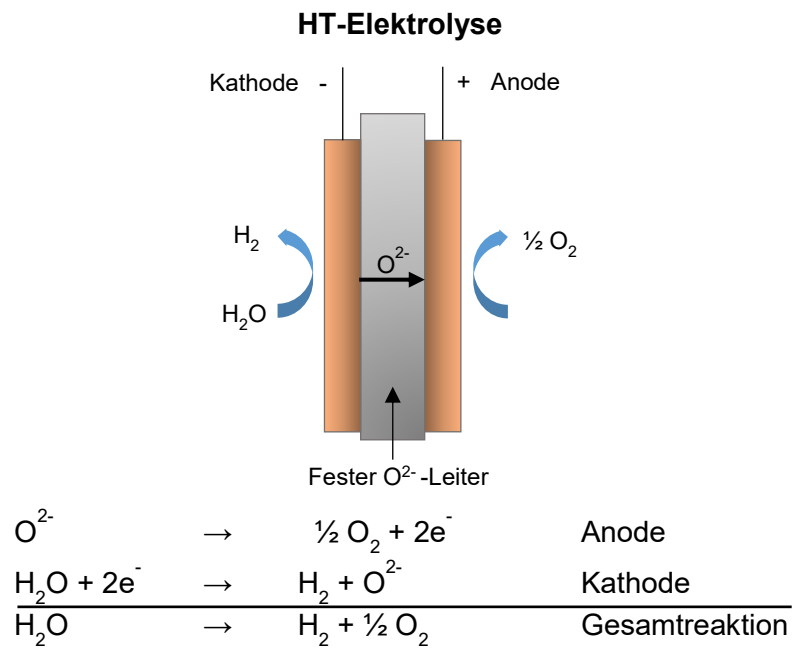


Abbildung 2-13 Funktionsprinzip der Hochtemperatur-Elektrolyse modifiziert nach [33]

2.2 Alternative Verfahren zur Wasserstofferzeugung

In diesem Kapitel werden verschiedene H_2 -Herstellungsverfahren vorgestellt, die Gegenstand aktueller Forschung sind. Die Verfahren haben einen sehr unterschiedlichen Entwicklungsstand und variieren in ihren Energiequellen. Die nachfolgende Einteilung der Verfahren erfolgt nach dem verwendeten Einsatzstoff: Erdgas (Kapitel 2.2.1), Biomasse (Kapitel 2.2.2) und Wasser (Kapitel 2.2.3).

2.2.1 Wasserstofferzeugung aus Erdgas mit Kohlenstoffabtrennung und -speicherung

Ein Ansatz zur Herstellung von Wasserstoff mit im Vergleich zu konventionellen Verfahren niedrigeren THG-Emissionen ist die Nutzung von Erdgas mit integrierter Kohlenstoffabtrennung. In diesem Kapitel werden die Verfahren Dampfreformierung von Erdgas mit CCS (Carbon Capture and Storage/ CO_2 -Abtrennung und Speicherung) und die Erdgaspyrolyse vorgestellt.

Dampfreformierung mit CCS

Wie in Kapitel 2.1.1 bereits dargestellt, ist die Dampfreformierung ein mehrstufiger Prozess, bei welchem Erdgas zunächst einer Eduktaufbereitung zugeführt wird, bevor es im Reformers umgesetzt wird. Die Endothermie der ablaufenden Reaktionen und das hohe Temperaturniveau erfordern eine aktive Beheizung des Reformers, die in der Regel durch Verbrennung von Erdgas und Restgasen der Wasserstoffaufbereitung erfolgt. Das Produktgas des Reformers enthält neben Wasserstoff Methan und CO_2 . Bedingt durch das thermodynamische Gleichgewicht enthält das Produktgas auch Kohlenstoffmonoxid, das bis zu einem Restgehalt von 3 - 4 Vol.-% in einem nachgeschalteten Shift-Reaktor mit Wasserdampf zu CO_2 und Wasserstoff umgesetzt wird. Um aus diesem Gasgemisch reinen Wasserstoff zu gewinnen, ist eine zusätzliche Produktaufbereitung erforderlich, die in der Regel durch Druckwechseladsorption erfolgt (siehe Abbildung 2-14).

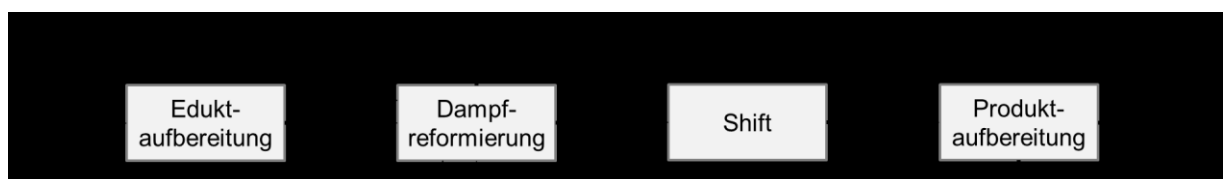


Abbildung 2-14: schematische Darstellung des Prozesses „Dampfreformierung“

Um die CO_2 -Emissionen des Prozesses zu reduzieren, kann das CO_2 prinzipiell an verschiedenen Stellen aus dem Prozess abgetrennt werden: Im **Reformatgas** nach dem Shift-Reaktor (Abbildung 2-15, Punkt 1), im **Nebenproduktstrom** nach der Produktaufbereitung (Abbildung 2-15, Punkt 2) und im **Abgasstrom** des Reformers (Abbildung 2-15, Punkt 3). Nach dem Shift-Reaktor (Punkt 1) weist das Reformatgas den höchsten CO_2 -Partialdruck im Prozess auf, so dass die Abtrennung an dieser Stelle technisch vorteilhaft ist. Möglich sind z.B. Aminwäschen oder auch physikalische Wäschen. Nachteilig ist jedoch, dass die CO_2 -Emissionen aus der Verbrennung (Punkt 3) nicht erfasst werden. Durch die veränderte Produktzusammensetzung wird außerdem die Produktaufbereitung beeinflusst, sodass ggf. eine Anpassung der Apparate oder Prozessabläufe erforderlich ist.

Die zweite Möglichkeit besteht im Nebenproduktstrom, der in der Aufbereitung abgetrennt wird (Punkt 2). Dort ist die CO_2 -Konzentration am höchsten, der Druck jedoch niedriger als im Reformatgas (Punkt 1). Wie bei der CO_2 -Abtrennung im Reformatgas wird das CO_2 der Reformierbeheizung nicht erfasst, sodass keine vollständige CO_2 -Minderung möglich ist. Diese ist nur im Abgasstrom der Reformierbeheizung (Punkt 3) möglich. Bedingt durch die Verdünnung des Abgases durch den Stickstoff der Verbrennungsluft und vorliegenden Restsauerstoff sind dort die Anforderungen der CO_2 -Abtrennung jedoch höher. Möglich ist die Verwendung von Aminwäschen.

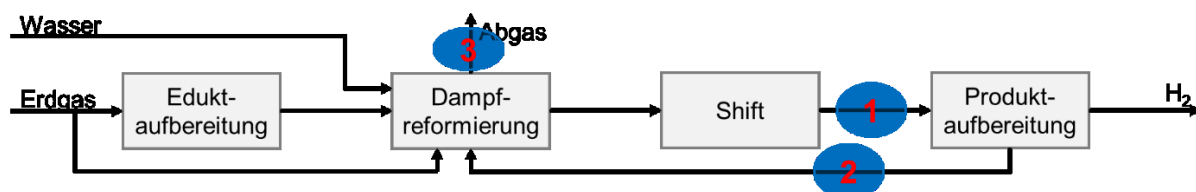


Abbildung 2-15: Möglichkeiten zur CO_2 -Abtrennung bei der Dampfreformierung (DBI)

Um die Nachteile der CO_2 -Abtrennung aus dem Abgasstrom zu vermeiden, kann die CO_2 -Abtrennung auch im Reformat oder Nebenproduktstrom durchgeführt werden, während die Reformierbeheizung mit Wasserstoff erfolgt. Dazu wird ein Teilstrom des erzeugten Wasserstoffs zurückgeführt und verbrannt, sodass der Wasserstofftertrag sinkt bzw. mehr Erdgas reformiert werden muss. Die erreichbaren CO_2 -Abscheidegrade sind trotzdem niedriger als bei der CO_2 -Abtrennung im Abgasstrom, da mit den Nebenprodukten auch nicht umgesetztes Methan ausgetragen und in der Brennkammer verbrannt wird.

Die unterschiedlichen technischen Anforderungen spiegeln sich sowohl in den erreichbaren Abscheidegraden bzw. spezifischen CO_2 -Emissionen als auch in den spezifischen Wasserstoffkosten wider. Nachfolgende Diagramme zeigen die spezifischen Treibhausgasemissionen (Abbildung 2-16) und Wasserstoffkosten (Abbildung 2-17) in Abhängigkeit der verschiedenen Abtrennungsmöglichkeiten, wie sie in Abbildung 2-15 eingezeichnet sind. Dabei ist zu beachten, dass die Angaben auf mehreren Studien basieren, die teils von abweichenden Standorten, Randbedingungen und Schnittstellen/Systemgrenzen ausgehen, wodurch Abweichungen entstehen können. Es wird ersichtlich, dass die CO_2 -Abtrennung im Abgas mit den niedrigsten Emissionen aber auch den höchsten Kosten verbunden ist. Die Abtrennung im Reformat oder Restgas/Nebenproduktstrom erreicht geringere Abscheidegrade, ist aber kostengünstiger.

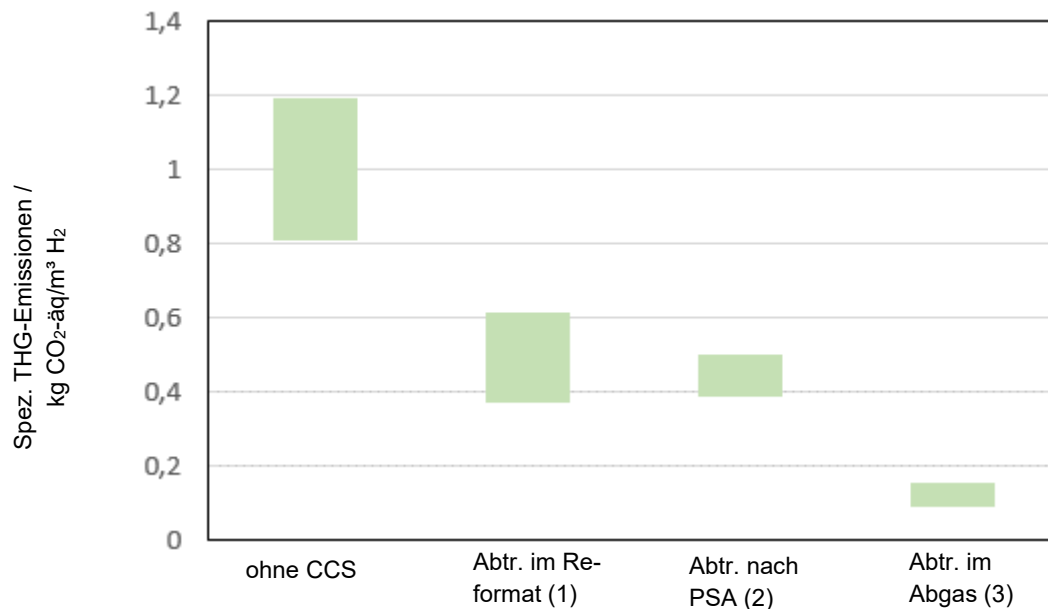


Abbildung 2-16: Spezifische Treibhausgasemissionen (CO₂-äquivalent) der Wasserstoffherzeugung durch Dampfreformierung mit CCS in Abhängigkeit des technischen Ansatzes (DBI nach [48–57])

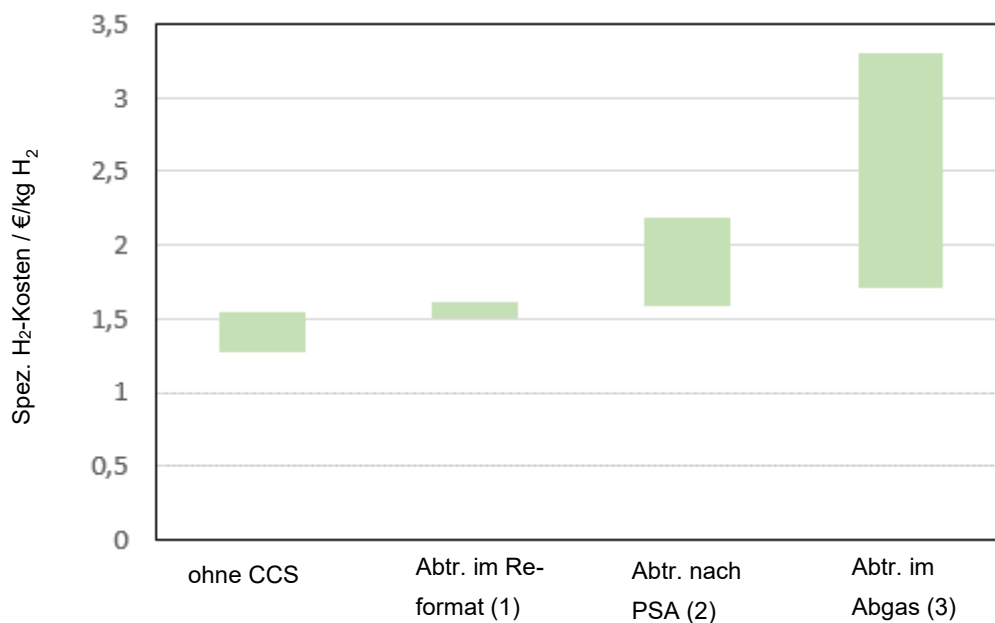


Abbildung 2-17: Spezifische Kosten der Wasserstoffherzeugung durch Dampfreformierung mit CCS in Abhängigkeit des technischen Ansatzes (DBI nach [48–57])

Zur technischen Umsetzung der Dampfreformierung mit CCS wurden bereits verschiedene Projekte realisiert bzw. geplant. Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über ausgewählte Standorte. Aus den Beispielen der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Dampfreformierung mit CCS ein im Betriebsumfeld erprobtes Verfahren ist und daher den Technologiereifegrad TRL 9 aufweist.

Tabelle 2-1: Beispielprojekte Dampfreformierung mit CCS. Im Projekt „H2morrow“ Verwendung eines ATR (siehe Kapitel 2.1.1) anstatt einer Dampfreformierung

Bezeichnung	Port Arthur [58, 59]	H2morrow [7]	QUEST [60, 61]	Port Jerome [54]	Tomakomai [55, 62]	Leeds [55]
Betreiber / Realisiert von	Air Products	OGE, equinor	SHELL	Air Liquide	Japan CCS Co. Ltd.	
Ort	USA	NRW, Deutschland	Kanada	Frankreich	Japan	Großbritannien
Kapazität (m³/h H ₂)	240.000	300.000	400.000	47.000		305.000
Ort der CO ₂ -Abtrennung	Reformat	Reformat	Reformat	Restgas / Nebenprodukte	Restgas / Nebenprodukte	Abgas
CO ₂ -Abtrennverfahren	PSA	PSA + Aminwäsche	Aminwäsche	kryogen + Membran	Aminwäsche	Aminwäsche
CO ₂ -Nutzung	enhanced oil recovery	CCS	CCS	Lebensmittelin-dustrie	CCS	CCS
Nutzung seit	2013	Mögliche Inbetriebnahme: 2030	2015	2014	2016	k.A.

Für die Speicherung des anfallenden CO₂ kommen verschiedene Umgebungen, wie Aquifer (Kalkstein, Sandstein), Salzkavernen und erschöpfte Erdgas- und Erdölfelder in Frage. Das Verpressen von CO₂ in Erdölfeldern wird bereits seit vielen Jahren praktiziert, um bei der Erdölförderung eine erhöhte Ausbeute zu erzielen. Aktuell wird die Speicherung von CO₂ im Rahmen verschiedener Projekte bereits durchgeführt/vorbereitet (Northern Lights: CO₂-Speicher vor norwegischer Küste [63], Acron: CO₂-Speicher vor schottischer Küste [64], Porthos/H-Vision: CO₂-Speicher in leerem Gasfeld vor Rotterdam [65]).

Erdgaspyrolyse

Die Erdgaspyrolyse umfasst die Spaltung von Erdgas unter Sauerstoffabschluss bei hohen Temperaturen. Es entsteht Wasserstoff und fester Kohlenstoff in Form von Ruß nach Gleichung (2.12). Des Weiteren entstehen bei der Erdgaspyrolyse durch Nebenreaktionen gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe und (poly-)cyclische Aromaten [66]. Um den Wasserstoff beispielsweise in der chemischen Industrie einzusetzen, müssen die unerwünschten Nebenprodukte in einem weiteren Schritt entfernt werden (siehe Abbildung 2-18).

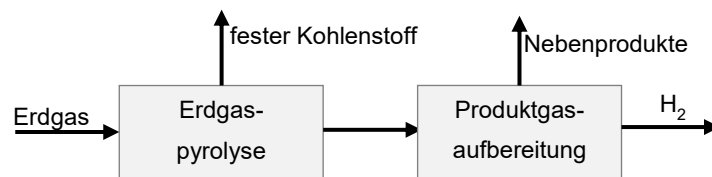


Abbildung 2-18 Schematische Darstellung der Erdgaspyrolyse

Die Erdgaspyrolyse zur Rußproduktion (Thermalruß) ist ein ca. 100 Jahre bestehender Prozess, der mittlerweile weitgehend durch die Produktion von Ruß nach dem Furnace-Verfahren abgelöst wurde. Durch das zunehmende Augenmerk auf Wasserstoff hat die Erdgaspyrolyse wieder an Bedeutung gewonnen und bietet ein potentiell CO₂-armes Verfahren zur großtechnischen H₂-Produktion [5]. Ein Vorteil der Erdgaspyrolyse ergibt sich aus dem entstehenden festen Kohlenstoff. Dieser kann nach Abtrennung deutlich leichter langfristig gespeichert werden, als das gasförmige CO₂. Gleichzeitig ist der feste Kohlenstoff auch die größte Herausforderung bei großtechnischer Umsetzung, da die festen Ablagerungen meist an den heißen Stellen im Reaktor, z.B. der beheizten Reaktorwand auftreten und der Prozess dadurch schwierig kontinuierlich zu betreiben ist.

Bei der Erdgaspyrolyse kann zwischen thermischer Spaltung, Plasma-Spaltung und katalytischer Spaltung unterschieden werden (siehe Abbildung 2-19). Bei der thermischen Spaltung wird die Prozesswärme konvektiv oder diffusiv eingebracht, bei Temperaturen über 1000 °C. Durch die Kohlenstoffbildung werden die wärmeübertragenden Flächen des Reaktors schnell zugesetzt und es besteht die Gefahr der Verblockung des Reaktors. Bei der Plasma-Spaltung wird die Prozesswärme genutzt, welche durch lokal konzentrierte Temperaturspitzen in der Plasmafackel entsteht. Der Prozess der Plasma-Spaltung ist schwer regelbar und hat einen hohen Stromverbrauch. Durch die Verwendung eines Katalysators wird bei der katalytischen Spaltung eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen unter 1000 °C erzielt. Der Katalysator erfährt jedoch eine schnelle Desaktivierung durch Ruß. Im Folgenden werden einige ausgewählte Pyrolyseverfahren vorgestellt. Die vorgestellten Verfahren zur Erdgaspyrolyse werden auch von Schneider et al. diskutiert [67].

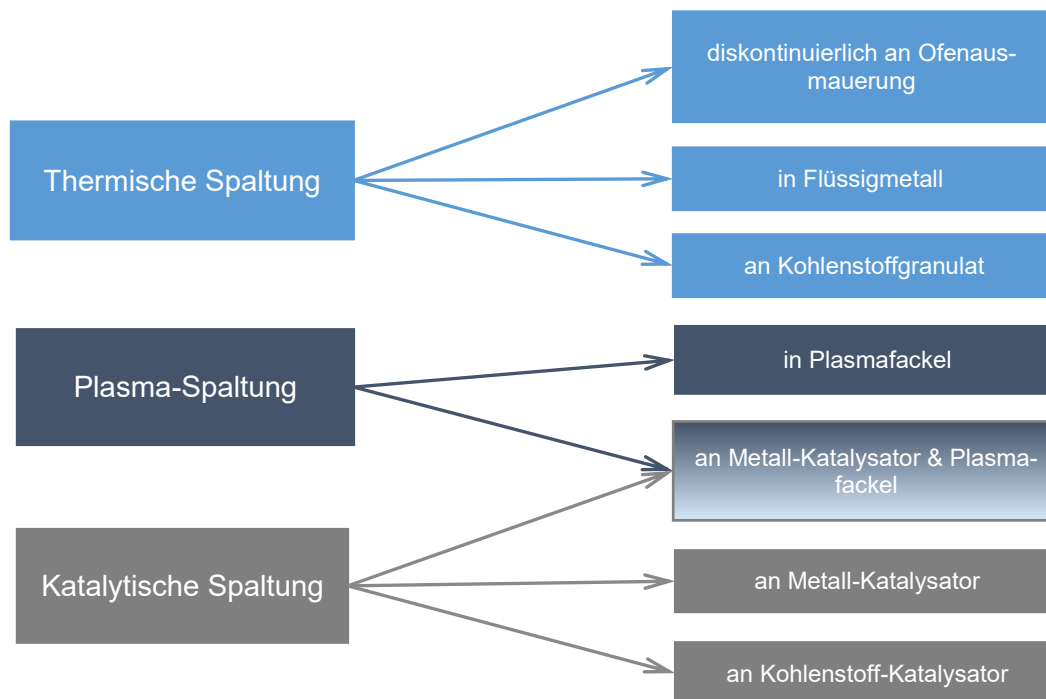


Abbildung 2-19 Kategorisierung von Erdgaspyrolyse-Verfahren

Thermische Spaltung an Kohlenstoffgranulat im Wanderbett

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Projekts „Feste und fluide Produkte aus Gas - FfPaG“ hat ein Konsortium um BASF SE ein Gesamtkonzept zur thermischen Spaltung an Kohlenstoffgranulat entwickelt. Hierbei werden Kohlenstoffpartikel im Kreislauf geführt. Diese übertragen dabei Wärme auf das im Gegenstrom zugeführte Edukt Methan. In der Reaktionszone reagiert Methan zu Wasserstoff und festem Kohlenstoff, der sich auf dem im Kreislauf geführten Kohlenstoffpartikeln ablagert. Der direkt elektrisch beheizte Wanderbettreaktor wird als vielversprechend angesehen und im Labormaßstab betrieben. Als nächste Herausforderung steht die Umsetzung des Verfahrens im Pilotmaßstab an. Um ausreichende Betriebsstabilität zu gewährleisten, ist weitere Forschung und Entwicklung des Reaktorkonzepts erforderlich. [68]

Parameter

- Temperatur: 1000 - 1400 °C
- Durchsatz: 10 m³/h (NTP)
- TRL: 4 (Labormaßstab)

Thermische Spaltung: Flüssigmetall-Blasensäule

Am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) wird eine Flüssigmetall-Blasensäule zur thermischen Spaltung von Methan untersucht. Mittlerweile wird das Verfahren in Kooperation mit Wintershall Dea weiterentwickelt [69]. Die Blasensäule ist mit flüssigem Zinn gefüllt und Methan steigt in Form von Blasen im Metall auf. Kohlenstoff bildet sich als dünne Schicht am

Rand der Blasen, zerfällt und wird nach oben getragen. Das Kohlenstoffpulver lagert sich oberhalb der Flüssigkeit ab und kann dann abgetrennt werden. Der große Vorteil an diesem Reaktorkonzept ist, dass durch den geringen Kontakt zwischen Methan und beheizter Reaktorwand kaum Ablagerungen an der Reaktorwand entstehen. Somit tritt das Problem der Verblockung nicht auf. Die Herausforderung besteht im Handling des Flüssigmetalls und der Reinheit des Kohlenstoffpulvers. [70]

Parameter [71]

- Temperatur: 750 - 1175 °C
- Durchsatz Methan: < 0,012 m³/h (NTP)
- Methanumsatz: < 80 %
- Reaktorvolumen 1,6 l
- TRL: 3 (Labormaßstab, diskontinuierlich)

Plasma-Spaltung

Kvaerner Carbon Black & Hydrogen und Olive-Creek-Anlage

Die norwegische Firma Kvaerner entwickelte das gleichnamige Verfahren, in dem Methan (oder andere Kohlenwasserstoffe) in einer Plasmafackel in festen Kohlenstoff und Wasserstoff gespalten wird. Der Versuchsbetrieb einer Pilotanlage in Schweden (ScanArc HOFORS Gelände) verlief erfolgreich. Mit dem Bau der Karbomont-Anlage entwickelte sich ein Folgeprojekt (TRL 8). Probleme wie z.B. eine mangelhafte Rußqualität führten 2003 zum Ende des Projekts und zum Abriss der Anlage. [72]

Ähnlich dem Kvaerner Verfahren entwickelte Monolith Materials ebenfalls ein Verfahren zur Erzeugung von Industrieruß. Im Jahr 2016 begann der Bau der Olive-Creek-Anlage. Die Industrieanlage erreicht das TRL-Level 8 und die Inbetriebnahme ist für das Jahr 2020 geplant [67].

Atlantic Hydrogen, Carbonsaver

Ein weiteres Verfahren zur Plasma-Spaltung entwickelte die kanadische Firma Atlantic Hydrogen. Der Grundgedanke war es, Erdgas mit dem produzierten Wasserstoff anzureichern und anschließend im Erdgasnetz zu verteilen. Ein Prototyp wurde erbaut und im industriellen Umfeld eingesetzt. Die Technologie wurde jedoch nicht weiterverfolgt, da das Unternehmen während des Baus einer größeren Pilotanlage im Jahr 2015 Insolvenz anmelden musste [67].

Parameter [67, 73, 74]

- Temperatur: 800 °C
- Durchsatz Erdgas: 50 m³/h (NTP)
- Methanumsatz: 35 %
- Plasmaleistung (el.): 5 kW
- TRL 5

Graforce

Auch das deutsche Unternehmen Graforce hat ein System zur Erdgaspyrolyse entwickelt, das auf einem nicht-thermischen Plasma basiert und u.a. für die H₂-Versorgung von Blockheizkraftwerken zur emissionsfreien Stromversorgung konzipiert ist. Mit Wasserstofferzeugungskapazitäten von 115 – 6.500 m³/h kann der klein- bis mittelskalige Bereich abgedeckt werden, wobei Modulkapazitäten bis 580 m³/h üblich sind. Für die Erzeugung von 115 m³/h Wasserstoff werden nach Herstellerangaben 60 m³/h (i.N.) Methan und 138 kWh Strom benötigt. Als Nebenprodukt entstehen 30 kg Kohlenstoff. [75]

Katalytische Spaltung: Laboranlagen von Hazer Group

Das Australische Startup- Hazer Group Ltd. entwickelte ein Wirbelschichtverfahren zur katalytischen Spaltung von Methan an Eisenerz-Partikeln. Der an der Oberfläche des Katalysators gebildete Kohlenstoff diffundiert in die Eisenerz-Partikel, diese brechen auf und die entstehenden Bruchstellen sind wiederum katalytisch aktiv. Das Verfahren wurde bereits im Labormaßstab umgesetzt und bis zum Jahr 2021 ist der Bau einer Pilotanlage geplant [67].

Parameter [67]

- Temperatur: 850 °C
- Durchsatz Methan: 0,01 l/min (NTP)
- Methanumsatz: 92 %
- Katalysator: Fe₂O₃/Fe₃O₄
- TRL: 3 (Labormaßstab, diskontinuierlich)

2.2.2 Wasserstofferzeugung aus Biomasse

Vergasung von Biomasse

Bei der Biomassevergasung wird Biomasse (Holz, Stroh o.ä.) unter erhöhter Temperatur mit einem Vergasungsmittel, z.B. Sauerstoff oder Wasserdampf, umgesetzt. Dabei entsteht ein Vergasungsgas, das im Wesentlichen aus CO₂, Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff, Wasserdampf und Methan besteht. Mit einem anschließenden Prozessschritt kann mittels Wassergas-Shift-Reaktion die Wasserstoffausbeute erhöht werden. Der Wasserstoff ist außerdem vom Restgas abzutrennen. (siehe Abbildung 2-20)

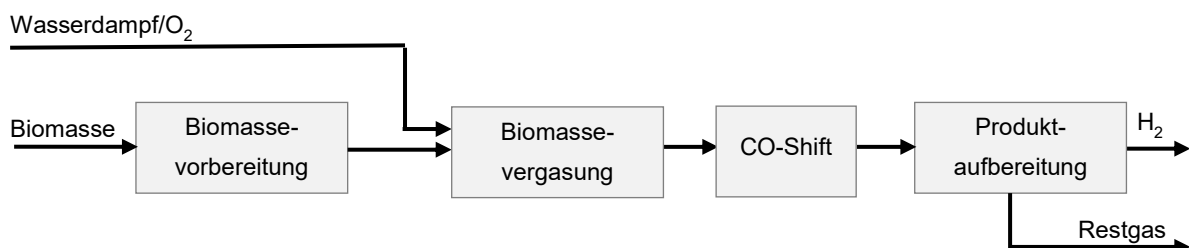


Abbildung 2-20 Darstellung des Prozesses der Biomassevergasung

Technisch ist die Biomassevergasung mit der Kohlevergasung verwandt (siehe Kapitel 2.1.1), je nach Anlagengröße und Biomasseeigenschaften können die vorgestellten Vergasertypen Anwendung finden. Die Anlagengröße unterliegt jedoch bedingt durch die Verfügbarkeit der Biomasse bzw. den Transportaufwand Limitierungen. Abweichende Eigenschaften der Biomasse stellen im Vergleich zur Kohlevergasung zudem mitunter andere Anforderungen an die technische Umsetzung. Insbesondere bei halmgutartiger Biomasse (Stroh) kann der hohe Gehalt an Alkalien die Ascheeigenschaften negativ beeinflussen (Erweichungstemperatur). Durch Verdampfen können zusätzlich Ablagerungen an nachfolgenden kälteren Anlagenteilen entstehen [76]. Ein im Vergleich zu Kohle höherer Chlorgehalt führt ggf. zu vermehrter Chlorwasserstoff-Bildung und somit zu Korrosion in nachgeschalteten Anlagenteilen wie Rekuperatoren [76]. Bedingt durch den höheren Sauerstoffgehalt der Biomasse liegen im Produktgas ggf. auch höhere Gehalte an Kohlenoxiden vor.

Typische Anwendungen der Biomassevergasung liegen derzeit im Bereich der Verstromung (TRL 9), wobei häufig Festbettvergaser oder Wirbelschichtvergaser eingesetzt werden (vgl. Tabelle 2-2). Darüber hinaus sind Anwendungen zur Erzeugung von synthetischem Erdgas und flüssigen Kraftstoffen bekannt, für letztere wurden auch zweistufige Prozessaufbauten aus Pyrolyse und Flugstromvergaser erprobt (vgl. Pyrolyse von Biomasse). Die Erzeugung von Wasserstoff stand bisher nicht im Fokus der technischen Anwendung, Konzepte und einzelne kleinskalige Versuchsanlagen sind aber bekannt (TRL 4 - 5).

Zur technischen Umsetzung der Wasserstoffherzeugung ist eine weitere Aufbereitung des Vergasungsgases nötig, da dieses in Abhängigkeit des gewählten Vergasungsverfahrens und des eingesetzten Brennstoffs neben Wasserstoff in variierenden Anteilen weitere Permanentgase, wie CO_2 , Kohlenstoffmonoxid, Methan und Stickstoff, Wasserdampf, Teere, Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff), Stickstoffverbindungen (Ammoniak), Halogene und Alkalien enthält. [77] Nach der Entstaubung der Gase, z.B. durch Zyklone oder Filter ist die Abtrennung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Halogenverbindungen erforderlich, beispielsweise in Wäschern oder auch adsorptiv. Bei den Teeren besteht grundsätzlich die Möglichkeit der Abtrennung (Kondensation/Adsorption) oder der Umsetzung durch thermische oder chemische Prozesse. Durch die Umsetzung der Teere können sowohl Abfälle vermieden werden als auch höhere Wasserstoffausbeuten erreicht werden, da die Teere und teilweise auch enthaltene Methan in Synthesegas überführt werden. Das im Vergasungsgas enthaltene Kohlenstoffmonoxid kann in der Wassergas-Shiftreaktion mit Wasserdampf zu CO_2 und Wasserstoff umgesetzt werden, sodass die H_2 -Ausbeute zunimmt. Die verbleibenden Gasbestandteile sind abschließend abzutrennen, z.B. durch Druckwechseladsorption.

Tabelle 2-2: Verfahren zur Biomassevergasung und realisierte Anlagengröße (Auswahl) nach [77–85]

Verfahren	eingesetzte Biomasse	Vergasertyp	Betriebsführung	Vergasungsmittel	thermische Leistung (Biomasseinput) in MW realisiert	thermische Leistung in MW geplant	Verwendung des Synthesegases
CarboV	Holz	Pyrolyse + Flugstrom	autotherm	Luft/Sauerstoff	1	640	BtL (Methanol, Kraftstoff)
AER	Holz, Stroh	Wirbelschicht	allotherm	Wasserdampf	0,1	5-50	SNG
bioliq	Holz, Stroh	Pyrolyse + Flugstrom	autotherm	Sauerstoff	5	500	Methanol/Kraftstoffe
Chrisgas	Holz	Wirbelschicht (zirkulierend)	autotherm	Dampf+ Sauerstoff	18		H2-reiches Synthesegas
FICFB, z.B. Güssing	Holz, Stroh	Wirbelschicht (zirkulierend)	allotherm	Wasserdampf	8		Verstromung
heatpipe-refrormer	Holz	Wirbelschicht	allotherm	Wasserdampf	0,5	5	
Millena	Holz	Wirbelschicht	allotherm	Wasserdampf	0,8	50	Verstromung
Renugas	Holz	Wirbelschicht	autotherm	Wasserdampf + Luft/Sauerstoff	19,5		Verstromung
Silvagas	Holz	Wirbelschicht	allotherm	Wasserdampf	25		
TU Wien / Oberwart	Holz	Wirbelschicht	allotherm	Wasserdampf			H2 für Brennstoffzellen (Pilotanlage an technischem Vergaser, Pel=2,5kW)
Pyroforce	Holz	Festbett	autotherm	Luft	0,58		Verstromung
Volund	Holz	Festbett	autotherm	Wasserdampf + Luft	4		Verstromung

Pyrolyse von Biomasse

Bei der Pyrolyse werden die organischen Bestandteile der Biomasse unter Ausschluss von Luft bzw. Sauerstoff thermisch zersetzt. Dabei entstehen hauptsächlich feste und flüssige aber auch gasförmige Produkte, deren Verteilung und Zusammensetzung von der eingesetzten Biomasse und von den Prozessparametern abhängt. Wichtige Einflussgrößen sind die Prozesstemperatur, die Verweilzeit und die Aufheizgeschwindigkeit. In Kombination mit anderen Verfahren, z.B. mit der Vergasung oder der Reformierung, bietet die Pyrolyse eine geeignete Vorstufe zur Wasserstoffherstellung (siehe Abbildung 2-21).

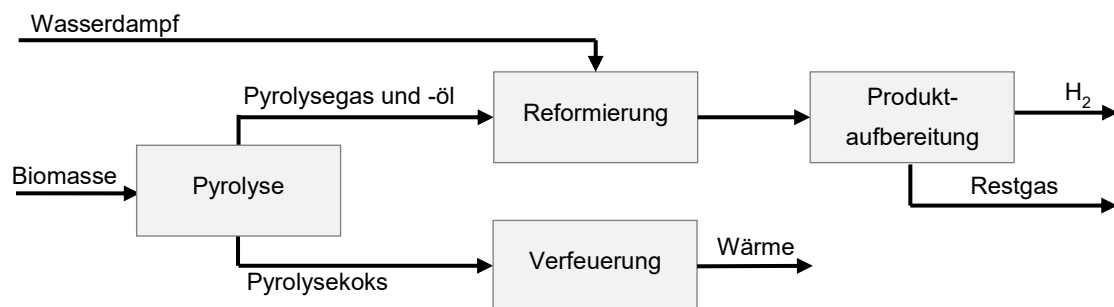


Abbildung 2-21 Pyrolyse von Biomasse beispielhaft in Kombination mit einer Reformierung

Hohe Verweilzeiten und niedrige Aufheizraten (langsame Pyrolyse) bei Temperaturen bis 500 °C führen zu hohen Anteilen an festen Produkten und Teeren [86], beispielsweise bei der Verkohlung zur Herstellung von Holzkohle.

Zur Erzeugung flüssiger Produkte sind hingegen kurze Verweilzeiten vorteilhaft. Bei der sogenannten Flashpyrolyse wird die Biomasse daher mit hohen Aufheizraten (>1000 K/min) auf Temperaturen von 450 °C bis 500 °C erhitzt und mit Verweilzeiten <1 s umgesetzt. [86] Um diese Bedingungen zu erreichen, werden häufig Wirbelschicht-Reaktoren verwendet, die typischerweise täglich bis zu 60 t (zirkulierende Wirbelschicht) bzw. bis zu 200 t (stationäre Wirbelschicht) Biomasse umsetzen. [86] Dabei entstehen überwiegend flüssige Produkte (Öle) und nur in geringem Umfang Wasserstoff.

Als Alternative zu Wirbelschichtreaktoren sind z.B. auch Doppelschnecken-Reaktoren bekannt, bei denen die aufbereitete Biomasse in einem Doppelschneckenmischreaktor umgesetzt wird. Zur Erwärmung und Bereitstellung der benötigten Reaktionswärme wird die Biomasse mit heißem Sand vermischt. Auch hier entstehen bis zu 70 % flüssige Produkte. [86] Bedingt durch die hohen Anteile an festen oder flüssigen Pyrolyseprodukten ist die Ausbeute an gasförmigen Produkten und insbesondere Wasserstoff gering. Um die Gasausbeute zu steigern, kann die Prozesstemperatur auf 1.000 °C bis 3.000 °C erhöht werden. [87] Zur Einhaltung der kurzen Verweilzeiten <1 s sind jedoch sehr hohe Aufheizgeschwindigkeiten notwendig.

Insgesamt ist die Pyrolyse somit angesichts der geringen Ausbeuten nur eingeschränkt zur Wasserstoffbereitstellung geeignet. Erprobt sind jedoch Kombinationen mit anderen Verfahren, z.B. der Vergasung oder der Reformierung (TRL 4-5). Als Vorstufe der Vergasung bietet die Pyrolyse die Möglichkeit, einerseits die Ausgangsstoffe der Vergasung zu homogenisieren und andererseits die Energiedichte zu erhöhen. So wird im bioliq-Prozess die Biomasse, vor

allem Stroh, in einem Doppelschneckenreaktor pyrolysiert. Der dabei entstehende staubförmige Pyrolysekoks wird mit den Kondensaten zu einer lager- und transportfähigen Suspension, genannt Biosyncrude, aufbereitet, die in einem Flugstromvergaser zu Synthesegas umgesetzt wird. [81, 88] Die im Vergleich zur eingesetzten Biomasse hohe Energiedichte des Biosyncrudes ermöglicht auch einen effizienten Transport, sodass die Synthesegaserzeugung und -nutzung in einer zentralen Großanlage ermöglicht wird.

Auch im Carbo-V-Prozess wird die Biomasse (Holz) zunächst durch Pyrolyse bei 400 °C bis 500 °C aufbereitet, bevor sie in einem Flugstromvergaser zu Synthesegas umgesetzt wird. Dieses Synthesegas besteht zu je 35 bis 40 Vol.-% aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid sowie CO₂, Stickstoff und Methan. [84, 89] Neben der geplanten und im Pilotmaßstab umgesetzten Nutzung des erzeugten Synthesegases zur Kraftstoffsynthese wurden auch Konzepte zur Wasserstofferzeugung erstellt. Darin wird das Synthesegas einem Shift-Reaktor zugeführt, in dem das enthaltene Kohlenstoffmonoxid entsprechend der Wassergas-Shiftreaktion (siehe Gl. (2.3)) mit Wasserdampf zu CO₂ und Wasserstoff umgesetzt wird. Der Wasserstoffgehalt steigt dadurch auf ca. 75 Vol.-%. [89] In einer nachgeschalteten Druckwechseladsorption kann der Wasserstoffgehalt auf 99,999 Vol.-% und damit industriellen Standard erhöht werden. Gemäß Konzept war so die Erzeugung von bis zu 3 t Wasserstoff stündlich vorgesehen, wozu 32 t/h Biomasse erforderlich sind. [89] Die geschätzten Kosten belaufen sich auf 2 bis 3 Euro/kg Wasserstoff. [89] Aufgrund der Insolvenz des Entwicklers (Choren) in 2011 erfolgte allerdings keine technische Umsetzung.

Mit dem „blauen Turm“ in Herten besteht auch eine Beispielanwendung für die Kombination der Pyrolyse mit der Reformierung. Die Biomasse, bevorzugt Grünschnitt, wird dabei bei 600 °C pyrolysiert und zu 80% in Pyrolysegas und -öl überführt. Beide Fraktionen werden gasförmig in einen Reformier geleitet, in dem sie bei 950 °C zu Synthesegas mit einem Wasserstoffanteil von ca. 50 Vol.-% umgesetzt werden. [90] Nach weiterer Aufbereitung steht Wasserstoff zur Verfügung. Der als Nebenprodukt anfallende Koks wird verbrannt und zur Wärmebereitstellung genutzt. Mit dem Abgas werden Wärmeträgerkugeln erwärmt, die durch den Reformier und den Pyrolysereaktor geleitet werden. Nach einer Pilotanlage, die bis 2006 in Herten betrieben wurde, wurde ein Nachfolgeprojekt begonnen, das 2011 wegen der Insolvenz des Hauptinvestors der Solar Millennium AG gestoppt wurde [91]. Diese Anlage war bei einer Eingangsleistung von 13 MW für die Erzeugung von Strom und 150 m³/h Wasserstoff projektiert. [90] Inzwischen wird durch die Concord Blue Engineering GmbH eine Inbetriebnahme der Anlage angestrebt, im Fokus steht allerdings nur die Stromerzeugung. [92]

Fermentation von Biomasse

Biogasreformierung

Die Verwendung von Biogas als Edukt der Dampfreformierung ermöglicht die bedarfsorientierte Herstellung von CO_2 -armem Wasserstoff. Dabei sind prinzipiell zwei mögliche Prozesspfade zu unterscheiden. So kann das Biogas einerseits zu Biomethan aufbereitet und direkt oder nach Transport über das Erdgasnetz in konventionellen Dampfreformern zu Wasserstoff umgesetzt werden. Die notwendige Aufbereitungstechnik ist durch vielfache Anwendung im Zusammenhang mit der Einspeisung von Biomethan in das Erdgasnetz verfügbar (TRL 9), die Anwendung geht allerdings mit zusätzlichem Aufwand und Kosten einher.

Alternativ kann das Biogas auch direkt als Edukt eingesetzt werden. Das zugeführte CO_2 beeinflusst allerdings den Prozess, z.B. durch veränderte Wärmekapazitätsströme, Verschiebungen des thermodynamischen Gleichgewichts und geringere Wasserstoffgehalte im Reformat vor der Wasserstoffaufbereitung. Eine Weiterentwicklung der klassischen Dampfreformierung ist somit nötig. Zusätzlich enthält Biogas neben Schwefelverbindungen weitere Spurenkomponenten, die als Katalysatorgift wirken können und daher vor der Nutzung abgetrennt werden müssen, z. B. Siliziumverbindungen. Technische Lösungen zur Dampfreformierung von Biogas wurden beispielsweise in Verbindung mit Brennstoffzellenanwendungen entwickelt. In der großtechnischen Anwendung ist die Biogasreformierung bisher allerdings nicht relevant.

Zweistufiger Biomasseabbau

Die fermentative Umsetzung von Biomasse unter Luftabschluss ist ein etablierter Prozess zur Erzeugung von Biogas. Wie Abbildung 2-22 zeigt, erfolgt der Abbau der Biomasse dabei im Wesentlichen in vier Prozessschritten.

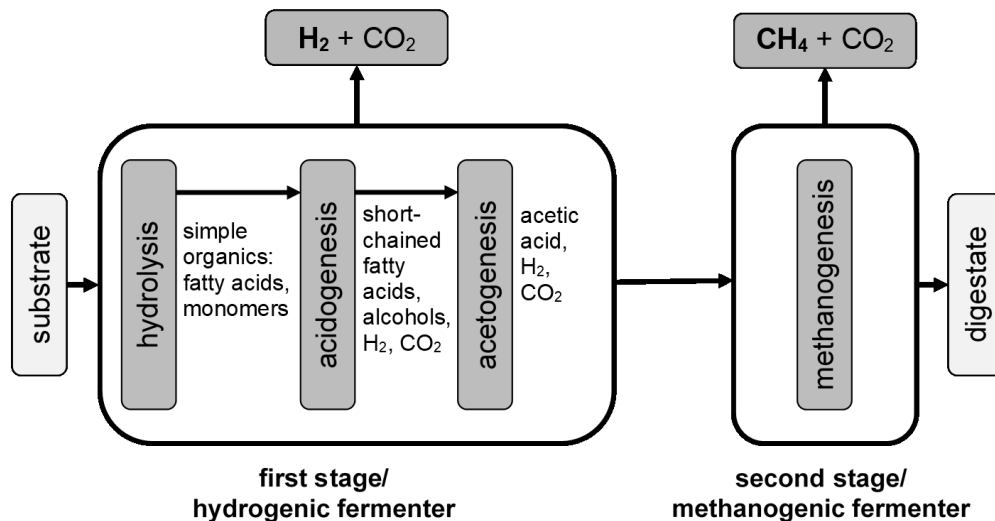


Abbildung 2-22: Phasen der Biogaserzeugung und Einteilung in einen zweistufigen Prozess nach [93]

In der Hydrolyse werden die komplexen und langkettigen Moleküle und organischen Verbindungen in einfachere organische Verbindungen abgebaut. In der Acidogenese werden die Produkte der Hydrolyse unter Abspaltung von H_2 und CO_2 in organische Säuren wie z.B. Fettsäuren und Alkohole umgesetzt. In der häufig parallel ablaufenden Acetogenese werden die

organischen Säuren und Alkohole zu flüchtigen Fettsäuren, beispielsweise Essigsäure umgewandelt. Die Methanbildung kann dann aus den kurzkettigen Säuren oder aber aus den gasförmigen Produkten der Acidogenese und Acetogenese, CO_2 und H_2 erfolgen. In Biogasreaktoren nach dem Stand der Technik setzen die methanogenen Mikroorganismen den gebildeten Wasserstoff mit CO_2 zu Methan um, sodass im erzeugten Biogas keine relevanten Wasserstoffanteile vorliegen. [94]

Um Wasserstoff zu erzeugen, ist daher die Unterdrückung der Methanbildung aus Wasserstoff erforderlich. Dies kann durch Aufteilung des Prozesses in zwei Stufen erreicht werden. In der ersten Stufe (Wasserstoffstufe bzw. hydrogenic fermenter) laufen die Schritte bis zur Acetogenese ab. Das Anwachsen methanbildender Kulturen wird dort durch erhöhte Temperaturen und einen pH-Wert im sauren Bereich verhindert. Gebildeter Wasserstoff und CO_2 werden gasförmig abgeführt, während die Flüssigphase in die Methanstufe geleitet wird. Dort wird die in der Acetogenese gebildete Essigsäure zu Methan und CO_2 verstoffwechselt (vgl. Abbildung 2-22). [93, 95, 96]

Da mit der zweistufigen Ausführung der Biogasanlage auch Vorteile bzgl. Gasertrag, Flexibilität und möglichen Einsatzstoffen erreicht werden können, wurden bereits mehrere Verfahren entwickelt, die über eine separate Hydrolysestufe verfügen. Beispielhaft sind das Gicon-Verfahren [97], das Rottaler-Modell [98] und das PROKOSYS-Verfahren [99] zu nennen.

Darüber hinaus werden auch Entwicklungsarbeiten zur Erzeugung von Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltigen Gasen durchgeführt. So wird beispielsweise an der FH Münster die Wasserstoffproduktion aus Gülle oder Abwasser untersucht [100]. Auch aus den Offenlegungsschriften DE102007063090A1 und DE102008013456A1 sind Ansätze bekannt, in denen aus Pflanzensäften bzw. Zuckerrüben und Rapspresskuchen wasserstoffhaltige Gase für Brennstoffzellenanwendungen erzeugt werden sollen. Weiterhin hält die DVGW-Forschungsstelle mit der Universität Hohenheim ein Patent, um einspeisefähiges Biomethan über einen zweistufigen Prozess zu erzeugen. Als Nebenprodukt fällt auch hier in der Hydrolysestufe ein wasserstoffreiches Gas ($y_{\text{H}_2} \sim 50 \text{ Vol.-%}$) an [101, 102]. Dieses Verfahren wird momentan in einem Folgeprojekt demonstriert (ProBioLNG, Fkz.: 03SF0578). Trotz diverser F&E-Aktivitäten und großer Potenziale ist bisher jedoch keine Anwendung im technischen Maßstab bekannt.

Dunkle Fermentation

Bei der dunklen Fermentation werden anaerobe Bakterien eingesetzt, um kohlenstoffhaltige Substanzen wie Gülle oder Abwasser in Wasserstoff umzuwandeln (siehe Abbildung 2-23). Neben Wasserstoff entstehen zusätzlich CO_2 und Gärprodukte aus organischen Säuren. Die Prozessführung unter anaeroben, dunklen Bedingungen ist der der Biogasproduktion ähnlich. Der Unterschied liegt darin, dass bei der dunklen Fermentation ein niedrigerer pH-Wert von $\text{pH} = 5$ erforderlich ist und höhere Temperaturen von $T > 60 \text{ °C}$. Außerdem werden durch eine thermische Vorbehandlung des Impfschlammes die methanbildenden Bakterien weitgehend abgetötet. Die Wasserstoffbildner überleben diese Vorbehandlung. Um auch die Nebenprodukte nutzen zu können wird untersucht, das Gärprodukt energetisch zu verwerten um Methan zu bilden oder Essig-, Propion- oder Butansäure zu gewinnen. [103]

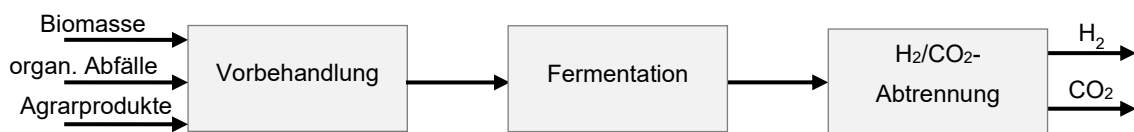


Abbildung 2-23 Fließbild zum Prozess der dunklen Fermentation

Für experimentelle Arbeiten wird häufig Glucose als Einsatzstoff verwendet. Die Ausbeuten sind hierbei mit 77 g H₂/kg Glucose noch relativ niedrig. Unter Einsatz von anderen Substanzen wie Oliven konnten höhere Ausbeuten von 640 g H₂/t Oliven erzielt werden. [104] An der FH Münster wird ebenfalls am Einsatz von Bakterien zur H₂-Produktion in Bio-Reaktoren geforscht. Hier konnten Gasmischungen mit einem H₂-Gehalt größer als 50 Vol-% erzeugt werden. [103] Der energetische Wirkungsgrad der dunklen Fermentation liegt bei ca. 10 %. Dieser könnte durch eine Verbesserung der Vorbehandlung der Einsatzstoffe erhöht werden. Die H₂-Produktionskosten werden auf ca. 2,17 €/ kg H₂ geschätzt. Da nachgewiesen werden konnte, dass der Prozess im Labormaßstab funktioniert, liegt das TRL-Level bei TRL 4. [104]

Hydrothermale Vergasung

Der Prozess der Hydrothermalen Vergasung umfasst die Zersetzung von feuchter Biomasse (z.B. Klärschlamm, Biotreber) in überkritischem Wasser zu Wasserstoff (H₂), Kohlenstoffdioxid (CO₂), Methan (CH₄) und zu geringem Anteil Kohlenstoffmonoxid (CO) [105]. Während bei der herkömmlichen Vergasung von Biomasse zusätzlich zu den Gasen Kohle, Teere und andere Intermediate entstehen, wird bei der hydrothermalen Vergasung als Produkt ein reines Gas ohne Teere erzielt [106] (siehe Abbildung 2-24). Ein weiterer Vorteil ist, dass die feuchte Biomasse nicht getrocknet werden muss und der Wirkungsgrad durch die Feuchtigkeit der Biomasse kaum beeinflusst wird. Aufgrund der hohen Löslichkeit von CO₂ in Wasser unter Druck, kann das CO₂ mit geringem Aufwand vom Synthesegas abgetrennt werden [105]. Das überkritische Wasser (T > T_c mit T_c = 274,29 °C und p > p_c mit p_c = 220,89 bar) dient gleichzeitig als Reaktionsmedium und Lösemittel. Es ermöglicht eine schnelle Hydrolyse der Biomasse und hohe Löslichkeit von Intermediaten. Salze sind in überkritischem Wasser nicht löslich, wodurch die Rückgewinnung wertvoller Stoffe möglich ist [106].

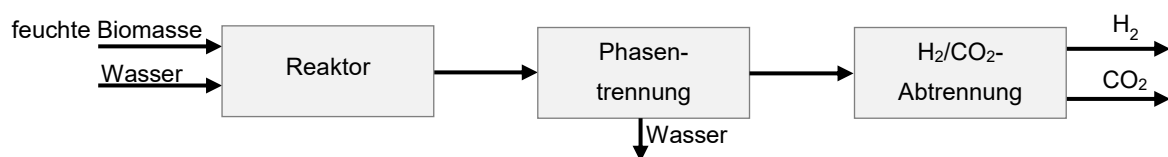


Abbildung 2-24 Schematisches Fließbild der Hydrothermalen Vergasung

Eine große Herausforderung stellt die Korrosion der Reaktorwand dar, wodurch die Wahl eines langlebigen Werkstoffes noch weitgehend ungeklärt ist. Außerdem liegt ein großer Wärmedarf vor. Somit ist die Machbarkeit des Prozesses stark von der Effizienz des Wärmetauschers und dessen Investitionskosten abhängig. Die Erhitzung der Biomasse im Wärmetauscher kann zu „fouling“ also der Anlagerung von Biomasse und „plugging“, dem Verblocken durch angelagerte Biomasse führen. Zusätzlich hat die Abtrennung von CO₂ einen hohen Wasserverbrauch

bei hohem Druck, was die Gesamtkosten in die Höhe treiben und die Energieeffizienz mindern kann. [106]

Die Pilotanlage VERENA („Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe“) ist die weltweit erste kontinuierlich betriebene Anlage für den Prozess der Biomassevergasung in überkritischem Wasser (TRL 4) [107]. Der Gesamtdurchsatz der Anlage beträgt 100 kg/h und die Anlage wurde über 1000 h betrieben. Es konnten unter anderem hohe Wasserstoffausbeuten ($\geq 90\%$) und gute thermische Wirkungsgrade (ca. 80 %) erzielt werden. Eine Herausforderung ist die Vermeidung von Salzniederschlägen und Korrosion. Weitere experimentelle Arbeiten konzentrieren sich auf die Eduktvorbereitung, die Optimierung der CO_2 und H_2 Abtrennung und die Verbesserung des Prozessschemas für stark salzhaltige Edukte. [108]

2.2.3 Wasserspaltung

Meerwasserelektrolyse

Die bisher vorgestellten Elektrolyseverfahren benötigen hochreines Süßwasser als Einsatzstoff. Der hohe Bedarf an Süßwasser kann für Windparks auf dem Meer oder für PV-Anlagen in süßwassersarmen, trockenen Wüstenregionen ein Problem darstellen. Für solche Regionen ist der Einsatz von Meerwasser im Elektrolyseur ein großer Vorteil (siehe Abbildung 2-25). Untersuchungen zur Meerwasserelektrolyse wurden bereits in den 80er Jahren durchgeführt [109]. Aktuell forschen Wissenschaftler an der TU Berlin an geeigneten Katalysatorsystemen für die Wasserstoffelektrolyse aus Meerwasser [15], [16].

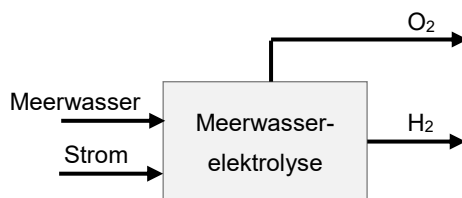
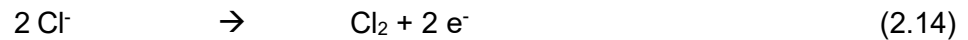
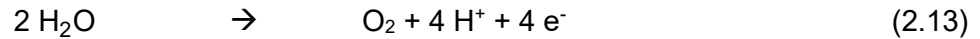


Abbildung 2-25 Ein- und Ausgangsströme bei der Meerwasserelektrolyse

Hierbei wurde in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt und die Machbarkeit konnte unter vereinfachten Bedingungen im Labormaßstab gezeigt werden (TRL 3). Problematisch bei der Meerwasserelektrolyse ist, dass Meerwasser elektrochemisch aktive Anionen enthält. Die durchschnittliche Salzkonzentration von Meerwasser beträgt ca. 3,5 Ma-% bei einem pH-Wert von ca. 8) Diese Ionen stehen in Konkurrenz zur Wasserspaltung und beeinträchtigen die Funktion der Membran.

Bei der Elektrolyse wird zwischen der Sauerstoffproduktion an der Anode (engl.: OER, oxygen evolution reaction) (vgl. Gl. (2.13)) und der Wasserstoffproduktion an der Kathode (engl.: HER, hydrogen evolution reaction) unterschieden. Bei der Meerwasserelektrolyse stellt vor allem die OER an der Anode eine Herausforderung dar, da Reaktionen mit Chlor in Konkurrenz stehen: Bei niedrigem pH-Wert findet die unerwünschte Oxidation von Chlorid statt (engl.: CIER, chlorine evolution reaction) (vgl. Gl. (2.14), bei hohem pH-Wert konkurriert die Bildung von Hypochlorid (OCl^-).



Um die beiden unerwünschten Reaktionen zu vermeiden und eine 100 %-ige O₂-Produktion zu gewährleisten, sind hochleistungsfähige OER-selektive Katalysatoren für die Anode Gegenstand aktueller Forschungsvorhaben. Ein vielversprechender Kandidat stellt der Katalysator NiFe-LDH (engl. für: NiFeOxHy layered double hydroxide) dar. [16] Außerdem begrenzen die Chlorreaktionen die Zellspannung. Das Anodenpotenzial muss < 1,72 V betragen bei einem pH-Wert von > 7,5. Dies führt zu niedrigen Stromdichten von ca. 200 mA/cm². Um die Einschränkung der Zellspannung zu umgehen und höhere Stromdichten zu erzielen, wird an Elektrolyseuren mit asymmetrischen Feed-Zusammensetzungen geforscht. D.h. beispielsweise wird auf der Kathodenseite eine KOH-Elektrolytlösung zugegeben und auf der Anodenseite das Meerwasser. Dabei konnten bereits hohe Selektivitäten bei Zellspannungen von 4 V erzielt werden. [16] Weitere Herausforderungen der Meerwasserelektrolyse stellen die Langzeitstabilität und insbesondere das Finden von geeigneten Membranmaterialien dar. [16]

Thermochemische Kreisprozesse

Schwefel-Iod-Prozess

Für die für Herstellung von Wasserstoff kann die Prozesswärme oder die Elektrizität von Kernkraftwerken genutzt werden. Die Nutzung von Prozesswärme ist nur durch Hochtemperaturreaktoren (HTR) sinnvoll, da hier eine ausreichend hohe Austrittstemperatur des Kühlgases (Helium) von bis zu 950 °C vorliegt. [110] Aufgrund des Ausstiegs aus der Kernenergie hat die Nutzung der Abwärme eines HTR für Deutschland jedoch keine Relevanz mehr. Der HTR oder VHTR (very high temperature reactor) ist ein Reaktor der IV. Generation, welcher besonders hohe Anforderungen an Nachhaltigkeit und Sicherheit erfüllen soll. Als Kernmaterial werden mit Graphit und Keramik ummantelte Urankügelchen verwendet (Kugelhaufenreaktor). Die Beschichtung ist temperaturbeständig und verhindert, dass Kernbrennstoff in den Reaktorraum austritt. [111] Der Kugelhaufenreaktor wird jedoch kritisch betrachtet. Als Risiken werden Erosion der Beschichtung und kontaminierter Staub genannt, welcher im Falle einer Störung in die Umwelt gelangen könnte. Mit entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen kann das Risiko der Kontamination reduziert werden. [112]

Ein konkretes Beispiel ist die Nutzung der Prozesswärme zur Wasserstoffherstellung im Schwefel-Iod-Prozess. Der Prozess kann in drei Teilreaktionen unterteilt werden [113] (siehe Abbildung 2-26):

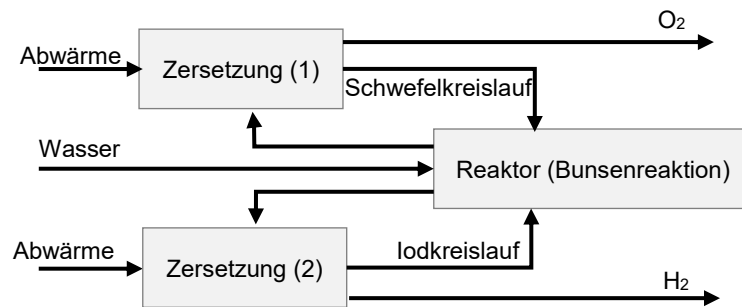
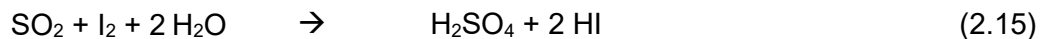
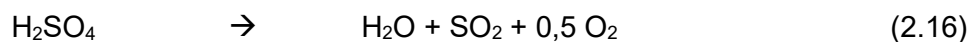


Abbildung 2-26 Schematische Darstellung des Schwefel-Iod-Prozesses

- Bunsenreaktion: Bei der Bunsen-Reaktion reagieren Schwefeldioxid und Iod mit Wasser zu Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasserstoffiodid (HI) (Gl. (2.15)). Anschließend werden die Reaktionsprodukte in einen H_2SO_4 -reichen und einen HI -reichen Strom separiert.



- Zersetzung (1): Der H_2SO_4 -reiche Strom wird aufkonzentriert und unter einer Wärmezufuhr von ca. 900 °C zersetzt (Gleichung (2.16)). Für diesen Zersetzungsprozess kann die nukleare Abwärme genutzt werden. Die Zersetzungsprodukte H_2O und Schwefeldioxid (SO_2) und die restliche Schwefelsäure gehen als Edukte zurück in die Bunsen-Reaktion (Schwefelkreislauf).



- Zersetzung (2): Hier entsteht der Wasserstoff. Der HI -reiche Strom wird aufkonzentriert und bei 450-500 °C ebenfalls thermisch zersetzt (Gleichung (2.17)). Das Produkt H_2 wird abgezogen und I_2 geht als Edukt in die Bunsen-Reaktion ein (Iod-Kreislauf).



Der Schwefel-Iod-Prozess wurde unter Nutzung von nuklearer Abwärme in Japan bereits eine Woche im kontinuierlichen Betrieb erfolgreich demonstriert. Die Reaktion findet in mehreren Glas/Quarz-Reaktoren statt und kann 30 l/h (NTP) Wasserstoff produzieren. Im nächsten Schritt soll in einem 1000-mal größeren Reaktor eine Ausbeute von 30 m³/h (NTP) Wasserstoff produziert werden. Die Laboranlage erreichte einen thermischen Wirkungsgrad von 34,3% wobei mit Verbesserung der Materialien ein Wirkungsgrad von bis zu 40 % zu erwarten ist [113]. Die japanische Atombehörde (JAEA) schreibt, dass eine Realisierung 2020/2030 geplant sei.

Eisenmischoxid-Prozess

Der Eisenmischoxid-Prozess ist ein thermochemischer Kreisprozess, bei welchem Wasser in seine Komponenten Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird. Es handelt es sich um einen zweistufigen Prozess. Dabei wird ein Metalloxid nach folgendem Prinzip zyklisch oxidiert und reduziert [110] (siehe Abbildung 2-27):

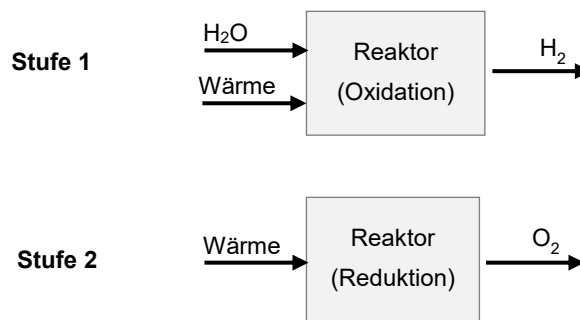


Abbildung 2-27 Schematische Darstellung der zwei Stufen des Eisenmischoxid-Prozesses

- Stufe 1: Wasserdampf strömt in einen mit reduziertem Metalloxid beschichteten Reaktor. Das reduzierte Metalloxid nimmt den Sauerstoff des Wassers auf und wird so oxidiert. Der Sauerstoff bleibt im Reaktor und der Wasserstoff strömt heraus. Dieser Prozess läuft bei 800 - 1000 °C ab. Die hohen Temperaturen werden erreicht, indem mehrere Spiegel Sonnenlicht auf den Reaktor konzentrieren.
- Stufe 2: Durch Änderung der Spiegeleinstellung wird die Sonneneinstrahlung stärker konzentriert und das Material heizt sich weiter auf 1400 °C auf. Die erhöhten Temperaturen führen zur Reduktion des Metalloxids und Sauerstoffmoleküle werden freigesetzt. Nun beginnt der Prozess wieder von vorne.

Im Rahmen des Projektes HYDROSOL-PLANT der Solarforschung des DLR, wurden in Zusammenarbeit mit weiteren europäischen Partnern drei Reaktoren entwickelt, die in Summe über eine thermische Kapazität von 750 kW verfügen. Zur Erhitzung der Reaktoren auf 1400 °C, zentrieren mehrere Spiegel das Sonnenlicht im Wechsel auf die drei Reaktoren, die sich auf der „Plataforma Solar“ in Almería befinden. [114] Für die Reaktoren werden keramische Wabenstrukturen eingesetzt, die mit den Metalloxiden Nickel-Ferrit und Ceroxid beschichtet sind. Diese Technologie wurde aus den Vorgängerprojekte HYDROSOL I und II übernommen, in welchen die Machbarkeit der zyklischen Wasserstoffproduktion mit einer 100 kW (thermisch) Anlage gezeigt wurde. [115] Ziel des HYDROSOL-PLANT Projektes war es, über eine bessere Wärmerückgewinnung einen höheren Wirkungsgrad zu erzeugen und die Lebensdauer des Reaktors zu erhöhen. Mit der Anlage konnte 1 kg Wasserstoff pro Woche produziert werden und mit einer industriellen Anwendung wird in zehn Jahren gerechnet (TRL5). [116]

Photokatalytische Wasserspaltung

Der Grundgedanke bei der photokatalytischen Wasserspaltung ist Solarstrahlung zu nutzen, um in Anwesenheit eines Halbleiters, Wasser direkt in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten. Der Halbleiter nimmt dabei die Photonen des Lichts auf, wodurch Elektronen aus dem Valenzband heraus ins Leitungsband angeregt werden. Durch die entstandenen Elektronen-Loch-Paare werden die Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. Hydrogen Evolution Reaction, HER) und die Sauerstoffentwicklungsreaktion (engl. Oxygen Evolution Reaction, OER) induziert (siehe Abbildung 2-28). [117] Die Gesamtreaktion verläuft nach Gleichung (2.18). Als geeignete Materialien kommen Halbleiter in Frage, bei welchen die Bandlücke ausreichend groß ist, damit die Energie der Elektronen-Loch-Paare die Bindungsenergie

des Wassermoleküls übersteigt. [118], [119] Das bisher am häufigsten untersuchte System ist der Halbleiter Titandioxid (TiO₂).

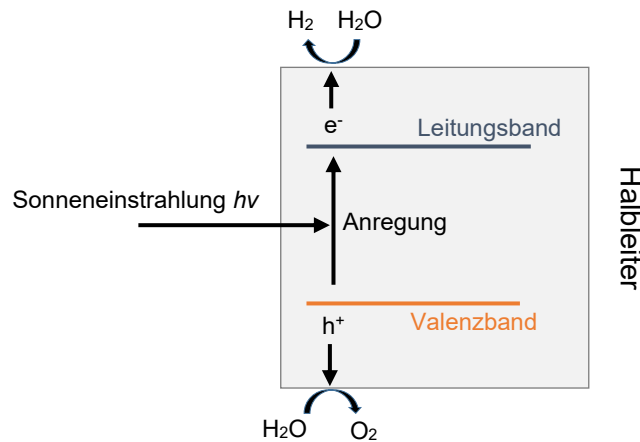
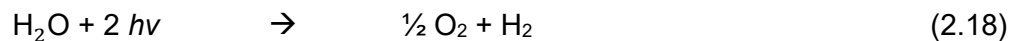


Abbildung 2-28 Skizze zur Funktionsweise der photokatalytischen Wasserspaltung



Im Gegensatz zur Elektrolyse hat die photokatalytische Wasserspaltung zum Vorteil, dass kein Strom benötigt wird. Die Machbarkeit des Prozesses wurde unter idealisierten Bedingungen gezeigt (TRL 2), dabei konnte ein Wirkungsgrad von 19 % erzielt werden [120]. Aktuelle Forschungsarbeiten widmen sich der Weiterentwicklung geeigneter katalytischer Materialien [117, 120, 121] und dem Trennungsmechanismus von Sauerstoff und Wasserstoff während der Dissoziation des Wassers [122]. Weitere Herausforderungen sind die schnelle Abtrennung von Sauerstoff und Wasserstoff zur Vermeidung einer Rückreaktion und unerwünschte Reaktionen zwischen Wasser und Katalysator.

Photobiologische Wasserspaltung

Die Wasserstofferzeugung mittels photobiologischer Wasserspaltung ist eine Technologie, die noch am Anfang ihrer Entwicklung steht (TRL 1-2). Dabei wird die Fähigkeit von Grünalgen und Cyanobakterien (übergeordneter Begriff: Mikroalgen) genutzt, unter Einwirkung von Sonnenlicht aus Wasser Wasserstoff zu produzieren (siehe Abbildung 2-29). [123] Voraussetzungen hierfür sind, den Prozess unter Luftabschluss durchzuführen und den Nährstoff Schwefel zu entziehen. Diese Maßnahmen bewirken, dass die photosynthetische Sauerstoffproduktion reduziert wird und die Zellatmung den verbleibenden Sauerstoff sofort verbraucht. Die Zellekultur geht in einen anaeroben Zustand über und es bilden sich für die Wasserstoffproduktion notwendigen Enzyme, die sogenannten Hydrogenasen. [124]

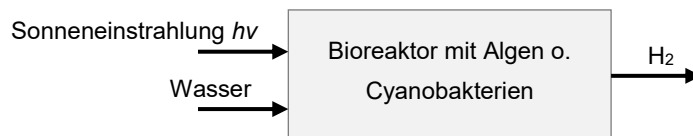


Abbildung 2-29 Ein- und Ausgangsströme eines Bioreaktors zur photobiologischen Wasserstoffgewinnung

Eine technische Umsetzung des Vorgangs findet in Photobioreaktoren unter anaeroben Bedingungen bei Umgebungsdruck und -temperatur statt. Der Photobioreaktor muss ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis haben und darf eine Tiefe von 2,6 cm nicht überschreiten, damit die Mikroalgen gleichmäßig mit Licht versorgt werden können. Außerdem muss die Stabilität der Kultivierungsbedingungen sichergestellt sein, um ein Upscaling zu ermöglichen. [123]

Forschungsreaktoren befinden sich an der Ruhr Universität Bochum (Lehrstuhl für Biochemie der Pflanzen) und am Karlsruher Institut für Technologie (Institut für Bio- und Lebensmitteltechnik - Bioverfahrenstechnik). Probleme stellen die hohen Kosten der Photobioreaktoren und die hohen Energieeinträge dar. Die Kosten der H₂-Produktion werden auf ca. 2,4 - 2,5 €/kg H₂ geschätzt [104]. Um einer ökonomischen Algenkultivierung näher zu kommen, bedarf es einer Optimierung von Prozessführung und Photobioreaktoren. Zusätzlich muss für eine technische Anwendung die Effizienz der Wasserstoffproduktion durch genetische Veränderung der Enzyme im Vergleich zum natürlichen Prozess um das 10- bis 100- fache steigen [125].

2.3 Zusammenfassung der Verfahren

Die Literaturrecherche zeigt, dass nur wenige alternative Verfahren zur Wasserstofferzeugung einen hohen Technologiereifegrad aufweisen. Der geringste Technologiereifegrad ist bei photokatalytischer und photobiologischer Wasserspaltung zu verzeichnen. Dem hingegen sind die Wasserelektrolyse, die Erzeugung von blauem Wasserstoff und die Wasserstofferzeugung aus Biomasse weiter fortgeschritten. Für einen zusammenfassenden Überblick sowohl der kommerziell verfügbaren als auch der alternativen Verfahren zur Wasserstoffherstellung dienen Tabelle 2-3, Tabelle 2-4 und Tabelle 2-5.

Tabelle 2-3 Überblick der kommerziell verfügbaren Verfahren zur Wasserstofferzeugung

Wasserstofferzeugung aus fossilen Rohstoffen	
Verfahren	TRL
Dampfreformierung	9
Autotherme Reformierung	9
Trockene Reformierung	9
Kohlevergasung	9
Partielle Oxidation von Erdöl	9

Tabelle 2-4 Überblick der Verfahren zur Wasserelektrolyse

Wasserelektrolyse	
Verfahren	TRL
Alkalische Elektrolyse (AEL)	9
Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse (PEM)	9
Hochtemperatur-Elektrolyse (HT-Elektrolyse)	7

Tabelle 2-5: Überblick der alternativen Verfahren zur Wasserstoffherzeugung mit entsprechendem Technologiereifegrad

Wasserstoffherzeugung aus Erdgas mit Kohlenstoffabtrennung und -speicherung	
Verfahren	TRL
Dampfreformierung mit CCS	9
Erdgaspyrolyse	3 - 8
Wasserstoffherzeugung aus Biomasse	
Verfahren	TRL
Vergasung von Biomasse	4 - 5: zur H ₂ -Produktion 9: zur thermischen Verwertung
Pyrolyse von Biomasse	4 - 5: zur H ₂ -Produktion 8: zur thermischen Verwertung
Biogasreformierung	9
Zweistufiger Biomasseabbau	6
Dunkle Fermentation	4
Hydrothermale Vergasung	4
Wasserspaltung	
Verfahren	TRL
Meerwasserelektrolyse	3
Thermochemische Kreisprozesse	5
Photokatalytische Wasserspaltung	2
Photobiologische Wasserspaltung	1-2

3 Analyse von Prozessketten

Für folgende Prozessketten der Wasserstoffherzeugung wurde eine detaillierte **techno-ökonomische und ökologische Analyse** durchgeführt:

- Wasserelektrolyse in der MENA-Region und H₂-Pipeline-Transport nach Deutschland
- Dampfreformierung von Erdgas mit CO₂-Abtrennung in Deutschland und Transport sowie Speicherung des Kohlenstoffdioxids in Norwegen
- H₂-Erzeugung in Deutschland über Erdgaspyrolyse und Speicherung des festen Kohlenstoffs

Dabei wurden mit der Wasserelektrolyse und der Dampfreformierung die Herstellungsverfahren mit den höchsten Technologiereifegraden für die Erzeugung von grünem bzw. blauen Wasserstoff gewählt (siehe Tabelle 2-4, Tabelle 2-5). Obwohl der Technologiereifegrad der Erdgaspyrolyse aktuell als niedrig einzuordnen ist, ist das Verfahren generell gut geeignet, um industriell relevante Mengen an Wasserstoff herzustellen. Deshalb wurde auch dieses Verfahren in der techno-ökonomischen und ökologischen Bewertung berücksichtigt. Außerdem ist die Speicherung des festen Kohlenstoffs im Vergleich zur CO₂-Speicherung technisch deutlich leichter zu realisieren und wird voraussichtlich in der Gesellschaft mehr Akzeptanz finden.

Für die Analysen wurden sowohl Literaturdaten verwendet als auch eigene Berechnungen durchgeführt. Ebenso wurden die Prozesse hinsichtlich Reaktorgröße, möglicher Energieeinkbindung und Wirkungsgrad bewertet sowie Kosten für die gesamte Prozesskette ermittelt und optimiert. Neben der technischen Bewertung wurde auch eine ökonomische Analyse durchgeführt. Die Annahmen der ökonomischen Bewertung sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Annahmen der ökonomischen Bewertung

		Elektrolyse (MENA)	Dampf-reformierung	Erdgas-pyrolyse
Erzeugungskapazität	m ³ /h	13,7 Mio. (bei max. Sonneneinstrahlung)	100.000	100.000
Nutzungsdauer	a	PV-Anlage: 25 Meerwasserentsalzung: 30 Elektrolyse: 20 Transportleitung: 50 Verdichter: 25	20	20
Kalkulatorischer Zinssatz [126]	%	6,91	6,91	6,91
Jahresvolllaststunden	h/a	2.475	8.000	8.000

Die Jahresvolllaststunden der Elektrolyse ergeben sich aus den Sonnenstunden am Standort Marokko. Bei der Dampfreformierung sowie der Erdgaspyrolyse sind die Volllaststunden an Hand großtechnischer Anlagen der chemischen Industrie gewählt.

Für die Einordnung der Herstellungsverfahren hinsichtlich der ökologischen Auswirkungen wird ein Carbon-Footprint-Assessment durchgeführt. Das Ergebnis wird einheitlich und für eine gute Vergleichbarkeit in kg CO₂-Äquivalenten pro kg Wasserstoff dargestellt. Die Bilanzierung berücksichtigt unter anderem die Emissionen, die durch die Förderung und den Transport der Rohstoffe bedingt sind. Mitberücksichtigt wird auch der Emissionsfaktor des Netzstroms bzw.

des Energieträgers. Der technologiespezifische Carbon-Footprint für Wasserstoff wird durch eine Bilanzierung der CO₂-Emissionen ermittelt, die aus der Bereitstellung der Einsatzstoffe mit entsprechenden Vorketten und den Produktionsverfahren selbst entstehen. Beiträge aus der Herstellung oder Entsorgung der Produktionsanlagen werden nicht mitberücksichtigt, da diese Beiträge erfahrungsgemäß vernachlässigbar sind [5]. Die Emissionsfaktoren für das Carbon-Footprint Assessment sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Der Emissionsfaktor des PV- und Wind-Stroms beinhaltet die material- und energiebedingten Aufwendungen durch die Vorkette (Herstellung der Komponenten) und fremdbezogene Hilfsenergie. Der direkte Betrieb der PV- und Windkraft-Anlagen ist emissionsfrei. Der Emissionsfaktor für Wasser aus Meerwasserentsalzungsanlagen basiert auf eigene Berechnungen (siehe Kapitel 3.1.4).

Tabelle 3-2: Emissionsfaktoren für Carbon-Footprint Assessment

	Emissionsfaktor	Quelle
Strom aus PV	0,05 kg CO ₂ -eq/kWh	[127]
Strom aus Windkraft (Onshore)	0,011 kg CO ₂ -eq/kWh	[128]
Wasser aus Entsalzung	0,010 kg CO ₂ -eq/kg (H ₂ O)	Berechnet
Dt. Strommix 2019	0,401 kg CO ₂ -eq/kWh	[129]
Prognostizierter dt. Strommix 2030	0,193 kg CO ₂ -eq/kWh	[130]
Prognostizierter dt. Strommix 2050	0,021 kg CO ₂ -eq/kWh	[130]
Erdgas (Importmix)	0,201 kg CO ₂ -eq/kWh	[131]

Die Emissionsfaktoren für den prognostizierten Strommix der Jahre 2030 und 2050 enthalten die Annahmen, dass die Ausbau- und Primärenergieeinsparungsziele der Erneuerbaren Energien realisiert werden (80 bzw. 95-% Treibhausgasneutralität bis 2030 bzw. 2050). Entsprechend der Stromnachfrage wurde auch die Gesamterzeugung angepasst [130].

Der Emissionsfaktor für Erdgas ist als landesspezifischer Wert für Deutschland aus Importströmen und Eigenproduktion mit 0,2 kg CO₂-eq/kWh angegeben [131]. Der Wert bezieht sich dabei auf das Referenzjahr 2016. Zu diesem Zeitpunkt stammte das Erdgas zu überwiegenden Teilen aus Russland, Norwegen und den Niederlanden. Die Verteilung der Erdgasimporte hat sich zugunsten der Herkunftsländer Russland und Norwegen verändert. Dies kann aber aufgrund der vergleichsweise geringen Abweichungen des Emissionsfaktors der verschiedenen Erdgasqualitäten vernachlässigt werden.

Die energetischen Bewertung (siehe Kapitel 3.1.3) liefert die Grundlage zur ökologischen Bewertung der gesamten Prozesskette und zeigt, welche Energiemengen in den verschiedenen Energieformen wie beispielsweise Strom anfallen. Mit Hilfe der Emissionsfaktoren für Strom sowie für die verschiedenen Herstellungspfade des Wasserstoffs [127–131] wird die gesamte Prozesskette ökologisch bewertet.

3.1 Grüne H₂-Erzeugung über Wasserelektrolyse in der MENA-Region und H₂-Pipeline-Transport nach Deutschland

Nach Angaben der Bundesregierung kann der prognostizierte Wasserstoffbedarf bis 2050 nicht allein durch eine inländische erneuerbare H₂-Produktion gedeckt werden, weshalb zukünftig grüner Wasserstoff importiert werden muss [4]. Abbildung 3-1 zeigt die betrachteten Prozesskette des grünen Wasserstoffs sowie den Import nach Deutschland. Hierbei wird angenommen, dass mehrere PEM-Elektrolyseure in der Exportregion modular zu einem Park zusammengeschaltet werden und insgesamt eine Wasserstoffmenge von 120 TWh/a bzw. 3 Mio t/a produzieren.

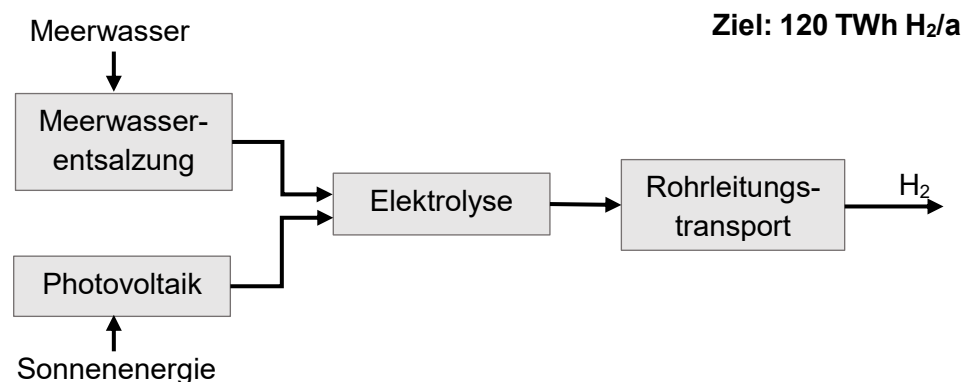


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Prozesskette Wasserelektrolyse in Marokko

Für Deutschland bzw. Europa kommen mehrere Wasserstoff-Exportregionen und -länder in Frage. In vielen Studien wird neben Norwegen und der Nordseeregion die MENA-Region vorgeschlagen [132, 133]. Für die Standortwahl der Elektrolyseanlagen müssen verschiedene Parameter und Rahmenbedingungen beachtet werden. Diese sind die Verfügbarkeit von günstiger elektrischer Energie, Wasser, die Flächenverfügbarkeit aber auch weitere Faktoren wie politische Stabilität oder vorhandene Fachkräfte.

Die Verfügbarkeit von günstigem, erneuerbarem Strom durch beispielsweise Photovoltaik setzt eine hohe Sonneneinstrahlung voraus, welche vor allem in der MENA-Region gegeben ist. Unter Berücksichtigung der politisch-ökonomischen Bedingungen wie beispielsweise politische Stabilität und Beziehungen sowie Facharbeiter kommt u.a. die DENA zu dem Schluss, dass Marokko, Tunesien und die Türkei besonders günstig grünen Wasserstoff produzieren könnten. Dabei entfällt auf Marokko bis 2030 das größte Potenzial [132]. Da Marokko hinsichtlich Entfernung, EE-Erzeugungspotenzialen und verfügbarer Infrastruktur vielversprechend für die zukünftige H₂-Versorgung von Deutschland ist, wurde in dieser Studie eine Detailanalyse am Beispiel dieses Landes durchgeführt.

Neben der elektrischen Energie für die Elektrolyse werden große Mengen an Wasser benötigt. Da die Süßwasservorkommen in der MENA-Region knapp sind, wird eine Meerwasserentsalzung berücksichtigt. Der letzte Schritt der Prozesskette umfasst den Transport des Wasserstoffs aus Marokko nach Deutschland. Prinzipiell kommen hierfür mehrere Möglichkeiten in Frage. Der Wasserstofftransport kann komprimiert per Rohrleitung oder verflüssigt per Schiff

erfolgen. Da eine Verflüssigung von Wasserstoff sehr energieaufwändig und der Schiffstransport von flüssigem Wasserstoff technisch noch nicht ausgereift ist, wird in dieser Prozesskette der Rohrleitungstransport detailliert betrachtet. Prinzipiell wäre auch ein Wasserstofftransport in Form von Ammoniak oder LOHC (liquid organic hydrogen carrier) möglich. Diese Transportmöglichkeiten werden in der ökonomischen Betrachtung den eigenen Berechnungen vergleichend gegenübergestellt.

3.1.1 Beschreibung und technische Bewertung

H₂-Herstellung

Meerwasserentsalzung

Das für die Wasserelektrolyse benötigte Wasser muss Frischwasserqualität aufweisen. Hierfür wird das in Marokko zur Verfügung stehende Meerwasser an der Küste aufbereitet. Die Meerwasserentsalzung ist zum Beispiel über eine Umkehrosmose möglich, bei welcher die im Wasser gelösten Salze, Nitrate und Schwermetalle von einer semipermeablen Membran zurückgehalten werden. Ein Teil des Rückhalts kann nach einer Aufreinigung wieder ins Meer geleitet werden. Das Wasser passiert die semipermeable Membran und wird über Wasserleitungen ins Landesinnere zur Elektrolyse transportiert. Bei einem spezifischen Wasserbedarf von $0,001 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O(l)}/\text{m}^3 \text{ H}_2$ [134] werden für eine Produktion von 120 TWh/a Wasserstoff, 33,9 Mio. m^3 Wasser pro Jahr benötigt. Kapazitäten großer Meerwasserentsalzungsanlagen liegen bei $4.800 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{O}/\text{d}$ [135], wodurch 21 Entsalzungsanlagen benötigt werden.

Strombereitstellung

Viele Studien zeigen, dass an Orten hoher Sonneneinstrahlung bereits heute die Stromgestehungskosten von PV-Anlagen um ca. 50 % geringer als im Vergleich zu Wind (Onshore) sind [136]. Wiederum 50 % teurer als die Stromgestehungskosten über Wind (Onshore) sind die Kosten für solarthermische Speicher [136]. Deshalb wird der Strom für die Wasserstoffherstellung sowie für die Einspeisung ins Transportnetz in dieser Analyse über Photovoltaikanlagen (PV-Anlagen) zur Verfügung gestellt. Die PV-Anlagen liegen dabei in räumlicher Nähe zu den Elektrolyseanlagen.

Generell steht Strom aus PV entsprechend der Sonneneinstrahlung nur fluktuierend zur Verfügung, wie Abbildung 3-2 zeigt. Die zeitlich aufgelöste PV-Leistung für ein Jahr ergibt sich aus realen Wetterdaten sowie Annahmen und Wirkungsgrad für die PV-Fläche (Tabelle 3-3). Um mit Hilfe der Elektrolyse die geforderten 120 TWh Wasserstoff pro Jahr produzieren zu können, muss die PV-Leistung auf die notwendige Elektrolyseleistung technisch ausgelegt werden. Generell kann die PEM-Elektrolyse die in Abbildung 3-2 dargestellten Lastwechsel aufnehmen. Allerdings zeigt die Jahreslastkurve ($P_{\text{PV,sortiert}}$), dass Leistungsspitzen von 100 GW nur sehr wenige Stunden pro Jahr auftreten. Wenn die Elektrolyseleistung (P_{ELY}) genauso groß wie die installierte PV-Leistung ist, sind viele Elektrolyseure nur wenige Stunden pro Jahr in Betrieb. Deshalb ist es wirtschaftlich sinnvoll, die installierte Elektrolyseleistung niedriger als die PV-Peakleistung zu wählen, um so die Volllaststunden der Elektrolyse zu erhöhen. Leistungsspitzen werden dann durch Abschalten einzelner Module am PV-Wechselrichter begrenzt. Die wirtschaftlich günstigste Wasserstoffproduktion von 120 TWh/a ergibt eine installierte PV-Peakleistung von 110,7 GW (siehe Kapitel 3.1.2).

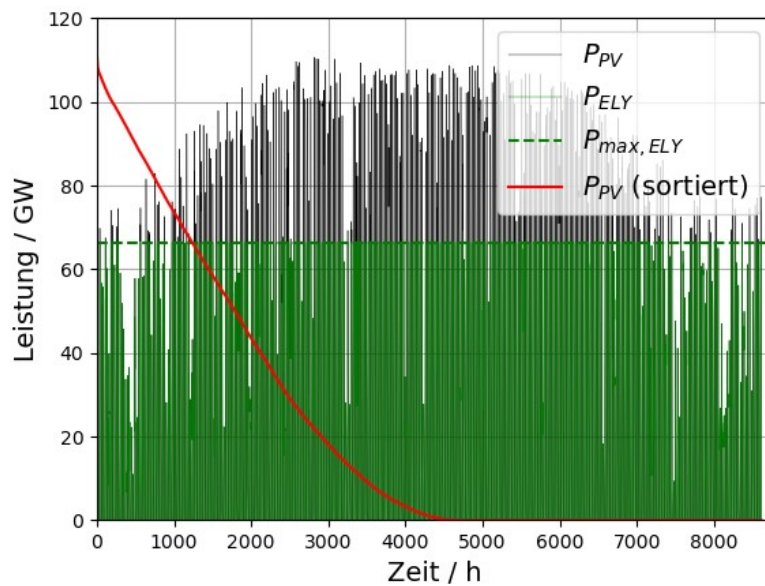


Abbildung 3-2: Eigene Berechnungen zur fluktuierenden PV-Leistung aus realen Wetterdaten eines Referenzstandorts mit ähnlicher Sonneneinstrahlung wie Marokko [137] (schwarz: PV-Leistung, grün: Elektrolyseleistung)

Tabelle 3-3: Wirkungsgrade und Annahmen zur Berechnung der PV-Leistung aus der Sonneneinstrahlung

Elektr. Wirkungsgrad PV-Modul $\eta_{PV,el}$ [138]	0,17
Anteil aktive Fläche PV-Modul $\eta_{PV,aktive\ Fläche}$ [138]	0,89
Ausrichtung	Süden
Neigung der Module	25°
Breitengrad	34°
Benötigte PV-Fläche A_{PV}	852 km ²

Wasserelektrolyse

Über die Wasserelektrolyse kann aus Strom und Wasser hochreiner Wasserstoff hergestellt werden (siehe Kapitel 2.1.2). Die PEM-Elektrolyse hat im Gegensatz zu den anderen Systemen die Vorteile, dass sie flexibel auf Lastwechsel reagiert und der Wasserstoff bei erhöhtem Druck bereitgestellt werden kann [14]. Diese Vorteile sind besonders im Hinblick auf eine fluktuierende Stromerzeugung und den anschließenden rohrleitungsgebundenen Wasserstofftransport von Bedeutung, weshalb für die folgenden Berechnungen eine PEM-Elektrolyse betrachtet wird. Außerdem weist die PEM-Elektrolyse ein zukünftig hohes Kostensenkungspotenzial auf [14]. Tabelle 3-4 zeigt die technischen Annahmen, welche in der techno-ökonomische Analyse berücksichtigt werden.

In der vorgesehenen Prozesskette wird angenommen, dass mehrere PEM-Elektrolyseure modular zu einem Park in der Wüste Marokkos zusammengeschaltet werden. Die Elektrolyseanlagen produzieren insgesamt eine Wasserstoffmenge von 120 TWh/a, wofür eine installierte Elektrolyseleistung von 66,4 GW (el) benötigt wird (siehe Kapitel 3.1.2).

Tabelle 3-4: Technische Daten zur PEM-Elektrolyse, Stand 2020 [14]

Erzeugte H ₂ -Menge	120 TWh/a
Installierte Elektrolyseleistung	66,4 GW (el)
Wirkungsgrad η_{ELY}	73 % (brennwertbezogen)
Spez. Energiebedarf	4,85 kWh (el)/m ³ (H ₂)
Temperatur T_{ELY}	< 100 °C
Druck p_{ELY}	30 bar
Größe eines Moduls [42]	100 MW
Lebenszeit des Stacks	44.500 h
Abwärme	16 % (der erzeugten H ₂ -Menge)

H₂-Transport

Für den Transport des Wasserstoffs von Marokko nach Deutschland gibt es verschiedene Möglichkeiten. Der Wasserstoff kann leitungsgebunden über eine neugebaute Wasserstoffleitung oder über eine umgerüstete Erdgasleitung erfolgen. Eine andere Möglichkeit ist die Verflüssigung des Wasserstoffs und ein anschließender Schiffstransport. Weiterhin kann der Wasserstoff chemisch gebunden in Form von LOHC (liquid organic hydrogen carrier) oder Ammoniak transportiert werden. Im Folgenden werden die verschiedenen Transportmöglichkeiten vorgestellt, wobei der Neubau einer H₂-Transportleitung in größerer Detailtiefe betrachtet wird.

Neubau einer H₂-Transportleitung

Für den Wasserstoffimport per Rohrleitung aus der MENA-Region werden in der Literatur verschiedene Routen vorgeschlagen [1, 9–11]. Da in dieser Betrachtung die Wasserstoffproduktion in Marokko erfolgt, ist eine Transportroute über Spanien und Frankreich, in der Nähe bestehender Transportleitungen (z.B. MAGHREB-EUROPE GAS (MEG), nahelegt. Der mögliche Verlauf der Transportleitung wird in Abbildung 3-3 schematisch dargestellt.



Abbildung 3-3: Möglicher Verlauf einer neuinstallierten H₂-Transportleitung von Marokko nach Deutschland

Die Länge der Transportleitung von Marokko bis zur Grenze nach Deutschland umfasst ca. 3000 km. Die Dimensionierung der Transportleitung unterliegt der Herausforderung einer fluktuierenden Wasserstoffproduktion in Marokko. Dabei produziert die Elektrolyse den Wasserstoff ausschließlich tagsüber, wenn Strom von der PV-Anlage zur Verfügung steht. Auch liegen saisonale Schwankungen der Wasserstoffproduktion vor. Um die zeitweise hohen und die teilweise ausbleibende Wasserstoffproduktion auszugleichen, muss der Wasserstoff zwischengespeichert werden. Für eine Speicherung im Untergrund (z.B. Salzkavernen) müssten geologische Untersuchungen in Marokko durchgeführt werden, weshalb diese Form der Speicherung hier nicht betrachtet wird. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Wasserstoff-Transportleitung gleichzeitig als Speicher zu verwenden. Hierfür wird der erste Teil der Transportleitung über eine Länge von 400 km größer dimensioniert, als der zweite Abschnitt (siehe Abbildung 3-4).

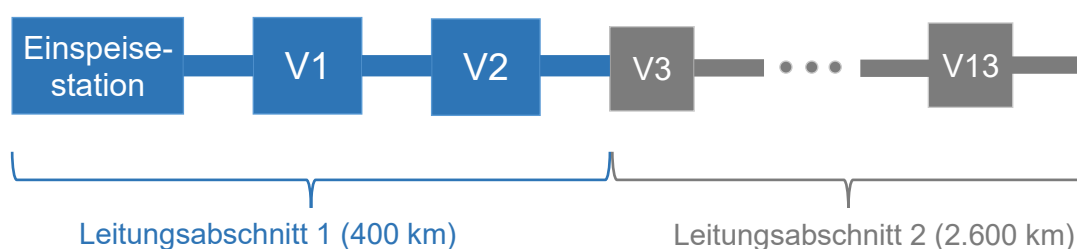


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der Einteilung der Transportleitung in Speicheranteil und Transportanteil

Das benötigte Speichervolumen des ersten Teils der Transportleitung ist von der fluktuierenden Wasserstoffproduktion, vom Abtransport des Wasserstoffs durch den zweiten Teil der Transportleitung sowie von der Druckstufe abhängig. Unter Berücksichtigung der vorhandenen Wetterdaten (siehe Abbildung 3-2) und einer elektrischen Anschlussleistung für die Elektrolyse von 66,4 GW ergibt sich ein benötigtes Speichervolumen von ca. 52 Mio. m³ (NTP). Wie bereits erläutert, wird das berechnete Speichervolumen dem ersten Leitungsabschnitt zugeordnet. Unter Berücksichtigung der maximalen Gasgeschwindigkeit von 28 m/s ergibt sich ein Nenndurchmesser von 1,4 m für den ersten Leitungsabschnitt. Der zweite Leitungsabschnitt hat einen Nenndurchmesser von 1,2 m (siehe Tabelle 3-5).

Tabelle 3-5: Parameter und Dimensionierung der Transportleitung (^[1] entspricht Volllaststunden der Elektrolyse; ^[2] entspricht maximaler H₂-Produktion der Elektrolyse)

Parameter	Einheit	Leitungsabschnitt 1	Leitungsabschnitt 2
Länge L_R	km	400	2.600
Durchmesser d_R	m	1,4	1,2
Max. Druck $p_{R,max}$	bar	100	100
Max. Gasgeschwindigkeit $v_{G,max}$	m/s	28	20
Temperatur T_R	°C	12	12
Druckverlust Δp	bar/km	0,285	0,175
Auslastung	h/a	2.475 ^[1]	4.500
Max. Volumenstrom $\dot{V}_{G,max}$	Mio. m ³ /h (NTP)	13,7 ^[2]	7,5
Sicherheitsfaktor S	-	1,6	1,6
Benötigte Stahlmenge (L360)	kg/m	1.133	833

Die Elektrolyse erzeugt Wasserstoff bei einem Druck von 30 bar. Von den einzelnen Elektrolysemodulen muss der Wasserstoff anschließend über Zubringerleitungen zur Einspeisestation transportiert werden. Der Druckverlust in den Zubringerleitungen zwischen den Modulen und der Einspeisestation beträgt aufgrund der Distanz durch den hohen Flächenbedarf der Elektrolyseanlagen ca. 10 bar. In der Einspeisestation wird der Wasserstoff auf den Rohrleitungsdruck von 100 bar verdichtet. Dabei wird angenommen, dass die Einspeisestation nahe der PV-Anlage stationiert ist, weshalb der Antrieb über einen Elektromotor erfolgt. Entlang der Transportleitung sind weitere Verdichterstationen notwendig, um den Druckverlust aufgrund von Wandreibung und Dissipation zu überwinden. Diese Verdichter werden mit Wasserstoffturbinen angetrieben. Im ersten Abschnitt der Rohrleitung sind die Verdichter auf den Gasfluss bei maximaler Elektrolyseleistung ausgelegt. Somit sind die Verdichterstationen im Leitungsabschnitt 1 größer dimensioniert als im Leitungsabschnitt 2. In Tabelle 3-7 sind Parameter zur Einspeisestation und den Verdichterstationen entlang der Transportleitung aufgeführt. Die zu überwindende Druckdifferenz ergibt sich aus dem Druckverlust (siehe Tabelle 3-5) und dem Abstand zwischen den Verdichterstationen. Die Berechnung der Verdichterleistung erfolgt mit der Simulationssoftware Aspen Plus® unter der Annahme eines polytropen Wirkungsgrades von $\eta_{Poly} = 0,9$.

Die benötigte Verdichterleistung zur Überwindung des Druckverlustes und die damit verbundenen Kosten sind unter anderem vom Abstand zwischen den Verdichterstationen abhängig. Um die Kosten zu minimieren, wurden die Verdichterabstände zwischen 50 und 400 km variiert und die Kosten für die gesamte Strecke bei jedem Abstand berechnet (siehe Abbildung 3-5). Bei kleinen Abständen werden prinzipiell mehr Verdichterstationen benötigt und der zu überwindende Druckverlust pro Station ist geringer. Somit ist bei großen Abständen die benötigte Verdichterleistung pro Station höher. Um die Kosten in Abhängigkeit des Verdichterabstands zu berechnen, wird folgende Berechnungsvorschrift verwendet:

$$CAPEX = CAPEX_{Verd,0} \left(\frac{P_{Verd}}{P_{Verd,0}} \right)^\alpha \quad (3.1)$$

Diese Berechnungsvorschrift berücksichtigt durch den Skalierungsfaktor α den degressiven Anstieg der Investitionskosten mit der Verdichterleistung P_{Verd} . Für die Berechnung wurden die in Tabelle aufgezeigten Annahmen getroffen.

Tabelle 3-6 Annahmen der Sensitivitätsanalyse der Gestehungskosten in Abhängigkeit der Verdichterabstände

Parameter	Einheit	
Druckverlust (konstant)	bar/km	0,175
Verdichterabstand	km	50-400
$P_{\text{Verd},0}$	MW	5
CAPEX _{Verd,0} [139]	€	27.500.000
α	-	0,7
OPEX	€/a	1 % vom Invest

Aus Abbildung 3-5 geht hervor, dass die Gestehungskosten bei 200 km am geringsten ausfallen. Das Minimum ergibt sich aus dem Zusammenspiel der hohen Anzahl an Verdichterstationen bei sehr kleinen Abständen, der hohen Verdichterleistung pro Station bei großen Abständen und der degressiven Zunahme der Investitionskosten mit zunehmendem Verdichterabstand.

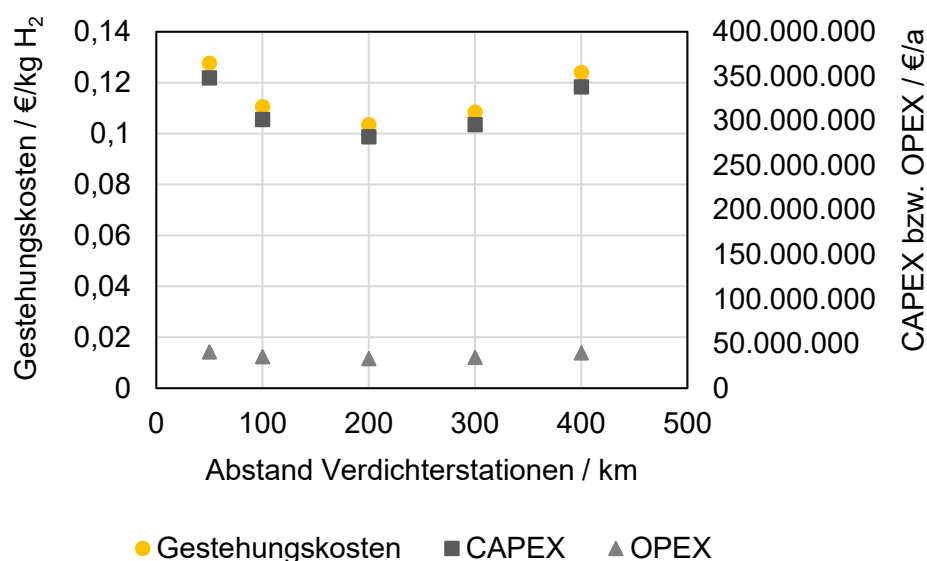


Abbildung 3-5 Beispielrechnung zu den Verdichter-Gestehungskosten in Abhängigkeit des Verdichterabstandes

Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass das Kostenminimum sensibel auf die Variation des Skalierungsfaktors reagiert. Bei einer Änderung des Skalierungsfaktors auf $\alpha = 0,6$ liegt das Minimum bei 300 km und bei $\alpha = 0,8$ bei 100 km. Weiterhin ist der Druckverlust in Realität nicht konstant, sondern steigt mit zunehmender Rohrstrecke an. Dadurch ist mit erhöhten Kosten bei großen Abständen und einem Verschieben des Minimums in Richtung kleinere Abstände zu rechnen. In dieser Berechnung ist der OPEX mit 0,1 % vom Invest berücksichtigt. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Stromkosten eines elektrischen Antriebs würde sich das Minimum durch den geringeren Strombedarf hin zu kurzen Abständen verschieben.

Aufgrund der hier vereinfachten Annahmen und der hohen Unsicherheiten beim Skalierungsfaktor wurde sich an den gängigen Abständen von Erdgasverdichtern orientiert. Der Abstand zwischen Erdgasverdichtern ergibt sich nach einem maximalen Druckverlust von $\Delta p \approx 50$ bar, was beim H₂-Transport ca. 250 km entspricht (siehe Leitungsabschnitt 2).

Tabelle 3-7: Parameter und Dimensionierung der Verdichterstationen (*¹ Druckverlust von 10 bar zwischen Elektrolyseanlage und Einspeisestation)

Parameter	Einheit	Einspeisestation	Leitungsabschnitt 1	Leitungsabschnitt 2
Abstand Verdichterstationen Δs	km	-	133	250
Anzahl Verdichterstationen n_{VS}	-	1	2	11
Druck Saugseite p_s	bar	20 ^{*1}	62	56
Druck Druckseite p_D	bar	100	100	100
Auslegung auf max. Volumenstrom $\dot{V}_{G,max}$	Mio. m ³ /h (NTP)	13,7	13,7	7,5
Kapazität pro Station P_{VS}	MW	986	246	165

Umrüstung bestehender Erdgasinfrastruktur

Alternativ zur Erstellung einer neuen Infrastruktur besteht die Möglichkeit, bestehende Erdgasleitungen für den Wasserstofftransport umzurüsten. Von der MENA-Region nach Europa verlaufen die Transportleitungen Maghreb-Europe Gas (max. 161,6 TWh/a Erdgas), Medgaz (max. 105,5 TWh/a Erdgas), Trans-Mediterranean (max. 419,9 TWh/a Erdgas), Greenstream (163,9 TWh/a Erdgas). Eine weitere Transportleitung Galsi ist in Planung [140]. Bei der Umrüstung einer Erdgasleitung auf Wasserstoff ist die niedrigere Energiedichte von H₂ zu beachten. Bei gleichem Druck enthält ein Kubikmeter Wasserstoff nur ein Drittel des Energieinhalts von Erdgas. Jedoch kann der Volumenstrom von Wasserstoff aufgrund des niedrigeren Druckverlusts höher gewählt werden als der Volumenstrom von Erdgas. Somit kann beim Transport von reinem Wasserstoff bis zu 80 % der Energiemenge im Vergleich zu Erdgas transportiert werden [6].

Die Umrüstung bestehender Erdgasleitungen beinhaltet einige Herausforderungen. Vor dem Umrüstungsprozess müssen unerwünschte Rückstände aus der Erdgasleitung mit Hilfe von Stickstoff gespült werden. Danach erfolgt das Monitoring der Leitungen, um Defekte ausfindig zu machen und dem Ersetzen von Armaturen. [6] Weiterhin müssen die umgerüsteten Rohrleitungen gegebenenfalls bei niedrigerem Druck betrieben werden, um einer Beeinträchtigung des Rohrwerkstoffs durch Wasserstoffversprödung entgegenzuwirken. Eine weitere Möglichkeit, Wasserstoffversprödung zu verhindern, ist die schützende Beschichtung der Rohrleitungen. Bezüglich der Verdichterstationen ist noch unklar, ob eine Umrüstung oder ein kompletter Austausch sinnvoller ist.

Schiffstransport von Flüssigwasserstoff

Wie beim Transport von Flüssigerdgas ist es prinzipiell möglich, Wasserstoff in flüssiger Form (LH₂) per Schiff zu transportieren. LH₂-Tanker sind bisher noch nicht für den Regelbetrieb verfügbar. Es gibt jedoch verschiedene Projekte, die sich mit der Entwicklung von LH₂-Tankern beschäftigen. Beispielsweise gelang es Kawasaki im Rahmen des Pilotprojekts HYSTRA

(CO₂-free Hydrogen Energy Supply Chain Technology Research Association) den ersten Flüssigwasserstofftanker weltweit zu erbauen [141]. Um Wasserstoff in flüssiger Form zu transportieren, muss er auf eine Temperatur von -253 °C gekühlt werden. Hierfür sind 20 - 45 % des Energieinhalts von Wasserstoff notwendig [142].

Wasserstofftanks werden in der Regel doppelwandig ausgelegt, mit einem Vakuum zwischen den Behälterwänden. Trotz Isolation ist eine Verdampfung geringer Mengen des Wasserstoffs innerhalb der Behälter unvermeidbar (boil-off), weshalb zur Vermeidung von Druckerhöhung kleine Mengen an Gas abgelassen werden müssen [143]. Das Boil-off-Gas (ca. 0,2 % am Tag) sollte sinnvollerweise als Treibstoff für das Schiff genutzt werden.

Chemisch gebundener Wasserstoff: LOHC und Ammoniak

Neben dem Transport von komprimiertem und verflüssigtem Wasserstoff besteht die Möglichkeit, Wasserstoff chemisch gebunden zu transportieren. Beispiele für chemisch gebundenen Wasserstoff sind LOHC (liquid organic hydrogen carrier) und Ammoniak. LOHC's sind organische Substanzen, die Wasserstoff durch Hydrierung aufnehmen (z. B. Umwandlung von DBT (Dibenzyltoluol) zu H18-DBT) und durch Dehydrierung wieder abgeben können. [144] Ein Liter DBT kann beispielsweise 600 l Wasserstoff aufnehmen. LOHC's können ohne Kühlung als Flüssigkeit transportiert werden. Ammoniak wird bei einer Temperatur von 33 °C flüssig und der benötigte Energieaufwand zur Verflüssigung beträgt weniger als 0,1 % des Energieinhalts von Ammoniak [145]. Allerdings sind beim Wasserstofftransport in Form von Ammoniak und LOHC Anlagen zur chemischen Umwandlung erforderlich. So sind Anlagen zur Hydrierung der LOHC vor dem Transport notwendig und nach Anlandung am Zielort weitere Anlagen zur Dehydrierung. Nachdem der Wasserstoffträger LOHC dehydriert ist, muss dieser wieder an seinen Ursprungsort zurücktransportiert werden. Der Transport kann prinzipiell per Rohrleitung oder Schiff erfolgen. [146]

3.1.2 Ökonomische Bewertung

H₂-Herstellung

Für die Wirtschaftlichkeit der Elektrolyseanlagen sind neben den Stromkosten die Herstellungskosten von Bedeutung. Die dieser Kostenrechnung zugrundeliegenden spezifischen Investitions- und Betriebskosten für die Meerwasserentsalzung, die PEM-Elektrolyse und PV-Anlage sind in Tabelle 3-8 aufgeführt. Die Investitionskosten setzen sich aus den Kosten für Stacks, Anlagenperipherie und der Gasreinigung (Sauerstoffentfernung, Trocknung) zusammen. Zusätzlich wurden Kosten für Anschlussleitungen zur Einspeisestation berücksichtigt. Die Betriebskosten werden maßgeblich durch die Stromkosten bestimmt und sind in den variablen Betriebskosten zusammengefasst. Neben den variablen Betriebskosten beinhalten die fixen Betriebskosten laufende Kosten für Wartung und Instandhaltung und Kosten für die Stack-Erneuerung.

Tabelle 3-8: Spezifische Investitions- und Betriebskosten für PEM-Elektrolyse [14], PV-Anlage [147] und Meerwasserentsalzung [135] (*¹ kW (p) (Kilowatt Peak): unter Standard-Testbedingungen von Solarmodulen abgegebene Leistung; *² Berücksichtigung von Skaleneffekten)

Anlage	Kostengröße	Einheit	Kosten (2020)
PEM-ELY	Investition	€/kW (el)	619* ²
	Fixe Betriebskosten (O&M)	€/kW (el)/a	13
	Fixe Betriebskosten (Stackerneuerung)	€/kW (el)/a	12
PV-Anlage	Investition	€/kW (p)* ¹	550
	Betriebskosten	€/kW (p)/a	12
Meerwasserentsalzung	Investition	€/(m ³ H ₂ O/d)	2.673
	Betriebskosten	€/(m ³ H ₂ O/d)/a	708

Die Auslegung der notwendigen PV-Leistung ergibt sich aus der gewünschten Wasserstoffmenge von 120 TWh/a. Mit Hilfe der Kenndaten des Elektrolyseurs (siehe Tabelle 3-4) wird der jährliche Strombedarf von 164,4 TWh für die Erzeugung ermittelt. Aus den Wetterdaten und den Wirkungsgraden der PV-Anlage (siehe Kapitel 3.1.1) resultiert die benötigte installierte PV-Leistung. Da PV-Strom nicht 24 Stunden am Tag zur Verfügung steht, ergibt sich durch Optimierung von installierter PV- und Elektrolyse-Leistung ein wirtschaftliches Optimum hinsichtlich der H₂-Gestehungskosten.

Um die geringsten H₂-Gestehungskosten zu ermitteln, wird das Verhältnis der installierten Elektrolyseleistung und der installierten PV-Peakleistung ($P_{\text{ELY}}/P_{\text{PV}}$) variiert (siehe Abbildung 3-6). Dabei wird die installierte PV-Peakleistung konstant gehalten und die installierte Elektrolyseleistung variiert. Die Volllaststunden der Elektrolyse ergeben sich aus der jährlich genutzten Energiemenge für die H₂-Produktion und der installierten Elektrolyseleistung. Die Ausnutzung des PV-Stroms gibt an, wie viel Prozent des produzierten PV-Stroms von der Elektrolyse zur Wasserstoffproduktion genutzt wird.

Wie Abbildung 3-6 zeigt, sind hohe Volllaststunden der Elektrolyse von 3.828 h/a nur bei sehr geringer Ausnutzung der installierten PV-Leistung (22 %) möglich. Durch die geringe genutzte Energiemenge ist der Strombezugspreis mit 0,14 €/kWh sehr teuer, sodass auch die Gestehungskosten für Wasserstoff mit 0,23 €/kWh (H₂) hoch ausfallen. Die genutzte Energiemenge enthält zusätzlich zum Strombedarf der Elektrolyse den Strombedarf, der für die Einspeisestation benötigt wird. Die geringsten Stromkosten werden bei vollständiger Ausnutzung des installierten PV-Stroms erreicht. Allerdings ist in diesem Fall ($P_{\text{ELY}}/P_{\text{PV}}=1$) die Elektrolyse mit 1.707 h/a fast zu keinem Zeitpunkt zu 100 % ausgelastet. Durch die geringe Ausnutzung der installierten Elektrolyseleistung erhöhen sich die spezifischen Investitionskosten der Elektrolyse (CAPEX ELY). Diese hohen Investitionen bei gleichzeitig geringen Volllaststunden der Elektrolyse erhöhen wiederum die Wasserstoff-Gestehungskosten.

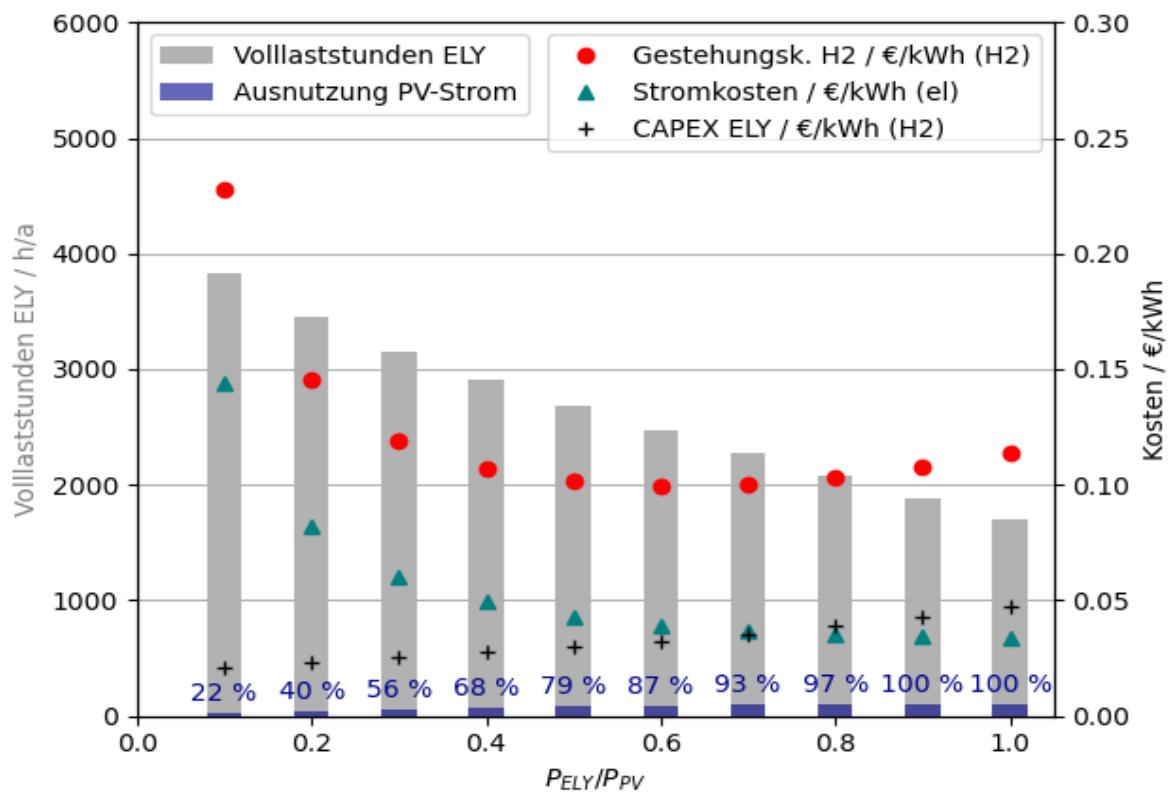


Abbildung 3-6: Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der installierten Elektrolyse- und PV-Peakleistung und den Volllaststunden, Stromkosten und H₂-Gestehungskosten (Berechnet mit Annuitätenmethode) für das Jahr 2020

Aus der Optimierung geht hervor, dass die niedrigsten H₂-Gestehungskosten bei $P_{ELY}/P_{PV} = 0,6$ liegen. Daraus ergeben sich Volllaststunden der Elektrolyse in Höhe von 2.475 h/a und eine Stromausnutzung von 87 %. Die absolute installierte Elektrolyseleistung zur Produktion von 120 TWh Wasserstoff im Jahr ergibt sich aus dem Wirkungsgrad der Elektrolyse und den Volllaststunden zu 66,4 GW (el). Demnach ist eine installierte PV-Peakleistung von 110,7 GW notwendig. Die Investitions- und Betriebskosten der PEM-Elektrolyse und der PV-Anlage, die sich aus den spezifischen Kosten (Tabelle 3-8) und den installierten Leistungen ergeben, sind in Tabelle 3-9 aufgeführt. Zusätzlich sind die Kosten für die Meerwasserentsalzung, inklusive Kosten für Wasserleitungen von der Küste ins Landesinneren berücksichtigt. Die Betriebskosten der Meerwasserentsalzung umfassen eine Vor- und Nachbehandlung der Chemikalien, Membranaustausch, Stromkosten, Lohnkosten und Entsorgung der Sole.

Tabelle 3-9 Investitions- und Betriebskosten der PEM-Elektrolyse [14], PV-Anlage [147] und Meerwasserentsalzung [135] (^[1] inklusive Anschlussleitungen für Meer- und Frischwasser) für eine Produktionskapazität von 120 TWh Wasserstoff pro Jahr

Anlage	Kostengröße	Einheit	Kosten (2020)
PEM-ELY	Investition ^[1]	Mrd. €	41,50
	Betriebskosten (O&M+Stack+Strom)	Mrd. €/a	8,10
PV-Anlage	Investition	Mrd. €	60,89
	Betriebskosten	Mrd. €/a	1,33
MW-Entsalzung	Investition	Mio. €	275
	Betriebskosten	Mio. €/a	72

Die aus den Investitions- und Betriebskosten resultierenden Gestehungskosten betragen 0,039 €/kWh (el) für die Stromerzeugung, 0,03 €/kg (H₂) für die Meerwasserentsalzung und 10 ct/kWh (H₂) bzw. 3,93 €/kg (H₂) für die Wasserstoffherstellung (Tabelle 3-10).

Tabelle 3-10: Zusammenfassung Gestehungskosten der H₂-Herstellung für eine Produktionskapazität von 120 TWh Wasserstoff pro Jahr

	Einheit	Kosten (heute)
Stromkosten	€/kWh (el)	0,039
Wasserkosten	€/kg (H ₂)	0,03
H ₂ -Herstellungskosten über ELY	€/kg (H ₂)	3,93
Gesamte Gestehungskosten	€/kg (H ₂)	3,96

Zukünftig ist zu erwarten, dass durch Effizienzsteigerung der Elektrolysesysteme die Investitionskosten der Elektrolyseure sinken werden. Dadurch sinken auch die Stromkosten. Unter diesen und in Tabelle 3-11 aufgeführten Annahmen werden die Gestehungskosten von Wasserstoff für das Jahr 2030 auf 2,32 €/kg und für das Jahr 2050 auf 1,69 €/kg berechnet.

Tabelle 3-11: Annahmen [14] und perspektivische Kosten der H₂-Herstellung über Elektrolyse für das Jahr 2030 und 2050 (^[1]: Berücksichtigung von Skaleneffekten)

	Einheit	2030	2050
Erzeugte H ₂ -Menge	TWh/a	120	120
Strombedarf	kWh (el)/m ³	4,8	4,35
Wirkungsgrad ELY (brennwertbezogen)	%	74	81
Volllaststunden	h/a	2.475	2.475
Strompreis	€/kWh	0,024 [136]	0,014 [148]
Spez. CAPEX ^[1]	€/kW (el)	417	414
Spez. OPEX	€/kW (el)	8	7
H ₂ -Herstellungskosten über ELY	€/kg (H ₂)	2,32	1,69

H₂-Transport

Die Kosten für den Rohrleitungstransport setzen sich aus den Kosten für das Rohrleitungsmaterial, den Verlegekosten und den Kosten für die Verdichtung zusammen. Für das Rohrleitungsmaterial wird ein Stahlpreis von 1.200 €/t für wasserstoffresistenten Stahl (L360) angesetzt. Aus der Berechnung für die benötigte spezifische Materialmenge (siehe Tabelle 3-5) ergeben sich für eine Länge von 3.000 km Materialkosten in Höhe 3,14 Mrd. €. Die Verlegekosten hängen stark von den örtlichen Gegebenheiten ab. Der Verlauf durch ein Gebirge bringt beispielsweise höhere Kosten mit sich als ein Verlauf über Felder und Wiesen. In dieser Betrachtung werden mittlere Verlegekosten angenommen, welche die Kosten für Verlegung, Arbeitskosten und Grabung enthalten [149]. Die Verlegekosten ergeben sich demnach für eine Rohrleitung mit 3.000 km Länge zu 6,83 Mrd. €. Aus den Materialkosten und Verlegekosten können spezifische Kosten in Höhe von 3.226 €/m für die Transportleitung ermittelt werden. Für die Investitionskosten der Verdichterstationen werden Kosten von 3,5 Mio. €/MW für komplexe Erdgasverdichter angenommen [139]. Die Betriebskosten bei der Einspeisestation setzen sich aus den Kosten für Wartung und Betrieb (1 % der Investition) und Stromkosten zusammen (3,9 ct/kWh). In Tabelle 3-12 sind die Kosten für den Rohrleitungstransport zusammengefasst.

Tabelle 3-12: Investitions- und Betriebskosten für den Rohrleitungstransport

	Einheit	Kosten (2020)
Rohrleitungsmaterial	Mrd. €	3,14
Verlegung Rohrleitungen	Mrd. €	6,83
Material + Verlegung spez.	€/m	3.226
Verdichtung spez.	Mio. €/MW	3,5
Einspeisung CAPEX	Mrd. €	3,47
Einspeisung OPEX	Mio. €/a	142,52
Verdichtung CAPEX	Mrd. €	7,98
Verdichtung OPEX	Mio. €/a	79,77
Summe CAPEX	Mrd. €	21,42
Summe OPEX	Mio. €/a	222,29

Um die Kosten des Rohrleitungstransports einordnen zu können und anderen Transportmöglichkeiten gegenüberzustellen, werden spezifischen Transportkosten berechnet. Diese ergeben sich aus den Investitionskosten, den Betriebskosten (siehe Tabelle 3-12) und der Wasserstoffmenge als Bezugsgröße. Die Bezugsgröße für die Rohrleitungskosten und die Einspeisestation ist die produzierte Wasserstoffmenge (120 TWh/a) und die Bezugsgröße der Verdichterstationen ist die ankommende Wasserstoffmenge an der Systemgrenze (93,7 TWh/a). Die Transportkosten für Wasserstoff durch eine neue Wasserstoffrohrleitung von Marokko nach Deutschland liegen nach dieser Kostenabschätzung bei 0,70 €/kg H₂.

Tabelle 3-13: Spezifische H₂-Transportkosten für den Rohrleitungstransport (Neubau)

	Einheit	Kosten (2020)
H ₂ -Rohrleitungstransport (Neubau)	€/kg (H ₂)	0,70

In Abbildung 3-7 sind die berechneten Transportkosten verschiedenen Kosten aus der Literatur für Umrüstung [6], LH₂-, LOHC- und Ammoniak-Schiffstransport [146] gegenübergestellt. Alle Kosten beziehen sich auf eine Transportdistanz von 3.000 km. Bei der Umrüstung einer bestehenden Erdgasinfrastruktur werden Kosten für die Umrüstung von Erdgasleitungen, Verdichterstationen, Regelventilen und Gas-Messstationen berücksichtigt. Hierbei entstehen mittlere Kosten in Höhe von 0,33 €/kg. Bei der Betrachtung des LH₂-, LOHC- und NH₃-Schiffsports sind die Kosten für Verflüssigung (1 €/kg H₂), Hydrierung (= Aufnahme H₂ in LOHC; 0,4 €/kg H₂) und Ammoniaksynthese (1 €/kg H₂) enthalten. Auch werden die benötigten Speicher am jeweiligen Import- und Export-Terminal und die jeweilige zentrale Rückumwandlung zu reinem Wasserstoff berücksichtigt. Zusätzlich ist zu beachten, dass nach der Rückumwandlung das entladene LOHC wieder zum Ursprungsort zurücktransportiert werden muss. Aus der Gegenüberstellung wird deutlich, dass für eine Transportdistanz von 3000 km eine Umrüstung der bestehenden Erdgasinfrastruktur die günstigste Transportmethode darstellt.

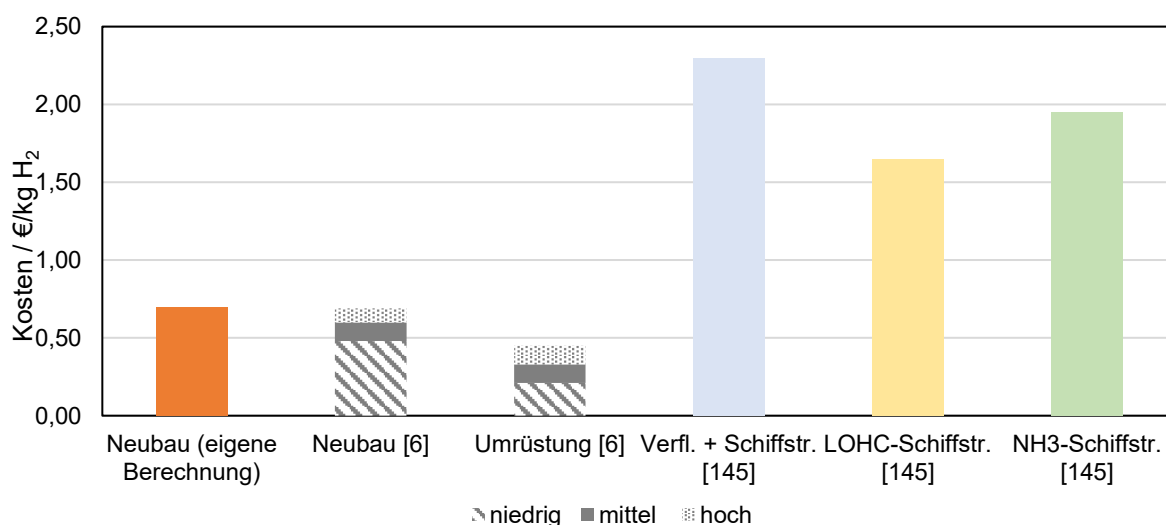


Abbildung 3-7: Gegenüberstellung der Transportkosten verschiedener H₂-Transportmöglichkeiten für eine Entfernung von 3.000 km

Gesamtkosten der grünen H₂-Produktion

Die Bereitstellungskosten des Wasserstoffs für diese Prozesskette setzen sich aus den Kosten für die Meerwasserentsalzung, den H₂-Herstellungskosten per Elektrolyse und den Kosten für den Rohrleitungstransport zusammen und betragen nach dieser Abschätzung 63,2 Mrd. €. Abbildung 3-8 veranschaulicht, wie sich die Investitionskosten anteilig zusammensetzen. Es wird deutlich, dass der größte Kostenanteil mit 41,5 Mrd. € auf die Wasserstofferzeugung fällt. Die Investitionskosten für den Wasserstofftransport per Rohrleitung werden von den Kosten für die Verdichterstationen dominiert.

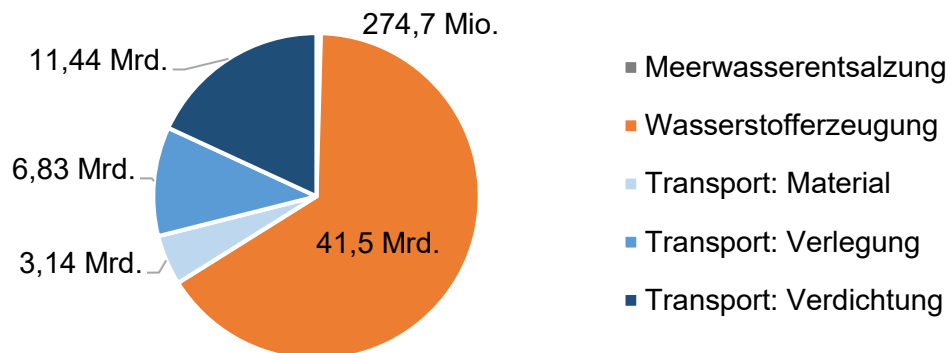


Abbildung 3-8: Gegenüberstellung der Investitionskosten für die Wasserstoffherstellung mittels Elektrolyse in Marokko und Transport in einer neu erbauten H₂-Transportleitung für das Jahr 2020

Die spezifischen H₂-Bereitstellungskosten dieser Prozesskette betragen nach dieser Abschätzung 4,63 €/kg. Ein Kostensenkungspotenzial besteht in den Investitionskosten der PEM-Elektrolyse und den Stromerzeugungskosten, die den größten Anteil der Gestehungskosten ausmachen (siehe Abbildung 3-9).

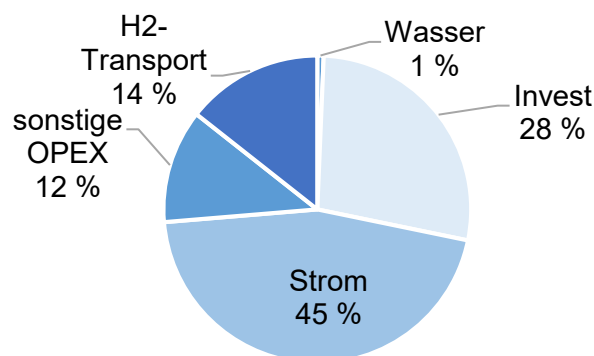


Abbildung 3-9: Verteilung Gesamtkosten der grünen Wasserstoffproduktion für das Jahr 2020

Tabelle 3-14: Gesamtkosten der grünen Wasserstoffproduktion 2020

	Einheit	Kosten (2020)
H ₂ -Herstellungskosten (inkl. Wasserkosten)	€/kg (H ₂)	3,96
H ₂ -Transportkosten (Neubau Rohrleitung)	€/kg (H ₂)	0,70
H₂-Gesamtkosten	€/kg (H₂)	4,66

Unter Berücksichtigung zukünftiger Kostensenkung für die H₂-Herstellung über PV (siehe Tabelle 3-11) ergeben sich Wasserstoffbereitstellungskosten in Höhe von 3,0 €/kg im Jahr 2030 und 2,40 €/kg im Jahr 2050 (siehe Abbildung 3-10).

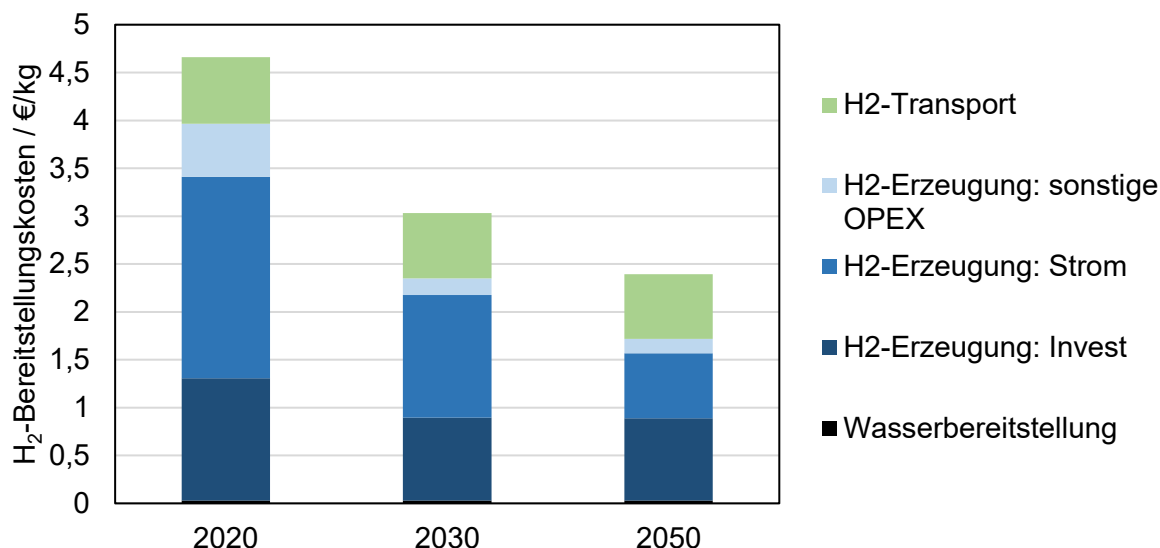


Abbildung 3-10 Zusammensetzung der Gesamtkosten der grünen Wasserstoffproduktion 2020, 2030 und 2050

Um tägliche und saisonale Schwankungen in der Stromerzeugung zu verringern, kann außerdem ein Teil des Strombedarfs der Elektrolyse über Windstrom gedeckt werden. Die Integration von erneuerbarem Strom aus Windkraft hätte zum Vorteil, dass nicht nur tagsüber, sondern auch nachts Strom für die Wasserstoffproduktion zur Verfügung steht. Somit wird die Elektrolyse höher ausgelastet und es muss weniger Fläche für die Elektrolyse vorgehalten werden. Bei gleichbleibender Wasserstoffproduktion ist so eine geringere installierte Elektrolyseleistung notwendig, was ein Sinken der Investitionskosten zur Folge hat. Jedoch ist Windstrom an Orten hoher Sonneneinstrahlung ungefähr doppelt so teuer wie PV-Strom [136], wodurch die Betriebskosten ansteigen. Gleichzeitig kann bei weniger fluktuierender Strombereitstellung auch Wasserstoff kontinuierlicher produziert werden. Dadurch muss weniger Wasserstoff zwischengespeichert werden und der erste Teil der Rohrleitung, der hier als H₂-Zwischenspeicher fungiert, könnte kleiner dimensioniert werden. Um eine Aussage treffen zu können, welcher Effekt überwiegt und wie sich die vielen Änderungen auf die H₂-Gestehungskosten auswirken, müssen weitere technische Auslegung und wirtschaftlichen Optimierung durchgeführt werden.

3.1.3 Energetische Bewertung

Die energetische Ausnutzung der gesamten Prozesskette setzt sich aus dem Nutzen und Aufwand zusammen. Der Nutzen besteht aus dem Wasserstoff, welcher in Deutschland an der Systemgrenze zur Verfügung steht. Dieser wird ins Verhältnis zum Aufwand gesetzt, welcher sich aus dem elektrischen Energiebedarf für die Meerwasserentsalzung, Elektrolyse und der Eispeisestation zusammensetzt (siehe Abbildung 2-22).

Der Wirkungsgrad der Elektrolyse ergibt sich aus dem Verhältnis des Energieinhalts des produzierten Wasserstoffs und der benötigten Strommenge (siehe Gleichung (3.2)) und wird mit $\eta_{ELY} = 0,73$ (brennwertbezogen) angenommen [14].

$$\eta_{ELY} = \frac{\dot{V}_{H_2,Produkt} * H_{S,H_2}}{P_{ELY}} \quad (3.2)$$

Bei einer Wasserstoffproduktion von 120 TWh/a ist demnach ein Energieaufwand von 164,4 TWh/a (el) notwendig (siehe Abbildung 3-11). Die Differenz von 44,4 TWh/a setzt sich aus internen Umwandlungsverlusten im Stack (25,2 TWh/a) und Abwärme bei 50-100 °C (19,2 TWh/a) zusammen. Die Abwärme kann am vorgesehenen Standort in Marokko vermutlich nicht sinnvoll genutzt werden.

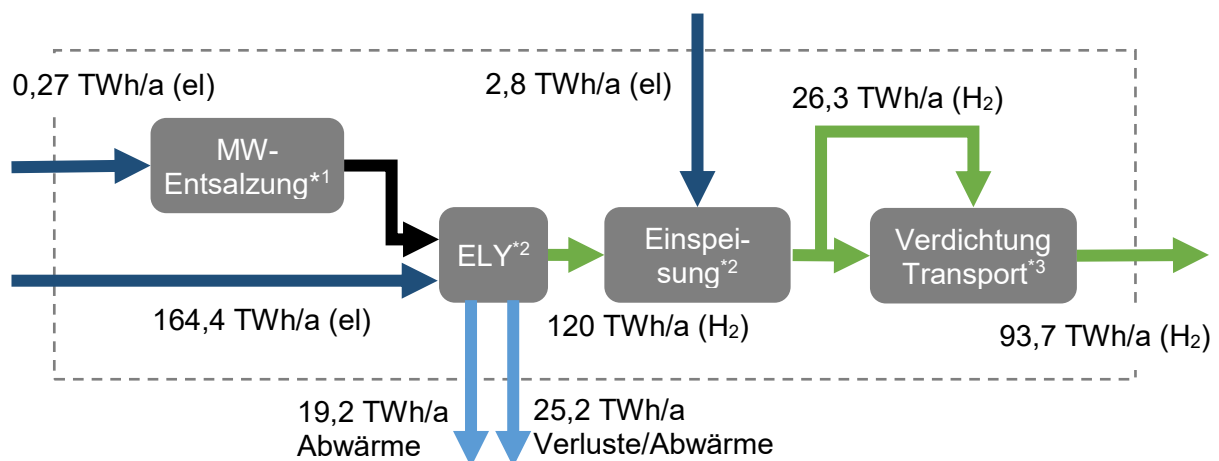


Abbildung 3-11: Energieströme der Prozesskette der H₂-Erzeugung über Wasserelektrolyse.
^{*1} 8.000 h/a, ^{*2} 2.475 h/a, ^{*3} 4.500 h/a

Der Energiebedarf der Meerwasserentsalzung liegt bei ca. 8 kWh (el)/m³ H₂O [135]. Bei einem Wasserbedarf von 0,001 m³ H₂O/m³ H₂ und einer H₂-Produktion von 120 TWh/a werden demnach 0,27 TWh/a elektrische Energie benötigt.

Für die Konditionierung des Wasserstoffs für den Transport von Marokko nach Deutschland ist eine Anfangsverdichtung bei der Einspeisung notwendig und weitere Zwischenverdichtungen. Die Berechnung des notwendigen Energiebedarfs für die Verdichtung erfolgt durch das Simulationsprogramm Aspen Plus®. Hierbei wird eine polytrope Verdichtung mit einem Wirkungsgrad von $\eta_{Verd,poly} = 0,9$ angenommen. Die Verdichterleistung wird durch Gleichung (3.3) beschrieben.

$$P_{Verd} = \frac{F_{ein} p_{ein} v_{ein}}{\eta_{Verd,poly} \left(\frac{n-1}{n} \right)} \left[\left(\frac{p_{aus}}{p_{ein}} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad (3.3)$$

F_{ein} = Molenstrom

v_{ein} = molares Volumen

$\eta_{Verd,poly}$ = polytroper Verdichterwirkungsgrad

n = Polytropenkoeffizient

Die Verdichter der Einspeisestation werden mit elektrischer Energie betrieben. Die elektrische Antriebsleistung für die Einspeisung $P_{Einspeisung}$ ergibt sich aus der Verdichterleistung, dem Wirkungsgrad der Antriebswelle $\eta_{Verd,Welle} = 0,98$ und dem elektrischen Wirkungsgrad $\eta_{Verd,el} = 0,9$ zu ca. 2,8 TWh/a (el). Entlang der Transportleitung erfolgt der Antrieb der Verdichter über Wasserstoffturbinen. Ähnlich wie beim EG-Transport wird somit das vor Ort vorhandene Gas genutzt. An Orten guter elektrischer Anbindung könnte ein elektrischer Antrieb ebenfalls in Betracht gezogen werden. Mit einem Wirkungsgrad von $\eta_{Turbine} = 0,35$ für die Wasserstoffturbinen beträgt der gesamte Energiebedarf für die Wasserstoffverdichtung entlang der Transportleitung 26,3 TWh (H_2). Demnach stehen an der Systemgrenze noch 93,7 TWh/a Wasserstoff zur Verfügung.

Für eine Gesamtbilanz der Prozesskette wird der energetische Ausnutzungsgrad η_{ges} berechnet. Dieser setzt sich aus dem Verhältnis der zur Verfügung stehenden Wasserstoffmenge an der Systemgrenze und dem energetischen Aufwand für die Meerwasserentsalzung, Elektrolyse sowie Einspeisung und Rohrleitungstransport zusammen (siehe Gleichung (3.4)).

$$\eta_{ges} = \frac{\dot{V}_{H_2,Produkt} * H_{S,H_2}}{P_{ELY} + P_{MWE} + P_{Einspeisung}} \quad (3.4)$$

Unter der Annahme, dass die Abwärme der Elektrolyse nicht genutzt werden kann beträgt der energetische Ausnutzungsgrad 56 %. Falls die Abwärme genutzt werden könnte, erhöht sich der Nutzen um den Energiegehalt der Abwärme wodurch der energetische Ausnutzungsgrad auf 67 % steigt.

3.1.4 Ökologische Bewertung

Für das Carbon-Footprint-Assessment der Elektrolyse am Fallbeispiel der Wasserstoffproduktion in der MENA-Region werden als Betriebsmittel nur Wasser und Strom berücksichtigt. Da die Treibhausgasemissionen der Herstellung der Elektrolyseure in der Regel vergleichsweise gering ausfallen, sind diese in der hiesigen Betrachtung nicht mit aufgeführt [150]. Der Transport des Wasserstoffs durch eine Pipeline nach Deutschland wird mitberücksichtigt. Zum Ausgleich des Druckverlustes über die Transportlänge wird ein wasserstoffbetriebener Verdichter mit Konditionierungs- und Transportverlusten von 8 % pro 1.000 km angenommen (siehe Berechnungen 3.1.3 und [151]). Auf die Herstellung der Rohrleitung wird hier ebenfalls verzichtet. Unter Berücksichtigung der langen Lebensdauer der Rohre (ca. 30 - 40 Jahre) kann davon ausgegangen werden, dass der Anteil der CO_2 -Äquivalente der dann pro Jahr anfällt, vernachlässigbar ist [149].

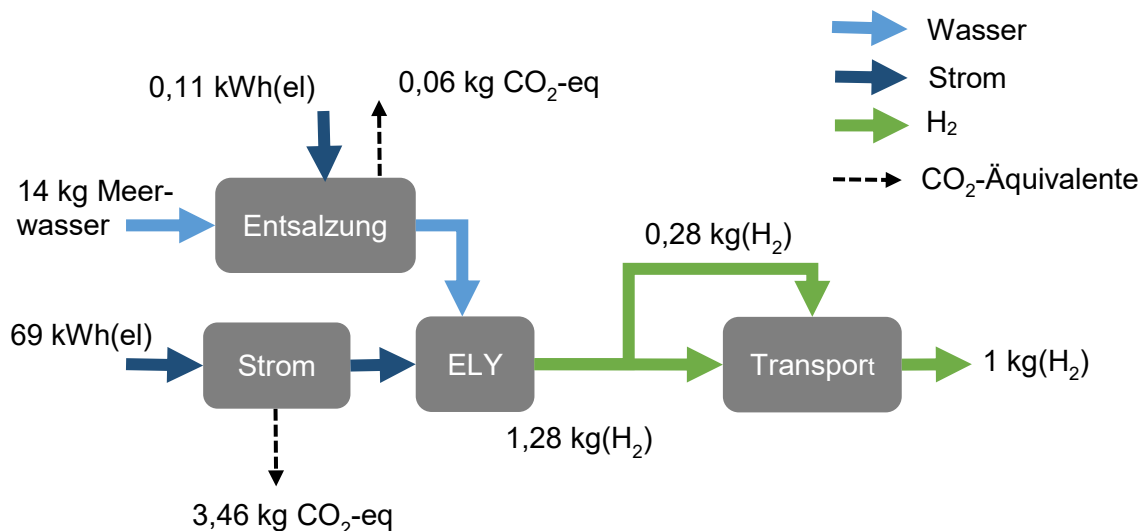


Abbildung 3-12: CO₂-Bilanz der Wasserstoffherstellung durch Elektrolyse nach [5, 135, 150]

Abbildung 3-12 zeigt das Schema der CO₂-Bilanz für die Wasserstoffproduktion in der Prozesskette der MENA-Region. Enthalten sind die Prozessschritte der Meerwasserentsalzung, der Elektrolyse und des Transports durch eine Rohrleitung über 3000 km nach Deutschland. Für den Wasserbedarf wird ein Wert von 11 kg pro kg (H₂) angenommen (siehe Kapitel 3.1.1). Da von einer nicht ausreichenden Wasserversorgung ausgegangen werden kann, soll Meerwasser durch eine Meerwasserentsalzung für die Elektrolyse aufbereitet werden (siehe Kapitel 3.1). Der Energiebedarf für diesen Vorgang entspricht 8 kWh/m³ (Wasser) [135] und der Strombedarf wird über Solarstrom gedeckt.

Durch die entstehenden Komprimierungs- und Transportverluste und der Annahme eines wasserstoffbetriebenen Verdichters treten entsprechende Verluste auf (siehe Kapitel 3.1.1). Umgerechnet auf den Mehraufwand an Wasserstoff durch den Transport ergibt sich ein Einsatz von 13,64 kg (Wasser) in der Meerwasserentsalzung mit einem Strombedarf von 0,11 kWh (el) pro kg (H₂)¹ (der in Deutschland ankommt). Der Strombedarf für die Elektrolyse selbst beträgt 54 kWh/kg (H₂) (siehe Tabelle 3-4, vgl. [5], [150]). Auf Grund des H₂-Bedarfs für die Zwischenverdichtung steigt der Strombedarf auf 69 kWh(el) pro kg (H₂) (der in Deutschland ankommt). Eine Übersicht der benötigten Betriebsmittel pro kg (H₂) mit und ohne Transportberücksichtigung sind in Tabelle 3-15 zu finden.

Tabelle 3-15: Übersicht Bedarf Betriebsmittel mit und ohne Transportberücksichtigung

Betriebsmittel	Bedarf pro kg (H ₂)	Bedarf pro kg (H ₂) inkl. Transport*	Carbon-Footprint (Bedarf inkl. Transport)
Strom	54 kWh (el)	69 kWh (el)	3,46 kg CO ₂ -eq
Wasser	11 kg	14 kg	0,06 kg CO ₂ -eq
* durch Transportverluste von 8 % pro 1000 km entsteht ein zusätzlicher Bedarf an H ₂ für die Verdichter. Dieser Mehrbedarf entspricht 0,28 kg (H ₂) für die Transportlänge von 3000 km und resultiert in dementsprechend höheren Strom- und Wasserbedarfen			

¹ 13,64 kg(Wasser)/kg(H₂) * 8 kWh/m³(Wasser)/1000 kg/m³ = 0,11 kWh/kg(H₂)

Bilanziell werden der Meerwasserentsalzung 0,06 kg CO₂-Äquivalente und der Produktion des Wasserstoffs in der Elektrolyse mit PV-Strom 3,46 kg CO₂-Äquivalente zugeordnet. Diese Emissionen sind nicht prozessbedingt, sondern sind der Umlage der Herstellungsemissionen der Anlagen geschuldet. Dabei sind ca. 22 % der Emissionen dem Transport über 3000 km zuzurechnen.

Abbildung 3-13 zeigt den Carbon-Footprint der Prozesskette aus der MENA-Region. Die transportbedingten CO₂-Emissionen sind dabei getrennt dargestellt (durch den Mehrbedarf an Strom und Wasser). Die CO₂-Emissionen für den Wasser- und Strombedarf der Elektrolyse sind dabei auf 1 kg (H₂) bezogen. Der treibende Faktor bei der Bewertung des Carbon-Footprint ist aufgrund des hohen Strombedarfs der Elektrolyse weiterhin der Herstellungsprozess.

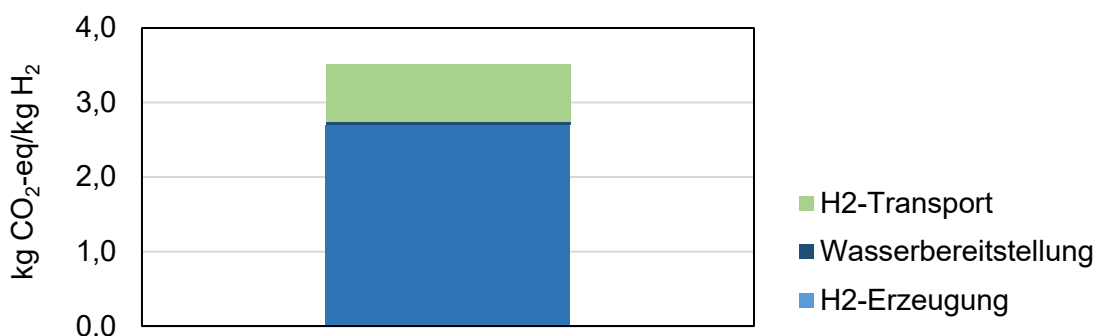


Abbildung 3-13: Auswirkungen der Wasserstoffbereitstellung via Elektrolyse in der MENA-Region mit Wasser aus Meerwasserentsalzungsanlage und Rohrleitungstransport nach Deutschland auf das Treibhausgaspotenzial ohne Herstellung Rohrleitung

Die ökologische Bewertung der Elektrolyse ist aufgrund des hohen Strombedarfs unmittelbar vom Carbon-Footprint des verwendeten Stroms abhängig. Durch eine Verwendung von Strom aus Windkraft können die spezifischen Emissionen auf 0,5 – 1,0 kg CO₂-eq/kg (H₂) gesenkt werden. Durch eine Verwendung des deutschen Strommix (2019) würden ca. 20 kg CO₂-eq/kg (H₂) anfallen.

3.1.5 Risikobewertung

Grundsätzlich scheint die technische Umsetzung eines internationalen Großprojektes wie die Erzeugung von Wasserstoff in der MENA-Region und der Pipeline-Transport nach Europa machbar. Dieses Projekt ist mit dem leitungsgebundenen Transport von Erdgas aus Sibirien nach Mitteleuropa bzw. die Südroute der europäischen Erdgasversorgung aus Azerbaidschan nach Italien durch die Adria und den Bosphorus vergleichbar.

Als wirtschaftliches Risiko dürfte der Wasserstoffpreis für regenerativ erzeugtes Gas und die Kundenakzeptanz bzw. Zahlungsbereitschaft der Kundschaft für einen Aufpreis gegenüber dem grauen Wasserstoff zu nennen sein.

Aufgrund der Internationalität eines solchen Großvorhabens ist die politische Unterstützung entscheidend für seine Anbahnung, Genehmigung und Umsetzung. Die positive Bewertung von Marokko im Rahmen potenzieller Wasserstoff-Kooperationspartnerschaften für Deutschland einerseits lässt darauf schließen, dass grundsätzlich die Zustimmung der Bundesregierung für ein solches Projekt erreicht werden könnte.

Derzeit befinden sich viele Regularien bezüglich der Wasserstoffproduktion und -einspeisung noch in Diskussion. Es werden zukünftig konkretere Beschlüsse diesbezüglich getroffen. Es ist daher zu beachten, dass der aktuelle Stand der rechtlichen und regulatorischen Einordnung sich in den kommenden Monaten ändern wird.

Des Weiteren müssen die rechtlichen Vorgaben zur Wasserstoffherstellung und dem Export aus marokkanischer Sicht beachtet werden. Die dortige Akzeptanz für die benötigten großen Flächen für die PV-Anlagen müsste vor weiteren Planungen ermittelt werden.

3.2 Blaue H₂-Produktion: Dampfreformierung mit CCS

3.2.1 Beschreibung und technische Bewertung

Da die Bereitstellung ausreichender Mengen grünen Wasserstoffs an den signifikanten Ausbau der Erzeugungskapazitäten erneuerbarer Energien gebunden ist, erfordert die flächendeckende Umsetzung Zeit und Investitionen. Um den Übergang hin zu emissionsarmen Wasserstoffs zu beschleunigen, bietet die etablierte Wasserstoffherstellung aus Erdgas mit zusätzlicher Kohlenstoffdioxidabscheidung als Brückentechnologie großes Potenzial. Die folgende Betrachtung der Dampfreformierung mit CCS (siehe Abbildung 3-14) geht daher davon aus, dass der Wasserstoff in Deutschland direkt bei bestehenden Verbrauchern erzeugt wird. Dafür wird eine Erzeugungskapazität von 100.000 m³/h angenommen, die z. B. für Standorte der chemischen Industrie oder auch für Inselnetze in Großstädten relevant ist.

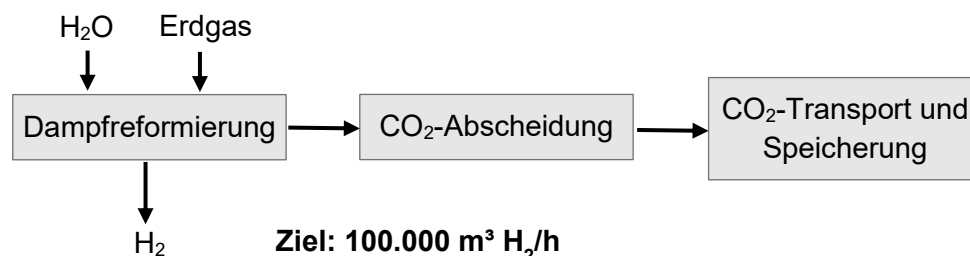


Abbildung 3-14: Schematische Darstellung der Prozesskette Dampfreformierung mit CCS

Die Dampfreformierung als technisch etabliertes Verfahren ermöglicht hier eine zuverlässige, kontinuierliche Bereitstellung großer Mengen Wasserstoff, geht jedoch mit der Bildung von CO₂ einher. Zur emissionsarmen Erzeugung ist somit stets die Abtrennung und Einlagerung des CO₂ erforderlich. Wie in Abschnitt 2.1.1 dargestellt, existieren mit der Abtrennung des CO₂

- im Reformat vor der Wasserstoffaufbereitung,
- im Restgas der Wasserstoffaufbereitung,
- im Abgas der Reformerbeheizung oder
- im Reformat bzw. Restgas bei Beheizung des Reformers mit Wasserstoff

vier technische Lösungsansätze, von denen die Abtrennung im Abgas der Reformerbeheizung die höchsten Abscheidegrade (>90%) und somit die geringsten CO₂-Emissionen ermöglicht.

Im Sinne der weitgehenden Emissionsminderung wird dieser Lösungsansatz daher bevorzugt und für die technische Bewertung herangezogen.

CO₂-Abtrennung

Dem klassischen Dampfreformierungsprozess mit beheiztem Reformer, Shift-Reaktor und Wasserstoffaufbereitung durch Druckwechseladsorption wird dazu ein Anlagenmodul hinzugefügt, in dem das CO₂ aus dem Abgasstrom abgeschieden wird. Aufgrund des nahatmosphärischen Drucks und der großen Volumenströme des Abgases werden Verfahren bevorzugt, die bei geringem Druck arbeiten, um eine energieintensive Verdichtung des Abgases zu vermeiden. Chemische Wäschen (z. B. mit Monoethanolamin) sind dazu besonders geeignet und aus der technischen Anwendung bekannt. [152–154] Das Abgas wird dabei in eine Waschkolonne geleitet und mit dem Waschmittel in Kontakt gebracht. Das CO₂ löst sich in der Aminlösung und wird chemisch gebunden, wobei bereits bei geringen Drücken hohe Beladungskapazitäten und hohe Selektivitäten gegeben sind. Die beladene Waschlösung wird anschließend regeneriert, wozu, bedingt durch die chemische Bindung, erhöhte Temperaturen (ca. 125 °C) erforderlich sind. Die benötigte Energie kann aus Abwärmeströmen der Reformierung bereitgestellt werden. Da letztere in konventionellen Reformierungsprozessen in der Regel zur Stromerzeugung genutzt werden, sinkt damit allerdings das Potenzial zur Stromerzeugung.

Dampfreformierung sowie Abgaswäsche mit Aminlösungen sind aus der technischen Anwendung bekannt und entsprechen prinzipiell dem Stand der Technik. Da bei der CO₂-Abtrennung im Zusammenhang mit der Dampfreformierung bisher eher die stoffliche Nutzung des CO₂ als die Emissionsminderung im Fokus stand, konnten allerdings verfahrenstechnisch einfachere Lösungen, wie die Abtrennung im Reformat oder Restgas, genutzt werden. Nichtsdestotrotz wurden bereits Anlagen realisiert bzw. zumindest geplant, die über eine Aminwäsche im Abgasweg verfügen (vgl. Tabelle 2-1). Die technische Umsetzbarkeit der Dampfreformierung mit CO₂-Abscheidung kann somit als gegeben angesehen werden.

H₂- und CO₂-Transport

Da der Betrieb der Anlage im Wesentlichen die Verfügbarkeit von Erdgas und elektrischer Energie erfordert, ist die Wasserstoffherzeugung an der Erdgasquelle oder beim Anwender denkbar. Letzteres bietet den Vorteil, dass die vorhandene Erdgas-Infrastruktur unverändert weiter genutzt werden kann, verbunden mit einem geringeren Aufwand und der Möglichkeit, gezielt nur einzelne Nutzer bzw. Inselnetze zu versorgen. Zudem können, zumindest anteilig, erneuerbare Gase, z.B. Biogas, einbezogen werden, die die CO₂-Bilanz weiter verbessern und die Importabhängigkeit reduzieren.

Nachteilig ist jedoch, dass die CO₂-Speicherung aufgrund der regionalen Gegebenheiten und/oder der gesellschaftlichen Akzeptanz wahrscheinlich nicht am Ort der Erzeugung bzw. in naher Umgebung erfolgen kann. Das abgetrennte CO₂ muss zu entfernten Speichern transportiert werden. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten. An Land kann das CO₂ prinzipiell per LKW, Bahn oder per Rohrleitung transportiert werden. Für einen Überseetransport kommen Rohrleitungen oder Schiffe in Frage. Die passendste Methode des Transports hängt von der Distanz zwischen Quelle und Speicherort, den Mengen des zu transportierenden CO₂ und den Örtlichkeiten ab. Der CO₂-Rohrleitungstransport ist bereits im Bereich der tertiären Ölgewinnung industriell erprobt.

Die CO₂-Speicherung erfolgt am effektivsten unterirdisch. Hierfür kommen Gesteine mit Porenräumen und einer abdeckenden, für Gase und Flüssigkeiten undurchlässigen Gesteinschicht von mindestens 800 m Tiefe in Frage. Mögliche CO₂-Speicher sind demnach erschöpfte Erdgaslagerstätten, ehemalige Erdöllagerstätten und saline Aquifere. Die Erdgas- und Erdöllagerstätten haben in der Vergangenheit gezeigt, dass sie Gase über lange Zeiträume sicher zurückhalten können. Saline Aquifere haben aufgrund ihrer weiten Verbreitung in Deutschland das größte CO₂-Speicherpotenzial. [155] Um die Transportkosten gering zu halten, ist es sinnvoll, den Speicherort nahe der CO₂-Quelle zu wählen.

Aufgrund geringer gesellschaftlicher Akzeptanz wird die CO₂-Speicherung aber anstelle in Deutschland in einem erschöpften Erdgasfeld in der Nordsee angenommen. Der Transport dorthin erfolgt in dieser Betrachtung per Schiff, da der Ausbau eines Rohrleitungsnetzes erst ab größeren produzierten CO₂-Mengen wirtschaftlich sinnvoll ist. Somit verläuft der Transportweg beginnend am potentiellen Erzeugungsstandort (Stickstoffwerke Piesteritz) über die Elbe über die Nordsee bis zur Küste vor Norwegen und beträgt ca. 1.200 km. Das Schiff muss Anforderungen ähnlich eines LPG-Schiffes erfüllen. Das CO₂ wird hierbei flüssig bei 15 bar und -30 °C transportiert. Eine weitere Voraussetzung für den Schiffstransport ist ein Entlade-Terminal an der Küste Norwegens. Neben der Entladestation müssen hier Zwischenspeicher zur Verfügung stehen und eine Pumpstation zum Weitertransport des CO₂ in eine unterirdische Transportleitung. In dieser wird das CO₂ zu Injektionsbohrlöchern für die Speicherung in einem erschöpften Gasfeld geleitet. Vergleichbare Planungen werden derzeit im Rahmen des Vorhabens h2morrow adressiert, der Wasserstoff wird hier jedoch durch autotherme Reformierung gewonnen. [7]

3.2.2 Ökonomische Bewertung

Als Basis für die ökonomische Bewertung der Wasserstoffherzeugung durch Dampfreformierung mit CCS werden die spezifischen Wasserstoffgestehungskosten ermittelt. Diese beinhalten neben den nötigen Investitionskosten der Erzeugungsanlage auch deren Betriebskosten und die Kosten des CO₂-Transport und -Speicherung.

Die **Investitionskosten** wurden durch Strukturmethode ermittelt [156], bei denen, aufbauend auf dem Bilanzmodell, zuerst die Kosten der einzelnen Apparate, wie Wärmeübertrager, Pumpen, Verdichter und Reaktoren, abgeschätzt wurden. Ausgehend von den Apparatelkosten werden durch entsprechende Zuschlagsfaktoren auch die weiteren Kosten, z. B. für Verrohrung, Instrumentierung, Erschließung etc., geschätzt, wodurch schließlich die erforderliche Gesamtinvestition berechnet werden kann. Für die Dampfreformierung einschließlich der PSA und der CO₂-Abtrennung bis zur Verflüssigung wurden so Investitionskosten von 282 Mio. Euro ermittelt. Unter den Annahmen nach Tabelle 3-1 resultieren daraus spezifische Investitionskosten von 0,37 € je Kilogramm Wasserstoff. Wesentliche Kostensenkungspotenziale werden in Zukunft nicht erwartet, da sowohl die Dampfreformierung als auch die CO₂-Abtrennung technisch ausgereifte Verfahren darstellen. Die Nachrüstung bestehender Reformieranlagen bietet hingegen die Möglichkeit, mit geringeren (Zusatz-)Investitionen CO₂-Minderungspotenziale zu erschließen. Die dafür nötigen Investitionen hängen allerdings stark von den jeweiligen Gegebenheiten ab. Angesichts des vergleichsweise niedrigen Anteils der Investitionen an den Wasserstoffgestehungskosten sind aber nur geringe Auswirkungen zu erwarten.

Seitens der **Betriebskosten** der Wasserstofferzeugung sind einerseits die Bezugskosten der erforderlichen Medien und andererseits die weiteren Betriebskosten für Personal, Wartung/Instandhaltung, Versicherung etc. zu berücksichtigen. Während die Medienkosten anhand des spezifischen Bedarfs entsprechend der stofflichen und energetischen Bilanzierung und den jeweiligen Bezugskosten berechnet werden (vgl. Tabelle 3-16), gilt für die weiteren Betriebskosten eine pauschale Abschätzung anhand der Investitionskosten.

Tabelle 3-16: Spezifischer Medienbedarf der Dampfreformierung mit CCS und Bezugskosten

	Spezifischer Bedarf	Bezugskosten	Spez. Kosten
Elektrische Energie	1,95 kWh/kg	48,00 €/MWh [157]	0,09 €/kg H ₂
Erdgas	55,16 kWh/kg	25,00 €/MWh [158]	1,38 €/kg H ₂
Wasser	5,6 kg/kg	2,00 €/m ³	0,01 €/kg H ₂

Zusätzlich zu den direkten Kosten der Wasserstofferzeugung wurden Kosten der CO₂-Speicherung von 25 €/t CO₂ berücksichtigt, von denen 15 €/t [159] auf den Transport und 10 €/t auf die eigentliche Speicherung entfallen [160].

Unter Berücksichtigung der einzelnen Positionen ergeben sich somit spezifische Gesamtkosten in Höhe von 2,33 Euro pro Kilogramm Wasserstoff. Diese werden dominiert durch die Betriebskosten der Wasserstofferzeugung, insbesondere den Bezug von Erdgas (vgl. Abbildung 3-15). Die Bezugskosten für Erdgas sind somit entscheidend für die Gestehungskosten des Wasserstoffs, sodass eine signifikante Abhängigkeit der spezifischen Wasserstoffkosten von der zukünftigen Entwicklung des Energiemarktes besteht.

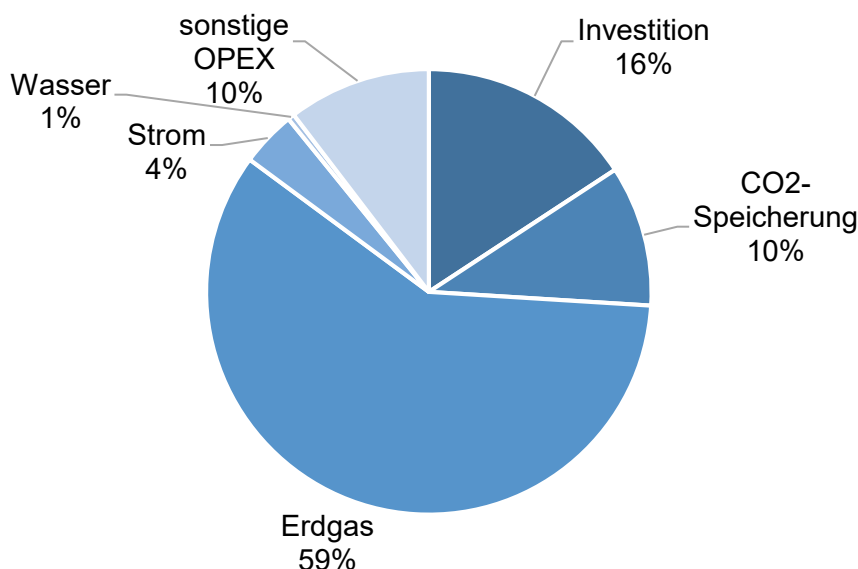


Abbildung 3-15: Verteilung der spezifischen Wasserstoffgestehungskosten durch Dampfreformierung mit CCS einschließlich PSA, CO₂-Abtrennung sowie CO₂-Verflüssigung

3.2.3 Energetische Bewertung

Für die konkrete Beispielanlage mit einer Produktionskapazität von 100.000 m³/h ist, ausgehend von berechneten Stoff- und Energiebilanzen, neben der eigentlichen Wasserstoffherzeugung auch die Wasserstoffaufbereitung durch Druckwechseladsorption und die CO₂-Abtrennung bis zur Verflüssigung zu berücksichtigen. Dabei ist davon auszugehen, dass der Anlage 496 MW Erdgas und 17,6 MW elektrische Energie zugeführt werden müssen. Neben dem Zielprodukt Wasserstoff, das mit einem Druck von 20 bar zur Verfügung steht, werden auch 85,7 t/h CO₂ abgetrennt. Zusätzlich ist die Nutzung von Abwärme möglich, wobei die zur Verfügung stehende Leistung vom Temperaturniveau der jeweiligen Anwendung abhängt. Rechnerisch ergibt sich somit eine Wasserstoffausbeute von 2,3 m³ Wasserstoff pro m³ Erdgas. Der energetische Ausnutzungsgrad, der aus der chemisch gebundenen Energie des produzierten Wasserstoffs im Verhältnis zur chemischen gebundenen Energie des Erdgases und der benötigten elektrischen Energie berechnet wird, beträgt brennwertbezogen 68,9 %.

$$\eta_{AG} = \frac{\dot{V}_{H_2, \text{Produkt}} * H_{S, H_2}}{\dot{V}_{\text{Erdgas}} * H_{S, \text{Erdgas}} + P_{\text{elektrisch}}}$$

Durch den zusätzlichen Energieaufwand für Transport und Speicherung (31,7 kWh/t CO₂) [161] des CO₂ sinkt der energetische Ausnutzungsgrad der Prozesskette auf 68,0 % leicht ab. Nachfolgende Abbildung gibt einen Überblick über die ein- und austretenden Energieströme.

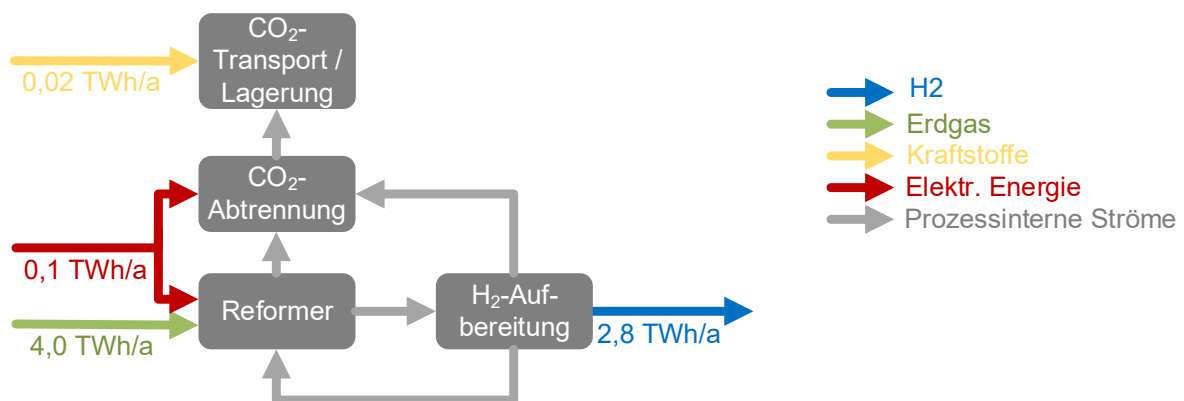


Abbildung 3-16: Energiebilanz der Wasserstoffherstellung über Dampfreformierung mit CCS. Vollaststunden aller Anlagenkomponenten: 8.000 h/a. Druckstufe H₂: 20bar

3.2.4 Ökologische Bewertung

Das Carbon-Footprint-Assessment der Dampfreformierung mit CCS ergibt sich aus der vorherigen energetischen Bewertung und den allgemeinen Annahmen (siehe Tabelle 3-2). Wie Abbildung 3-17 zeigt, werden je produziertem kg Wasserstoff 3,36 kg Erdgas und 14,4 kg Wasser benötigt [5]. Das Erdgas besitzt dabei einen Emissionsfaktor von 55,9 kg CO₂-eq/TJ (Mittelwert landesspezifisch) [131]. Der Strombedarf der Dampfreformierung von 0,2 kWh/kg (H₂) wird über das Netz gedeckt und verursacht 0,08 kg CO₂-eq/kg (H₂). Der wesentlich größere Teil entsteht durch direkte Emissionen aus dem Prozess (9,24 kg CO₂-eq/kg (H₂)), indem das Erdgas in Wasserstoff und CO₂ gespalten wird [147]. Dabei wird mit Hilfe der Aminwäsche 90 %

des anfallenden CO₂ abgeschieden, sodass nur noch 0,92 kg CO₂-eq/kg (H₂) in die Atmosphäre gelangen und die übrigen 8,3 kg CO₂-eq/kg (H₂) abgetrennt und gelagert werden müssen.

Durch den Prozessschritt des CCS (Strombedarf Abtrennung, Zwischenspeicherung, Transport, Verpressung im Meeresgrund) fallen zusätzliche Emissionen von 2,94 kg CO₂-eq/kg (H₂) an. Das abgetrennte CO₂ soll in der Nordsee vor Norwegen in einer früheren Erdgaslagerstätte im Meeresgrund langfristig eingespeichert werden. Der für diesen Prozessschritt verwendete Wert aus dem H2morrow-Projekt gibt die entstehenden CO₂-Äquivalente für die Abtrennung mittels Amin-Wäsche, den Transport des CO₂ per Schiff und eine Speicherung im Meeresgrund der Nordsee an (0,103 kg CO₂-eq/kg CO₂(gespeichert) [162]). Der Wert wurde hinsichtlich der Transportstrecke auf ca. 1000 km und des genutzten Strommix (DE) zur Abscheidung angepasst². Somit ergeben sich 0,33 kg CO₂-eq/kg CO₂(gespeichert).

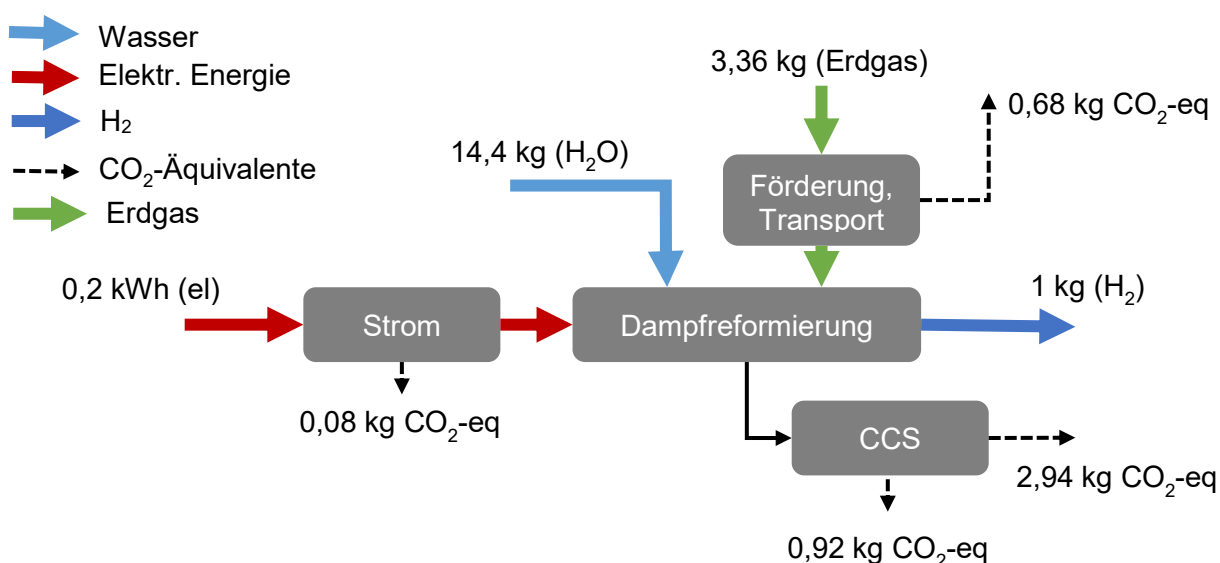


Abbildung 3-17: CO₂-Bilanz der Wasserstoffherstellung durch Dampfreformierung mit CCS.

Abbildung 3-18 zeigt den Carbon-Footprint der Dampfreformierung mit und ohne CCS. Durch eine Abscheidung des CO₂ in Höhe von 90 % können die direkten Emissionen deutlich gesenkt werden. Allerdings verursacht der weitere Prozessschritt des CCS durch den Strombedarf der Amin-Wäsche und den Schiffstransport sowie der Verpressung im Meeresgrund der Nordsee weitere Emissionen. Weitere Informationen zum Carbon-Footprint des CCS-Prozessschritts sind im H2morrow-Projekt zu finden [162].

² Aus der Quelle [162] wurde der Emissionsfaktor des norwegische Strommix zur Abtrennung des CO₂ durch Amin-Wäsche durch den Emissionsfaktor des deutschen Strommix (s. Tabelle 3-2) angepasst.

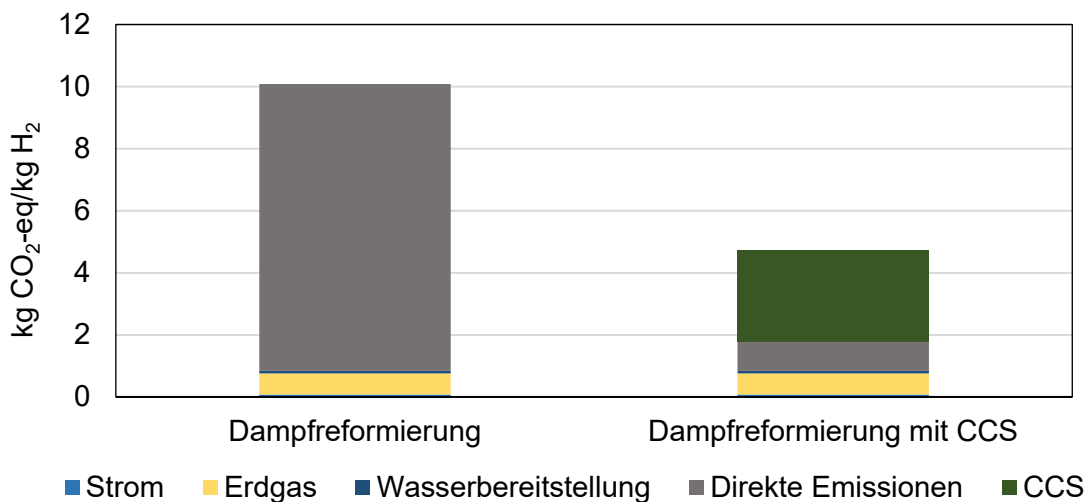


Abbildung 3-18: Auswirkungen der Wasserstoffbereitstellung via Dampfreformierung mit CCS (90 % Abscheiderate) und ohne CCS auf das Treibhausgaspotenzial

3.2.5 Risikobewertung

Für die Dampfreformierung als Prozess, der sich in der großtechnischen Anwendung bewährt hat, sind keine signifikanten technischen Risiken zu erwarten. Die Kombination mit einer CO₂-Abtrennung im Abgasweg erhöht zwar den technischen Aufwand, wird aber als realisierbar angesehen, sodass das technische Risiko der Wasserstofferzeugung insgesamt gering ist.

Größere Risiken bestehen allerdings bei der CO₂-Speicherung. Auch wenn diese technisch möglich ist, ist die gesellschaftliche Akzeptanz gering. Eine Standortanalyse für geeignete Speicherplätze sollte daher durchgeführt werden. Die Speicherung innerhalb Deutschlands ist derzeit nicht abzusehen, sodass das CO₂ in anderen Regionen gespeichert werden muss. Neben dem Transportaufwand ist damit auch die Frage verbunden, in welchem Umfang andere Länder einerseits Kapazitäten erschließen und diese andererseits auch für CO₂-Importe öffnen. Neben den verfügbaren Kapazitäten sind damit auch die Kosten für CO₂-Transport und Speicherung verbunden. Diese schwer abzuschätzenden Mehrkosten können, ebenso wie Unsicherheiten bei der Kostenschätzung im Allgemeinen, zu Abweichungen von den ermittelten Wasserstoffgestehungskosten führen.

Zusätzliche Risiken ergeben sich momentan auch auf Grund der noch nicht vorhandenen rechtlichen und regulatorischen Rahmenbedingungen. Die Gesetzeslage erlaubt zum jetzigen Zeitpunkt keine Einspeisung von blauem oder türkisenem Wasserstoff. Es muss daher beobachtet werden, wie sich die Rechtslage und Regularien in nächster Zeit entwickeln.

3.3 Türkische H₂-Produktion: Erdgaspyrolyse

3.3.1 Beschreibung und technische Bewertung

Der Prozess der Erdgaspyrolyse bietet eine weitere Möglichkeit, aus fossilem Erdgas emissionsarmen Wasserstoff herzustellen (siehe Abbildung 3-19). Gegenüber der Dampfreformierung mit CCS ergeben sich somit Vorteile bei der Speicherbarkeit, da der Kohlenstoff hier in fester Form anfällt.

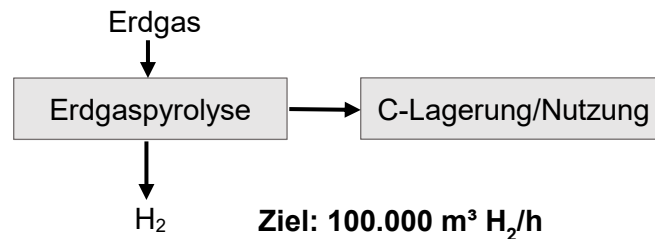


Abbildung 3-19: Schematische Darstellung der Prozesskette Erdgaspyrolyse

Die Entwicklung ist jedoch nicht so weit fortgeschritten, sodass die Prozesse bisher nicht den Stand der Technik darstellen. Mit Ausnahme des Kvaerner-Verfahrens hat keiner der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Ansätze zur Erdgaspyrolyse TRL 4 überschritten. Trotzdem scheinen Verfahren mit Kohlenstoffwanderbett besonders geeignet, da sie durch die in den Wanderbettreaktor integrierten Wärmeübertragungszonen eine bessere Wärmeintegration und somit höhere Effizienz ermöglichen. Da sich im Reaktor und auch in den Wärmeübertragungszonen gebildeter Kohlenstoff auf den Partikeln des Wanderbettes ablagert und mit diesen ausgetragen wird, ist das Risiko für Verblockungen des Reaktors reduziert. Gegenüber den Verfahren mit Metallschmelzen bieten sie zusätzlich den Vorteil, dass der Kohlenstoff nicht mit Metallen verunreinigt wird, eine entsprechende Nachbehandlung ist nicht erforderlich. Angesichts dieser Vorteile und der bestehenden Entwicklungsaktivitäten werden Verfahren mit Kohlenstoffwanderbett beispielhaft für die Bewertung der Pyrolyse betrachtet, auch wenn diese erst TRL 4 erreicht haben.

Da die Erdgaspyrolyse ebenso wie die Dampfreformierung im Wesentlichen die Versorgung mit Erdgas und elektrischer Energie erfordert, ist auch hier prinzipiell die Wasserstoffherzeugung am Ort der Erdgasförderung oder der Wasserstoffnutzung möglich. Letzteres bietet auch hier den Vorteil, dass die vorhandene Erdgas-Infrastruktur unverändert weiter genutzt werden kann, verbunden mit einem geringeren Aufwand und der Möglichkeit, gezielt nur einzelne Nutzer bzw. Inselnetze zu versorgen. Zudem können, zumindest anteilig, erneuerbare Gase einbezogen werden, die die CO₂-Bilanz weiter verbessern und die Importabhängigkeit reduzieren.

Das Erdgas kann ohne weitere Verdichtung in die Pyrolyse geleitet werden, die bei nahatmosphärischem Druck betrieben wird. Das erzeugte wasserstoffhaltige Pyrolysegas wird nach der Abtrennung ausgetragener Kohlenstoffpartikel abgekühlt und aufbereitet, z.B. durch Druckwechseladsorption.

Der als Nebenprodukt anfallende Kohlenstoff kann prinzipiell stofflich genutzt werden. Beispielhafte Anwendungen wären die Herstellung von Reifen, Kunststoffen oder Tinten. Sowohl

die bestehenden als auch künftige Anwendungen stellen allerdings teils hohe Anforderungen an die Eigenschaften des Kohlenstoffs. Inwieweit diese bei großtechnischer Produktion erfüllt werden, kann noch nicht bewertet werden. Hinzu kommt der begrenzte Bedarf an Kohlenstoff. Bei großtechnischer Anwendung der Erdgaspyrolyse ist dementsprechend davon auszugehen, dass der erzeugte Kohlenstoff zumindest anteilig deponiert wird.

3.3.2 Ökonomische Bewertung

Zur Ermittlung der spezifischen Wasserstoffgestehungskosten wurden die Investitions- und Betriebskosten der Wasserstofferzeugung berechnet.

Analog zur Dampfreformierung wurden die **Investitionskosten** durch Strukturmethoden ermittelt. Grundlage dafür sind Bilanzmodelle, die auf Prozessbeschreibungen beruhen [163] und anhand der Bilanzwerte die Abschätzung der Apparatelkosten ermöglicht. Für die Beispielanlage belaufen sich die geschätzten Investitionen auf 287 Mio. Euro. Unter den Annahmen nach Tabelle 3-17 belaufen sich die Wasserstoffgestehungskosten auf 0,37 €/kg Wasserstoff. Im Gegensatz zur Dampfreformierung sind, abhängig von der weiteren Entwicklung, ggf. Potenziale zur Kostensenkung vorhanden, die derzeit allerdings nicht beziffert werden können.

Die **Betriebskosten** der Wasserstofferzeugung beinhalten einerseits die Bezugskosten der erforderlichen Medien und andererseits die weiteren Betriebskosten für Personal, Wartung/Instandhaltung, Versicherung etc. Die Medienkosten werden anhand des spezifischen Bedarfs entsprechend der stofflichen und energetischen Bilanzierung und den jeweiligen Bezugskosten (Tabelle 3-17) berechnet, die weiteren Betriebskosten pauschal aus den Investitionskosten abgeschätzt.

Tabelle 3-17: spezifischer Medienbedarf der Erdgaspyrolyse und Bezugskosten

	Spezifischer Bedarf	Bezugskosten	Spezifische Kosten
Elektrische Energie	9,65 kWh/kg	48,00 €/MWh	0,46 €/kg H ₂
Erdgas	63,06 kWh/kg	25,00 €/MWh	1,58 €/kg H ₂

Mit dem Nebenprodukt **Kohlenstoff** können gegebenenfalls Erlöse erzielt werden, wenn die erforderlichen Kohlenstoffqualitäten erreicht werden. Da im Falle der großtechnischen Nutzung der Erdgaspyrolyse zur Wasserstofferzeugung allerdings von einem Kohlenstoffüberangebot auszugehen ist bzw. auch Kosten durch die anteilige Deponierung des Kohlenstoffs entstehen können, werden mögliche Erlöse der Kohlenstoffvermarktung nicht berücksichtigt.

Die aus Investitions- und Betriebskosten errechneten spezifischen Wasserstoffgestehungskosten betragen 2,66 €/kg, womit die ermittelten Kosten der Wasserstofferzeugung aus Dampfreformierung mit CCS um 0,33 €/kg überschritten werden. Auch bei der Pyrolyse ist der Hauptkostenfaktor im Erdgas zu sehen, bedingt durch den, überwiegend infolge des elektrisch beheizten Pyrolyse-Reaktors, signifikant höheren Strombedarf weisen aber auch die Stromkosten einen hohen Anteil auf (vgl. Abbildung 3-20). Die Gesamtkosten werden somit maßgeblich von den Energiekosten bestimmt, sodass auch bei der Pyrolyse eine starke Abhängigkeit von der zukünftigen Entwicklung des Energiemarktes besteht.

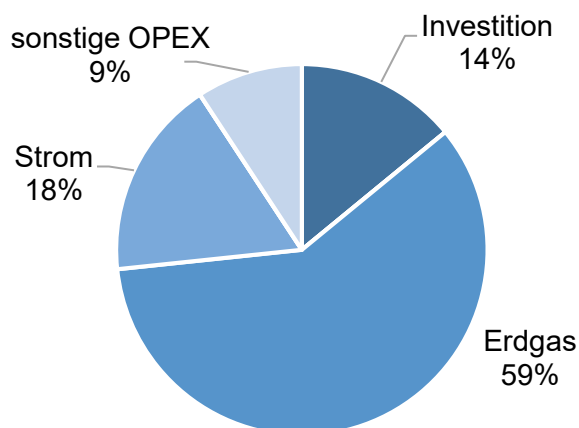


Abbildung 3-20: Verteilung der spezifischen Wasserstoffgestehungskosten durch Erdgaspyrolyse inkl. H₂-Aufbereitung

3.3.3 Energetische Bewertung

Die energetische Bewertung der Prozesskette Pyrolyse erfolgt auf Basis von berechneten Stoff- und Energiebilanzen. Diese beinhalten neben der eigentlichen Pyrolyse auch die Aufbereitung des erzeugten Wasserstoffs durch Druckwechseladsorption. Ausgehend von einem elektrisch beheizten Pyrolysereaktor erfordert die Erzeugung von 100.000 m³/h Wasserstoff in der Beispielanlage gemäß Bilanz die Bereitstellung von 567 MW Erdgas, sodass ein spezifischer Wasserstoffenertrag von 1,97 m³ pro m³ Erdgas erreicht wird.

Trotz vorhandener Wärmeintegration im Prozess entstehen bei der Pyrolyse auch Abwärmeströme, hauptsächlich durch die Kühlung der Produktströme und die thermische Nutzung von Nebenprodukten. Diese Abwärmeströme können zur Stromerzeugung genutzt werden, wodurch der Strombedarf gesenkt und der energetische Ausnutzungsgrad gesteigert werden kann. Nach Abzug dieser Eigenerzeugung sind für die Reaktorbeheizung, Verdichter und Pumpen insgesamt ca. 87 MW elektrischer Energie erforderlich, die extern bereitgestellt werden müssen. Der energetische Ausnutzungsgrad beläuft sich somit auf 54,2 %. Dieser, auch im Vergleich zur Dampfreformierung mit CCS, geringe Wert ist dadurch bedingt, dass im Prozess neben Wasserstoff auch 27,5 t/h Kohlenstoff entstehen. Unter der Annahme, dass Kohlenstoff hier als Nebenprodukt anfällt, wird dieser Heizwertstrom nicht in den Wirkungsgrad einbezogen. Einen Überblick über die ein- und austretenden Energieströme gibt Abbildung 3-21. Der mit dem bereitgestellten Erdgas zugeführte Kohlenstoff wird nahezu vollständig in festen Kohlenstoff überführt. Direkte CO₂-Emissionen entstehen nur in geringem Umfang durch die thermische Nutzung nicht umgesetzter Edukte.



Abbildung 3-21: : Energiebilanz der Wasserstoffherstellung über Erdgaspyrolyse. Volllaststunden der Anlagenkomponenten: 8.000 h/a. Druckstufe H₂: 20bar

3.3.4 Ökologische Bewertung

Das Carbon-Footprint-Assessment der Erdgaspyrolyse ergibt sich aus der vorherigen energetischen Bewertung und den allgemeinen Annahmen sowie Emissionsfaktoren (siehe Tabelle 3-2). Wie Abbildung 3-22 zeigt, werden für die Herstellung von einem kg Wasserstoff 4,92 kg Erdgas und 9,65 kWh(el) benötigt (Tabelle 3-17). Neben den 3,87 kg CO₂-eq/kg (H₂) durch den Stromverbrauch und 0,99 kg CO₂-eq/kg (H₂) durch die Nutzung des Erdgases fallen auch direkte Emissionen von 0,085 kg CO₂-eq/kg (H₂) an (siehe Kapitel 3.3.3). Als Nebenprodukt fallen 3 kg Kohlenstoff an, welcher aufgrund des Aggregatzustandes nicht als Treibhausgas bilanziert wird, da er nicht in die Atmosphäre gelangt. Mögliche Verwertungspfade des Kohlenstoffs könnten sich in verschiedenen Industriezweigen entwickeln. Dem Kohlenstoff wird in dieser Betrachtung bisher kein Mehrwert zugeschrieben (siehe Kapitel 3.3.1).

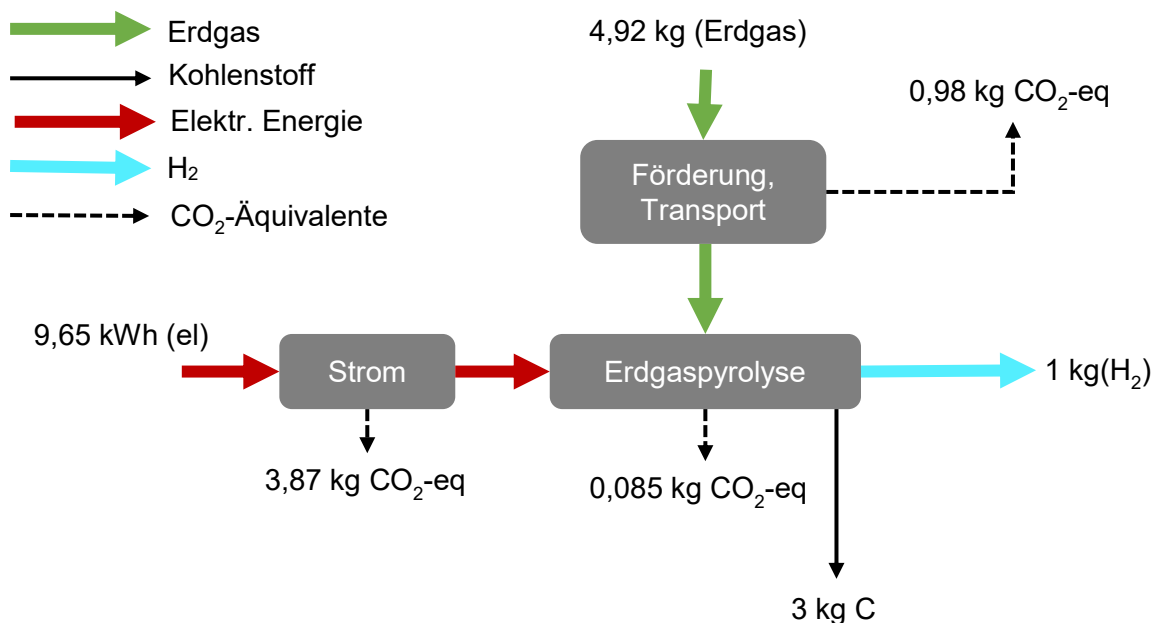


Abbildung 3-22: CO₂-Bilanz der Wasserstoffherstellung durch Erdgaspyrolyse

Insgesamt fallen somit bei der Herstellung von Wasserstoff durch die Erdgaspyrolyse 4,94 kg CO₂-eq/kg (H₂) an (Stand 2019). Wie Abbildung 3-23 zeigt, kann unter der Berücksichtigung des prognostizierten Energiemix für die Jahre 2030 und 2050, das Treibhausgaspotenzial um 41 bzw. 74 % gesenkt werden. Wenn der anfallende Kohlenstoff als Substitutionsprodukt in anderen Industriezweigen Verwendung findet, würde sich dies bei einer Systeme-

merweiterung positiv auf den Carbon-Footprint auswirken [5]. Das THG-Potenzial des verwendeten Strommix wirkt sich wesentlich sensibler auf das Ergebnis der Erdgaspyrolyse aus als bei der Dampfreformierung, da deutlich mehr Energie pro kg Wasserstoff benötigt wird.

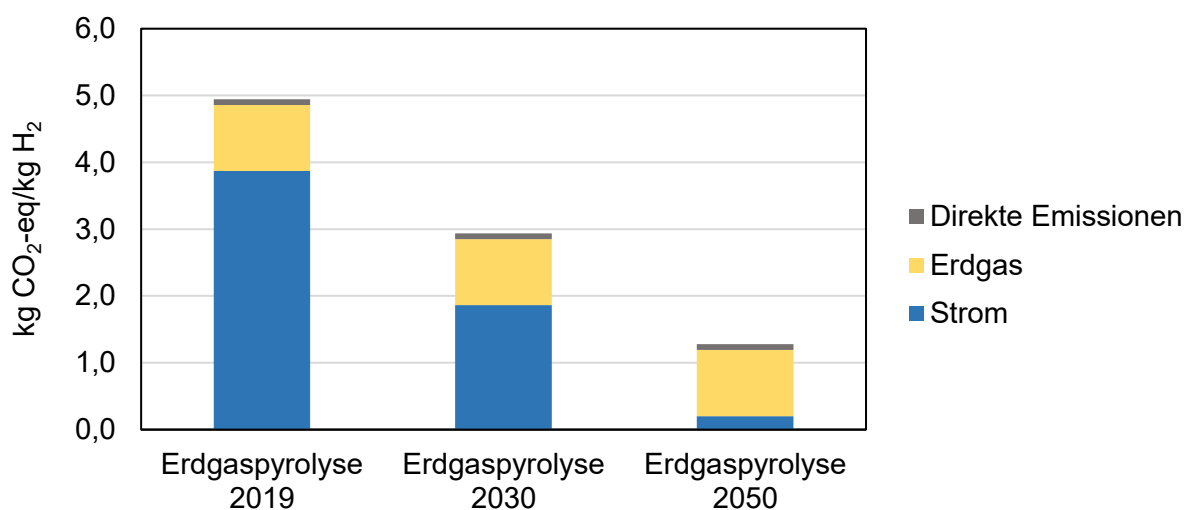


Abbildung 3-23: Auswirkungen der Wasserstoffbereitstellung durch Erdgaspyrolyse (Strommix 2019, 2030 und 2050) auf das Treibhausgaspotenzial

3.3.5 Risikobewertung

Die Pyrolyse zur Wasserstoffherstellung hat bisher nur einen geringen TRL erreicht und wurde noch nicht im großtechnischen Maßstab umgesetzt (vgl. Kapitel 2.2.1). Entsprechende Verfahren befinden sich noch in der Entwicklung und Erprobung. Ob und wann diese Technologien tatsächlich für eine breite Anwendung zur Verfügung stehen, ist derzeit nicht sicher. Mit dem geringen technologischen Reifegrad sind auch Unsicherheiten bzgl. der Kostenschätzung, die auf Bilanzmodellen und Literaturdaten basiert, verbunden.

Der als Nebenprodukt erzeugte Kohlenstoff wird bei großtechnischer Anwendung zudem sicher nicht vollständig in bestehenden Anwendungen stofflich genutzt werden können, da zum einen die anfallende Menge sehr groß sind und je nach Prozess, die notwendige Qualität nicht den Anforderungen genügt. Somit ist eine sichere Lagerung zwingend notwendig. Die Anforderungen an die Lagerung sind, verglichen mit CO₂, zwar prinzipiell geringere, allerdings müssen mögliche Lagerkapazitäten trotzdem noch identifiziert, bewertet und erschlossen werden. Abhängig von den damit verbundenen Aufwendungen und möglichen Erlösen aus anteiliger Kohlenstoffnutzung können mit dem Produktkohlenstoff somit ggf. Kosten aber auch zusätzliche Erlöse verbunden sein, die bisher nicht beachtet wurden.

Zusätzlich sind, wie bei der Dampfreformierung mit CCS, die rechtlichen/regulatorischen Rahmenbedingungen bzgl. der Wasserstoffeinspeisung entscheidend. Für die Wasserstofferzeugung durch Pyrolyse bestehen somit über die technischen Risiken hinaus auch weitere. Die Gesetzeslage erlaubt zum jetzigen Zeitpunkt keine Einspeisung von blauem oder türkisenem Wasserstoff. Derzeit befinden sich viele Regularien bezüglich der Wasserstoffproduktion und -einspeisung noch in Diskussion. Es muss daher beobachtet werden, wie sich die Rechtslage und Regularien in nächster Zeit entwickeln.

4 Literatur

- [1] D. Gielen, E. Taibi, and R. Miranda, "Hydrogen: A renewable energy perspective," 2019.
- [2] ENCON.Europe GmbH, "Potentialatlas für Wasserstoff," Mar. 2018.
- [3] Umweltbundesamt, "Prognostizierter Wasserstoffbedarf in Deutschland nach Industrien in den Jahren von 2015 bis 2050 (in TWh Wasserstoff, Hu).," Statista GmbH, 2016. Accessed: Zugriff: Jul. 19 2019. [Online]. Available: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/750972/umfrage/prognose-wasserstoffbedarf-in-deutschland/>
- [4] BMWi, "Nationales Reformprogramm 2020 - Die Nationale Wasserstoffstrategie," Berlin, Jun. 2020. Accessed: Jun. 23 2020.
- [5] O. Machhammer, A. Bode, and W. Hormuth, "Ökonomisch/ökologische Betrachtung zur Herstellung von Wasserstoff in Großanlagen," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 87, no. 4, pp. 409–418, 2015, doi: 10.1002/cite.201400151.
- [6] A. Wang, K. van der Leun, D. Peters, and M. Buseman, "European Hydrogen Backbone: HOW A DEDICATED HYDROGEN INFRASTRUCTURE CAN BE CREATED," Accessed: Aug. 17 2020.
- [7] Open Grid Europe GmbH and Equinor Deutschland GmbH, "H2morrow_Potenziale von Wasserstoff für eine dekarbonisierte Industrie_Kurzbericht_FINAL,"
- [8] IEA - International Energy Agency, *Global demand for pure hydrogen, 1975-2018*. [Online]. Available: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-demand-for-pure-hydrogen-1975-2018> (accessed: Aug. 18 2020).
- [9] J. Michalski, M. Altmann, U. Bünger, and W. Weindorf, "Wasserstoffstudie Nordrhein-Westfalen: EINE EXPERTISE FÜR DAS MINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT, INNOVATION, DIGITALISIERUNG UND ENERGIE DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN," LBST, May. 2019. Accessed: Jan. 15 2020.
- [10] A. van Wijk and J. Chatzimarkakis, "Green Hydrogen for a European Green Deal: A 2x40 GW Initiative," Hydrogen Europe, Apr. 2020. Accessed: Apr. 17 2020.
- [11] A. van Wijk, F. Wouters, S. Rachidi, and B. Ikken, "A North Africa - Europe Hydrogen Manifesto," Nov. 2019. Accessed: Apr. 3 2020.
- [12] IRENA, Ed., "Green hydrogen cost reduction: Scaling up electrolyzers to meet the 1.5°C climate goal," 2020.
- [13] H. Thunman *et al.*, "Advanced biofuel production via gasification - lessons learned from 200 man-years of research activity with Chalmers' research gasifier and the GoBiGas demonstration plant," *Energy Sci Eng*, vol. 6, no. 1, pp. 6–34, 2018, doi: 10.1002/ese3.188.
- [14] Tom Smolinka *et al.*, "Studie IndWEDe: Industrialisierung der Wasser-elektrolyse in -Deutschland: -Chancen und -Herausforderungen für nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und -Wärme," NOW GmbH, Berlin, 2018.
- [15] S. Dresch, F. Dionigi, M. Klingenhof, and P. Strasser, "Direct Electrolytic Splitting of Seawater: Opportunities and Challenges," *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 933–942, 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b00220.

- [16] S. Dresch, T. Ngo Thanh, M. Klingenhof, S. Brückner, P. Hauke, and P. Strasser, "Efficient direct seawater electrolyzers using selective alkaline NiFe-LDH as OER catalyst in asymmetric electrolyte feeds," *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 6, pp. 1725–1729, 2020, doi: 10.1039/D0EE01125H.
- [17] Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband (DWV), *Herstellung von Wasserstoff*. [Online]. Available: <http://www.hydrogeit.de/wasserstoff.htm>
- [18] Linde Engineering, *Referenzen*. [Online]. Available: https://www.linde-engineering.com/de/process-plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/references/index.html
- [19] H. Eichlseder, *Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik: Erzeugung, Speicherung, Anwendung*, 3rd ed. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2012. Accessed: Oct. 27 2014. [Online]. Available: <http%3A/www.worldcat.org/oclc/785706977>
- [20] Linde Engineering, *Dampfreformierung*. [Online]. Available: https://www.linde-engineering.com/de/process-plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_generation/steam_reforming/index.html
- [21] A. SIMPSON and A. Lutz, "Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4811–4820, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.08.025.
- [22] Air Liquide, *Autotherme Reformierung - Synthesegaserzeugung*. [Online]. Available: <https://www.engineering-airliquide.com/de/autotherme-reformierung-synthesegaserzeugung>
- [23] Y. T. Shah, *Water for Energy and Fuel Production*: Taylor & Francis, 2014. [Online]. Available: https://books.google.de/books?id=nJ9_AwAAQBAJ
- [24] S. C. Teuner, P. Neumann, and F. von Linde, "CO through CO₂ Reforming: The Calcor Standard and Calcor Economy Processes," *OIL GAS European Magazin*, pp. 44–46.
- [25] S. Madloch and M. C. Galetz, *DryRef II - Energy-Efficient Production of Synthesis Gas by Dry Reforming at Industrial Scale*.
- [26] C. A. Brebbia and J. J. Sendra, Eds., *Towards energy sustainability*. Southampton: WIT Press, 2018.
- [27] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, and H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 2nd ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [28] R. Reimert *et al.*, "Gas Production, 2. Processes," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. Accessed: Oct. 10 2014.
- [29] Higman Consulting GmbH, *The Gasification Industry*. [Online]. Available: <https://www.globalsyn-gas.org/resources/the-gasification-industry/>
- [30] L. Hartmann, K. Lucka, and H. Köhne, "Mixture preparation by cool flames for diesel-reforming technologies," *Journal of Power Sources*, vol. 118, 1-2, pp. 286–297, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00100-9.

- [31] A. Ursua, L. M. Gandia, and P. Sanchis, "Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends," *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, no. 2, pp. 410–426, 2012, doi: 10.1109/JPROC.2011.2156750.
- [32] "Marktübersicht Elektrolyseure: Thema: Energiespeicherung," *HZwei - Das Magazin für Wasserstoff und Brennstoffzellen*, vol. 17, no. 2, pp. 16–17, Apr. 2017. [Online]. Available: https://www.hzwei.info/wp-content/uploads/2018/03/HZwei_Nr_04_2017.pdf
- [33] J. Töpler and J. Lehmann, *Wasserstoff und Brennstoffzelle: Technologien und Marktperspektiven*, 2nd ed. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2017. Accessed: Jan. 17 2020.
- [34] T. Smolinka, M. Günther, and J. Garche, "NOW-Studie: „Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien“,“ Fraunhofer ISE; FCBAT, Dec. 2010.
- [35] B. Emonts, "Teststand zur Qualifizierung von Diaphragmen für die alkalische Wasserelektrolyse bei hohem Druck: Projekt-Nr: 261 107 99," Jülich, 2002.
- [36] H. Steinmüller, "Endbericht - Power to Gas - eine Systemanalyse - 2014: Markt- und Technologiescouting und -analyse,"
- [37] F. Graf, R. Schoof, and M. Zdrallek, Eds., *Power-to-Gas: Grundlagen - Konzepte - Lösungen*, 1st ed. Essen: Vulkan-Verlag GmbH, 2020.
- [38] S. Brynolf, M. Taljegard, M. Grahn, and J. Hansson, "Electrofuels for the transport sector: A review of production costs," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.288.
- [39] G. Müller-Syring, M. Henel, W. Köppel, H. Mlaker, M. Sterner, and T. Höcher, "Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz: Abschlussbericht G1/07/10," Feb. 2013.
- [40] A. Zauner, H. Böhm, D. C. Rosenfeld, and R. Tichler, "Innovative large-scale energy storage technologies and Power-to-Gas concepts after optimization: D 7.7 Analysis on future technology options and on techno-economic optimization," Feb. 2019.
- [41] M. Lehner, R. Tichler, H. Steinmüller, and M. Koppe, *Power-to-Gas: Technology and Business Models*. Cham: Springer International Publishing, 2014.
- [42] HYPOS, *Reallabor GreenHydroChem startet in Leuna*. [Online]. Available: <https://www.hypos-eastgermany.de/nc/blog/single/aus-vision-wird-wirklichkeit/> (accessed: Aug. 25 2020).
- [43] W. Dönitz and R. Streicher, "Hochtemperatur-Elektrolyse von Wasserdampf - Entwicklungsstand einer neuen Technologie zur Wasserstoff-Erzeugung," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 52, no. 5, pp. 436–438, 1980.
- [44] M. NI, M. LEUNG, and D. LEUNG, "Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 2337–2354, 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.048.
- [45] A. Brisse, Maxime Zeller, and B. Ludwig, "Errichtung und erstmalige Erprobung einer neuartigen Wasserstoff-Hochtemperaturelektrolyseanlage (SOEC): Forschungsbericht BWPlus," Förderkennzeichen: BWP 16001, Europäisches Institut für Energieforschung (Eifer), Jul. 2018. Accessed: Feb. 20 2020.

- [46] Sunfire GmbH, *GrInHy2.0: Sunfire liefert weltweit größten Hochtemperatur-Elektrolyseur an Salzgitter Flachstahl*. Dresden/Salzgitter, 2020. Accessed: Aug. 26 2020. [Online]. Available: <https://www.sunfire.de/de/unternehmen/news/detail/sunfire-liefert-weltweit-groessten-hochtemperatur-elektrolyseur-an-salzgitter-flachstahl>
- [47] C. Müller *et al.*, "Verbundvorhaben "Innovative Erzeugung von SNG und CNG aus biogenen Rest- und Abfallstoffen (Res2CNG)": Forschungsbericht BWPLUS," Fkz.: BWB15001 - BWB15004, EIFER; IER; IFK; DVGW, Nov. 2018.
- [48] J. Dufour, D. P. Serrano, J. L. Gálvez, J. Moreno, and A. González, "Hydrogen Production from Fossil Fuels: Life Cycle Assessment of Technologies with Low Greenhouse Gas Emissions," *Energy Fuels*, vol. 25, no. 5, pp. 2194–2202, 2011, doi: 10.1021/ef200124d.
- [49] S. Kimura *et al.*, "Preliminary Feasibility Study for On-Site Hydrogen Station with Distributed CO2 Capture and Storage System," *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 4575–4584, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.11.490.
- [50] S. Bukold, "Blauer Wasserstoff: Perspektiven und Grenzen eines neuen Technologiepfades," Jan. 2020.
- [51] L. van Cappellen, h. Coezen, and F. Rooijers, "Feasibility study into blue hydrogen: Technical, economic & sustainability analysis," Delft, Jul. 2018.
- [52] G. Collodi, G. Azzaro, N. Ferrari, and S. Santos, "Techno-economic Evaluation of Deploying CCS in SMR Based Merchant H2 Production with NG as Feedstock and Fuel," *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 2690–2712, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1533.
- [53] H. Kurokawa, Y. Shirasaki, and I. Yasuda, "Energy-efficient distributed carbon capture in hydrogen production from natural gas," *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 674–680, 2011, doi: 10.1016/j.egypro.2011.01.104.
- [54] D. Pichot, L. Granados, T. Morel, A. Schuller, R. Dubettier, and F. Lockwood, "Start-up of Port-Jérôme CRYOCAP™ Plant: Optimized Cryogenic CO2 Capture from H2 Plants," *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 2682–2689, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1532.
- [55] Y. Tanaka, Y. Sawada, D. Tanase, J. Tanaka, S. Shiomi, and T. Kasukawa, "Tomakomai CCS Demonstration Project of Japan, CO2 Injection in Process," *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 5836–5846, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1721.
- [56] M. Fishedick *et al.*, "RECCS: Strukturell-ökonomisch-ökologischer Vergleich regenerativer Energietechnologien (RE) mit Carbon Capture and Storage (CCS)," Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH, Berlin, Dec. 2007.
- [57] D. Sadler *et al.*, "H21 Leeds City Gate," 2016.
- [58] IEAGHG, "the Carbon Capture Project at Air Products' Port Arthur Production Facility," Cheltenham (UK) 2018/05, Dec. 2018.
- [59] J. Palamara, G. Guvelioglu, and S. Carney, "Air Products: Success in Advanced Separation and CO2 Processing for EOR," Midland, Texas, Dec. 12 2013.
- [60] IEAGHG, "The Shell Quest Carbon Capture and Storage Project," Cheltenham (UK) 2019/04, Sep. 2019.

- [61] L. Rock *et al.*, "The Quest CCS Project: 1st Year Review Post Start of Injection," *Energy Procedia*, vol. 114, pp. 5320–5328, 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.1654.
- [62] S. Santos, "Understanding the Potential of CCS in Hydrogen Production: Review of Current State-of-the-Art," März 2015.
- [63] *Northern Lights*. [Online]. Available: <https://northernlightsccs.com/> (accessed: Aug. 25 2020).
- [64] *Acron-Project*. [Online]. Available: <https://theacornproject.uk/> (accessed: Aug. 25 2020).
- [65] *Porthos*. [Online]. Available: <https://www.porthosco2.nl/en/project/> (accessed: Aug. 25 2020).
- [66] G. Fau, N. Gascoin, P. Gillard, and J. Steelant, "Methane pyrolysis: Literature survey and comparisons of available data for use in numerical simulations," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, pp. 1–9, 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2013.04.006.
- [67] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf, and T. Kolb, "Verfahrensübersicht zur Erzeugung von Wasserstoff durch Erdgas-Pyrolyse," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 92, no. 8, pp. 1023–1032, 2020, doi: 10.1002/cite.202000021.
- [68] A. Bode, C. Anderlohr, and et al., "Feste und fluide Produkte aus Gas - FfPaG: Forschung und Entwicklung zu Methanpysolyse und CO2-Aktivierung," 2017.
- [69] KIT, *Wasserstoff aus Erdgas ohne CO2-Emission*. [Online]. Available: https://www.kit.edu/kit/pi_2019_wasserstoff-aus-erdgas-ohne-co2-emissionen.php
- [70] T. Geißler, A. Abánades, A. Heinzel, K. Mehravaran, and G. Müller, "Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed," 2016.
- [71] T. Geißler, *Methanpyrolyse in einem Flüssigmetall-Blasensäulenreaktor*. München: Verlag Dr. Hut, 2017.
- [72] M. Gautier, V. Rohani, and L. Fulcheri, "Direct decarbonization of methane by thermal plasma for the production of hydrogen and high value-added carbon black," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 47, pp. 28140–28156, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.021.
- [73] R. Dagle *et al.*, *An Overview of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and Value-Added Solid Carbon Products*, 2017.
- [74] J. A. Bakken, R. Jensen, B. Monsen, O. Raaness, and A. N. Wærnes, "Thermal plasma process development in Norway," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 70, no. 6, pp. 1223–1228, 1998, doi: 10.1351/pac199870061223.
- [75] Graforce, *Methan-Plasmalyse.: Firmenbroschüre*. [Online]. Available: https://www.graforce.com/images/pdfs/Methan-Plasmalyse_DE_V3.pdf
- [76] N. Poboss and G. Scheffknecht, "Leitfaden feste Biobrennstoffe," Gülzow-Prüzen, 2014.
- [77] k. zech *et al.*, "Hy-NOW: Evaluierung der Verfahren und Technologien für die Bereitstellung von Wasserstoff auf Basis von Biomasse," Leipzig, Apr. 2012.
- [78] I. Obernberger and G. Thek, "Combustion and Gasification of solid biomass for heat and power production in europe - state-of-the-art and relevant future developments," in *Proceedings of the 8th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers: Dom Pedro Golf Resort, Vilamoura, 25 - 28 March 2008*, 2008, pp. 1–24.

- [79] H. Hofbauer, A. Vogel, M. Kaltschmitt, and F. Müller-Langer, "Vergasung," in *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, M. Kaltschmitt, H. Hartmann, and H. Hofbauer, Eds., 2nd ed., Berlin: Springer, 2009, pp. 599–669.
- [80] K. Stahl, "Chrisgas: Clean Hydrogen-rich Synthesis Gas," Freiberg, Jun. 16 2015.
- [81] Karlsruher Institut für Technologie. [Online]. Available: www.bioliq.de (accessed: Jul. 8 2020).
- [82] Gas Technology Institute. [Online]. Available: www.gti.energy (accessed: Jul. 8 2020).
- [83] Energy research Centre of the Netherlands. [Online]. Available: <https://www.milenatechnology.com/> (accessed: Jul. 8 2020).
- [84] A. Althapp, "Kraftstoffe aus Biomasse mit dem Carbo-V-Vergasungsverfahren," in *Fachtagung Regenerative Kraftstoffe: Etnwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven*, Stuttgart, 2004, pp. 218–227.
- [85] ZSW Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung Baden-Württemberg, *Thermochemische Biomassekonversion: Das AER-Verfahren*.
- [86] D. Meier, J. Welling, B. Wosnitza, and H. Hofbauer, "Pyrolyse," in *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, M. Kaltschmitt, H. Hartmann, and H. Hofbauer, Eds., 2nd ed., Berlin: Springer, 2009, pp. 671–709.
- [87] A. Bakhtyari, M. A. Makarem, and M. R. Rahimpour, "Hydrogen Production Through Pyrolysis," in *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, R. A. Meyers, Ed., New York, NY: Springer New York, 2017, pp. 1–28.
- [88] N. Dahmen *et al.*, "The bioliq process for producing synthetic transportation fuels,"
- [89] J. Vogels, "Industrial Scale Hydrogen Production from Biomass via CHOREN's Unique Carbo-V-process," in *Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt*, Bd. 78,3, 18th World Hydrogen Energy Conference 2010 - WHEC 2010: Proceedings, D. Stolten and T. Grube, Eds., Jülich: Forschungszentrum IEF-3, 2010, pp. 375–380.
- [90] Wasserstoff-Kompetenz-Zentrum Herten. [Online]. Available: <https://wasserstoffstadt-herten.de/technologie/der-blaue-turm/> (accessed: Jul. 21 2020).
- [91] Norbert Ahmann, "Der schiefe Turm von Herten," WAZ, 24 Jul., 2012. <https://www.waz.de/staedte/vest/der-schiefe-turm-von-herten-id6910535.html> (accessed: Jul. 31 2019).
- [92] Concord Blue Engineering GmbH. [Online]. Available: <https://www.concordblueenergy.com/worldwide-facilities.aspx> (accessed: Jul. 21 2020).
- [93] R. Manig, D. Münch, J. Tenbrink, J.-U. Ackermann, and H. Krause, "Konversion von Biomasse zu Wasserstoff und Methan," *BIOGAS JOURNAL*, pp. 62–65.
- [94] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. [Online]. Available: <https://biogas.fnr.de/gewinnung/gaerbiologie/> (accessed: Jul. 24 2020).
- [95] D. Rechtenbach, R. Stegmann, and R. Müller, *Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen*. Zugl.: Hamburg-Harburg, Techn. Univ., Inst. für Abfall-Ressourcen-Wirtschaft und Inst. für Umwelttechnik und Energiewirtschaft (IUE), Diss., 2009. Stuttgart: Verl. Abfall aktuell, 2009.

- [96] M. Krupp and R. Widmann, "Biohydrogen production by dark fermentation: Experiences of continuous operation in large lab scale," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 10, pp. 4509–4516, 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.043.
- [97] Großmann Ingenieur Consult GmbH. [Online]. Available: <http://www.gicon-engineering.com/gicon-biogas-technologien/das-gicon-biogasverfahren.html> (accessed: Jul. 24 2020).
- [98] W. Danner, "Biogas Innovativ: Die Entwicklung der Biogastechnologie hat erst begonnen - und zeigt bereits enormes Potential," *Sonnenenergie*, pp. 22–25.
- [99] "Prozesse, Komponenten und Systeme für den flexibilisierten Betrieb von Biogasanlagen unter Nutzung biogener Rest- und Abfallstoffe (PROKOSYS) : Schlussbericht : Berichtszeitraum: 01.10.2012-31.03.2015," 2015.
- [100] FH Münster. [Online]. Available: https://www.fh-muenster.de/egu/fue/fue_gebiete/biowasserstoff/biotech2.php (accessed: Jul. 24 2020).
- [101] A. Lemmer, W. Merkle, F. Graf, F. Ortloff, and K. Bär, "Schlussbericht Autogenerative Two-Phase High Pressure Fermentation (AG-HiPreFer): Verbundvorhaben im Rahmen der BMBF-Förderinitiative „BioProFi – Bioenergie – Prozessorientierte Forschung und Innovation," vol. 2018.
- [102] K. Bär *et al.*, "Development of an innovative two-stage fermentation process for high-calorific biogas at elevated pressure," *Biomass and Bioenergy*, vol. 115, pp. 186–194, 2018.
- [103] E. Brüggling, "Bakterien helfen der Energiewende," FH Münster, 2019.
- [104] M. Bui, M. Fajardy, D. Zhang, and N. Mac Dowell, "Delivering negative emissions from biomass derived hydrogen: A H2FC SUPERGEN White Paper," Apr. 2020. Accessed: Aug. 4 2020.
- [105] A. Sinaĝ, A. Kruse, and P. Maniam, "Hydrothermal conversion of biomass and different model compounds," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 71, pp. 80–85, 2012, doi: 10.1016/j.supflu.2012.07.010.
- [106] P. Basu, *Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory*. Amsterdam: Elsevier/AP, 2010.
- [107] B. Boukis, V. Diem, U. Galla, P. D'Jesus, and E. Dinjus, "Wasserstofferzeugung durch hydrothermale Vergasung," pp. 165–175.
- [108] N. Boukis and E. Dinjus, "Bau einer Anlage zur Biomassevergasung unter hydrothermalen Bedingungen: Sachbericht,"
- [109] J. BENNETT, "Electrodes for generation of hydrogen and oxygen from seawater," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 5, no. 4, pp. 401–408, 1980, doi: 10.1016/0360-3199(80)90021-X.
- [110] EnergieRegion.NRW, "Wasserstoff - Schlüssel zu weltweit nachhaltiger Energiewirtschaft," 2009. [Online]. Available: <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=2ahUKEwiU3KfH1sDjAhXhAmMBHef-BhgQFjAAegQIABAC&url=https%3A%2F%2Fbroschueren.nordrheinwestfalen-direkt.de%2Fherunterladen%2Fder%2Fdatei%2Fwasserstoff2009-pdf%2Fvon%2Fwasserstoff-schluesel-zu-weltweit-nachhaltiger-energiewirtschaft%2Fvom%2Fenergieagentur%2F1162&usq=AOvVaw3kjVKfiAO8SrE8bUhRkA8W>

- [111] GENERATION IV International Forum, "Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems,"
- [112] R. Moorman, R. Kemp Scott, and Li Ju, *China: Gefahr durch neue Atomreaktoren?* [Online]. Available: <https://www.scinexx.de/news/technik/china-gefahr-durch-neue-atomreaktoren/>
- [113] S. Kubo *et al.*, "R&D Status on Thermochemical IS Process for Hydrogen Production at JAEA," *Energy Procedia*, vol. 29, pp. 308–317, 2012, doi: 10.1016/j.egypro.2012.09.037.
- [114] DLR - Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, *HYDROSOL_Plant: Wasserstoff aus Sonnenlicht*, 2017. Accessed: Jun. 23 2020. [Online]. Available: https://www.dlr.de/sf/desk-topdefault.aspx/tabid-9315/22259_read-51105/
- [115] CERTH - Information Technologies Unit, *HYDROSOL-PLANT: Thermochemical HYDROgen production in a SOLar monolithic reactor*. [Online]. Available: <http://hydrosol-plant.certh.gr/83A90839.en.aspx>
- [116] DLR - Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, *HYDROSOL-Plant: Wasserstoff aus Sonnenlicht*, 2017. Accessed: Jun. 23 2020. [Online]. Available: https://www.dlr.de/content/de/artikel/news/2017/20171129_hydrosol-plant-wasserstoff-aus-sonnenlicht_25217.html
- [117] T. Wilke, "Entwicklung von neuartigen Photokatalysatoren zur Wasserspaltung," Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2012.
- [118] Macdonald, Digby D, and Patrik Schmuki, *Electrochemical Engineering*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [119] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature Vol. 238*, 1972.
- [120] W.-H. Cheng *et al.*, "Monolithic Photoelectrochemical Device for Direct Water Splitting with 19% Efficiency," 8, 2018.
- [121] K. Maeda and K. Domen, "Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 18, pp. 2655–2661, 2010, doi: 10.1021/jz1007966.
- [122] E. Backus, "Fotokatalytische Wasserspaltung," 2016. [Online]. Available: <https://dx.doi.org/10.17617/1.4Y>
- [123] V. Rosner, *Analyse und Bewertung von photobiologischen Wasserstofferzeugungsanlagen*. Zugl.: Bochum, Univ., Diss., 2013. Berlin: LIT Verl., 2013.
- [124] Stefanie Geier, "Photobiologische Wasserstoffproduktion mit der einzelligen Grünalge Chlamydomonas reinhardtii unter verfahrenstechnischen Aspekten," Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2011.
- [125] S. Rumpel, *Algen geben Gas: Genetisch veränderte Enzyme ermöglichen eine effiziente Produktion von Wasserstoff*. [Online]. Available: https://www.mpg.de/8415420/Algen_Wasserstoff
- [126] Bundesnetzagentur, *Kapitalverzinsung im Basisjahr und innerhalb der Regulierungsperiode*. [Online]. Available: https://www.bundesnetzagentur.de/DE/Sachgebiete/ElektrizitaetundGas/Unternehmen_Institutionen/Netzentgelte/Anreizregulierung/WesentlicheElemente/Netzkosten/Netzkostenermittlung_node.html

- [127]Energieagentur NRW, Ed., "Klimabilanz Photovoltaik," 2018.
- [128]M. Memmler, T. Lauf, and S. Schneider, "Emissionsbilanz erneuerbarer Energieträger: Bestimmung der vermiedenen Emissionen im Jahr 2017," Dessau-Roßlau, 2018.
- [129]P. Icha and G. Kuhs, "Entwicklung der spezifischen KohlendioxidEmissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 - 2019," 2020.
- [130]J. Repenning and L. Emele, "Klimaschutzszenario 2050: 2.Runde Endbericht," Öko-Institut e.V.; Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung ISI, Berlin, Dec. 2015. Accessed: Jun. 9 2017.
- [131]K. Juhrich, "CO2-Emissionsfaktoren für fossile Brennstoffe," Dessau-Roßlau, 2016.
- [132]M. Jensterle *et al.*, "Grüner Wasserstoff: Internationale Kooperationspotenziale für Deutschland: Kurzanalyse zu ausgewählten Aspekten potenzieller Nicht-EU- Partnerländer," dena (Deutsche Energie-Agentur GmbH); Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH; Navigant; Jensterle, Miha, Oct. 2019. Accessed: Jan. 28 2020.
- [133]A. van Wijk and F. Wouters, "Hydrogen - The Bridge between Africa and Europe," Accessed: Apr. 17 2020.
- [134]Quintech, *Technische Daten zum Elektrolyseur*. [Online]. Available: <http://www.brennstoffzelle-energie.de/index.php/elektrolyseur/> (accessed: Dec. 17 2020).
- [135]A. Hafez and S. El-Manharawy, "Economics of seawater RO desalination in the Red Sea region, Egypt," 2002.
- [136]C. Kost, S. Shammugam, V. Jülch, H.-T. Nguyen, and T. Schlegl, "Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien," Mar. 2018.
- [137]M. Wetter, W. Zuo, T. S. Noudui, and X. Pang, "Modelica Buildings Library," *Journal of Building Performance Simulation*, vol. 7, no. 4, pp. 253–270, 2014, doi: 10.1080/19401493.2013.765506.
- [138]aleo solar AG, *Solarmodul aleo*. [Online]. Available: https://www.photovoltai4all.de/media/pdf/c8/31/56/s_19-265-280-de-de-de-53-43.pdf (accessed: Jan. 7 2021).
- [139]FNB Gas, Ed., "Netzentwicklungsplan Gas 2018-2028," 2019.
- [140]entsog, *The european natural gas network 2019: Capacities at cross-border points on the primary market*. [Online]. Available: https://www.entsog.eu/sites/default/files/2020-01/ENTSOG_CAP_2019_A0_1189x841_FULL_401.pdf
- [141]Kawasaki Heavy Industries Ltd., *World's First Liquefied Hydrogen Carrier SUIISO FRONTIER Launches Building an International Hydrogen Energy Supply Chain Aimed at Carbon-free Society*. [Online]. Available: https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20191211_3487 (accessed: Nov. 16 2020).
- [142]International Renewable Energy Agency, "Hydrogen: A renewable energy perspective," Sep. 2019. Accessed: Apr. 14 2020.
- [143]J. Adolf *et al.*, "Shell Wasserstoff-Studie: Energie der Zukunft?," Nachhaltige Mobilität durch Brennstoffzelle und H2, Hamburg, 2017. Accessed: Oct. 22 2019. [Online]. Available: https://www.shell.de/medien/shell-publikationen/shell-hydrogen-study/_jcr_content/par/toptasks_

e705.stream/1497968981764/1086fe80e1b5960848a92310091498ed5c3d8424/shell-wasserstoff-studie-2017.pdf

- [144]M. Fishedick *et al.*, "Strukturell-ökonomisch-ökologischer Vergleich regenerativer Energietechnologien (RE) mit Carbon Capture and Storage (CCS)," Wuppertal Institut für Klima Umwelt Energie GmbH; DLR-Institut für Technische Thermodynamik; Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoffforschung (ZSW); Potsdam Institut für Klimaforschung (PIK), 2007.
- [145]D. Nelissen, "Availability and costs of liquefied bio- and synthetic methane: The maritime shipping perspective," CE Delft, Mar. 2020. Accessed: Mar. 26 2020.
- [146]International Energy Agency (IEA), Ed., "The Future of Hydrogen: Seizing today's opportunities," Jun. 2019.
- [147]S. Kreidelmeyer, H. Dambeck, A. Kirchner, and M. Wunsch, "Kosten und Transformationspfade für strombasierte Energieträger," 2020.
- [148]G. Brändle, M. Schönfisch, and S. Schulte, "Estimating Long-Term Global Supply Costs for Low-Carbon Hydrogen," Köln, EWI Working Paper 20/04, Nov. 2020. Accessed: Jan. 7 2021. [Online]. Available: https://www.europeangashub.com/wp-content/uploads/2021/01/EWI_WP_20-04_Estimating_long-term_global_supply_costs_for_low-carbon_Schoenfisch_Braendle_Schulte-1.pdf
- [149]D. Krieg, *Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff* (accessed: Nov. 23 2013).
- [150]C. Wulf and M. Kaltschmitt, "Hydrogen Supply Chains for Mobility—Environmental and Economic Assessment," *MDPI*, 2018.
- [151]N. Gerhardt, J. Bard, R. Schmitz, Beil Michael, M. Pfennig, and T. Kneiske, "Wasserstoff im zukünftigen Energiesystem: Fokus Gebäudewärme," 2020.
- [152]S. Schmidt, "Optimierung und experimentelle Untersuchung der CO₂-Abtrennung mit Monoethanolamin für braunkohlegefeuerte Kraftwerke," Dissertation, TU München, 2013.
- [153]Clarke, Duncan, Debeljak, Branko, de Janeiro, Vasco, "CO₂ Capture and Storage: A VGB Report on the State of the Art," Aug. 2004.
- [154]J. J. Dooley, C. L. Davidson, and R. T. Dahowski, "An Assessment of the Commercial Availability of Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies as of June 2009," Jun. 2009. [Online]. Available: https://www.pnnl.gov/science/pdf/PNNL-18520_Status_of_CCS_062009.pdf
- [155]Umweltbundesamt, Ed., "Verfahren zur CO₂-Abscheidung und -speicherung: Zusammenfassung," Aug. 2006. [Online]. Available: <http://www.umweltbundesamt.de/klimaschutz/>
- [156]U. Strauch, "Modulare Kostenschätzung in der chemischen Industrie," TU Berlin, 2009.
- [157]BDEW (Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft), Ed., "BDEW-Strompreisanalyse Januar 2020 – Haushalte und Industrie," Berlin, Jan. 2020.
- [158]Statistisches Bundesamt, Ed., "Preise – Daten zur Energiepreisentwicklung – Lange Reihen von Januar 2005 bis September 2020," Oct. 2020.
- [159]S. Decarre, N. Eldrup, and R. Skagestad, "The Costs of CO₂ Transport: Post-demonstration CCS in the EU," Jul. 2011. [Online]. Available: info@zero-emissionplatform.eu

- [160]IEA GHG, Ed., "The Costs of CO₂ Storage: Post-demonstration CCS in the EU," 2010. Accessed: Dec. 14 2020. [Online]. Available: <https://zeroemissionsplatform.eu/document/the-costs-of-co2-storage/>
- [161]A. Aspelund, M.J. Mølnvik, and G. de Koeijer, "Ship Transport of CO₂," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 84, no. 9, pp. 847–855, 2006, doi: 10.1205/cherd.5147.
- [162]H. Anvik, "Report - Full chain CO₂ footprint," 2019.
- [163]T. Marquardt, A. Bode, and S. Kabelac, "Hydrogen production by methane decomposition: Analysis of thermodynamic carbon properties and process evaluation," *Energy Conversion and Management*, vol. 221, p. 113125, 2020, doi: 10.1016/j.enconman.2020.113125.