

Wirkungsgrad Wasserstoffwirtschaft

Brennstoffzelle

Die nachfolgenden Berechnungen beziehen sich auf Standard/Normal-Bedingungen (1 atm und 15/25 °C)

Für einen elektrochemischen Prozess gilt:

$$\Delta G = -n * F * E$$

Hierbei ist n die Zahl der Ladungsäquivalente, F die Faraday Konstante und E die elektromotorische Kraft, G ist die freie Enthalpie.

$$F = 9.64867 \cdot 10^4 \text{ C/val} \quad (\text{val} = \text{mol} \cdot n, n = \text{Ladung pro Ion})$$

Gefragt ist die Enthalpie, bzw. deren Änderung, z.B. in der Brennstoffzelle, analog der Enthalpie bei der konventionellen Verbrennung.

Die Enthalpie bei der Verbrennung von Wasserstoff ist der obere Brennwert 3.54 kWh/m³(V_n).

Es ist:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

oder
$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = -4.6 \cdot 10^{-4} \text{ V/K}$$

Eine Brennstoffzelle hat mit Wasserstoff eine Spannung von 0.8 V, bei Belastung sinkt diese.

Damit ergibt sich:

$$\Delta S = 2 \cdot 96487 \cdot (-4.6 \cdot 10^{-4}) = -8.877 \text{ J/K (bei } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

und

$$\Delta G = 2 \cdot 96487 \cdot 0.8 = 154\,379 \text{ J/mol} = 154.4 \text{ kJ/mol}$$

1 mol Wasserstoff hat ein Norm Volumen von 0.0224 m³

$$\Delta H = 154.4 - (-0.008) = 154.4 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \Delta H(\text{Brennstoffzelle}) = 154.4 / 0.0224 = 6892.8 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow \text{oder } 6892.8 / 3600 = 1.915 \text{ kWh}$$

Bezogen auf den oberen Brennwert ergibt sich so der Wirkungsgrad zu
 $1.915 / 3.54 = \mathbf{0.54}$

Elektrolyse

Die Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse von Wasser beträgt 1.23 V.

Damit ergibt sich

$$\Delta H = 4 \cdot 96487 \cdot 1.23 = 474716 \text{ J/mol} = 474.7 \text{ kJ/mol}$$

= 5.88 kWh / m³(V_n) (bei der Zellreaktion sind 4 Wasserstoffatome beteiligt)

Der Wirkungsgrad wäre dann $3.54 / 5.88 = \mathbf{0.60}$

Zum Betrieb in einem KFZ soll der Wasserstoff auf 800 bar komprimiert werden. Hierbei erwärmt sich der Wasserstoff von 25 °C auf 1592 °C. Die erforderliche Energie beträgt 0.618 kWh/m³(V_n) Wasserstoff.

Der Wirkungsgrad $(1-0.618/3.54) = \mathbf{0.83}$

Bei 200 bar (Speicherung z.B. in Salzkavernen, wie für Erdgas

Ist der Wirkungsgrad $(1-0.376/3.54) = 89.3 \%$

Bei der Entspannung im Auto muss diese Wärme wieder zugeführt werden, bei der Betankung entstehen auch noch Verluste.

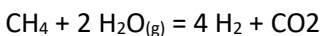
Damit ergibt sich ein thermodynamische Wirkungsgrad von

$0.54 \cdot 0.60 \cdot 0.83 \cdot 0.83 = \mathbf{0.22}$

In der Realität wird bei der Elektrolyse eine Spannung von 1.8 V verwendet, die Spannung an der Brennstoffzelle ist wohl auch niedriger. Infrastruktur braucht man auch, für Transport, Lagerung und Betankung.

Methan Dampfreforming

Hierbei wird Methan mit Wasserdampf zu CO₂ und H₂ umgesetzt. Die Gesamtreaktion ist:



(Standardbildungsenthalpien in kJ/mol: CH₄: -74.8, H₂O_(g): -241.8, CO₂: -393.5)

Damit ergibt sich für 4 H₂

$\Delta H = 164.8 \text{ kJ/mol (4 H}_2\text{)}$

Hinzu kommt die Dampferzeugung von 44 kJ/mol und Erhitzung auf 300 °C von ca. 7 kJ/mol.

oder für 1 H₂:

$\Delta H = (164.8 + 51)/4 = 54 \text{ kJ/mol}$

oder

$$\Delta H = 0.67 \text{ kWh/m}_3(V_n)$$

Der Wirkungsgrad wäre dann $1 - 0.67/3.54 = \mathbf{0.81}$.

Verbringung des entstandenen CO₂ in die ausgeförderte Lagerstätte

Aus einem Mol Methan wird durch das Dampfreforming 1 mol CO₂ erzeugt.

Bei einer Temperatur von 70 °C und einem Druck von 100 bar hat Methan ein Volumen von $2.59 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$ und CO₂ von $1.78 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Das entstandene CO₂ ließe sich also ohne weiteres in der ausgeförderten Lagerstätte unterbringen.

Fazit

Die Erzeugung von grünem Wasserstoff ist ineffizient, insbesondere die Nutzung zur Stromspeicherung oder als Verwendung in Fahrzeugen.

Die Erzeugung von Wasserstoff aus Erdgas ist thermodynamisch effektiver. Die Technik ist in großem Maßstab verfügbar und ausgereift. Das CO₂ ließe sich ohne weiteres an Stelle des Methans in die Erdgaslagerstätte einbringen. Die Einsparung von CO₂ ließe sich deutlich schneller und wesentlich wirtschaftlicher darstellen.

Wolfgang Littmann

Wunstorf 2021

Literatur:

W. J. Moore, D. O. Hummel: „Physikalische Chemie“, De Gruyter, Berlin #, New York (1976)

Entropie und Enthalpie von Zellreaktionen (S. 622)

Normalpotentiale verschiedener Elektroden (S. 631)

Bildungswärmen (S. 64)