

---

# Wasserstoffherzeugung mit Elektrolyse aus erneuerbaren Energien

Eine Einführung in das Thema Wasserstofftechnologien und Power-to-X

---



Tom Smolinka

Fraunhofer-Institut für Solare  
Energiesysteme ISE

Samstags-Forum Regio Freiburg,  
Albert-Ludwig Universität  
Freiburg, 30. Juni 2018  
[www.ise.fraunhofer.de](http://www.ise.fraunhofer.de)

# Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

## Auf einen Blick



Institutsleiter:

Prof. Dr. Hans-Martin Henning  
Dr. Andreas Bett

Mitarbeiter:            rund 1.200

Budget 2017: 89,2 Mio. €

Gegründet:             1981



Photovoltaik



Solarthermie



Gebäudeenergie-  
technik



**Wasserstoff-  
technologien**

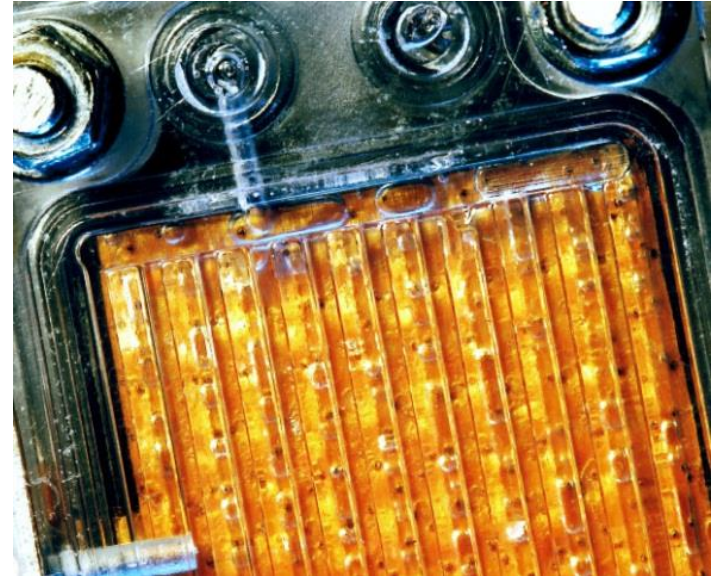


Energiesystem-  
technik

Fotos © Fraunhofer ISE / Fraunhofer CSP

# Gliederung

- Bedeutung von Wasserstoff für die Energiewende
- Wasserstofferzeugung durch Wasserelektrolyse
  - Allgemeines Prinzip
  - Arten der Wasserelektrolyse
  - Beispiele
- Der Power-to-Gas-Ansatz
  - Grundlegende Idee
  - Beispiele von PtG-Anlagen
- Wasserstoffspeicherung
  - Wie geht es?
  - Untertagespeicherung



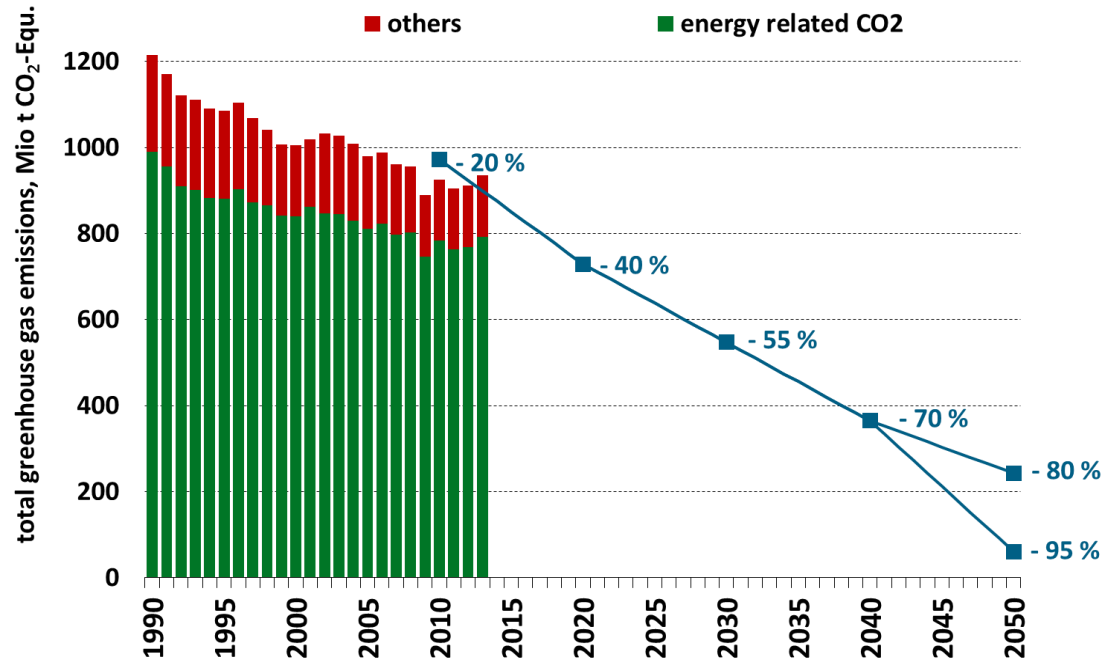
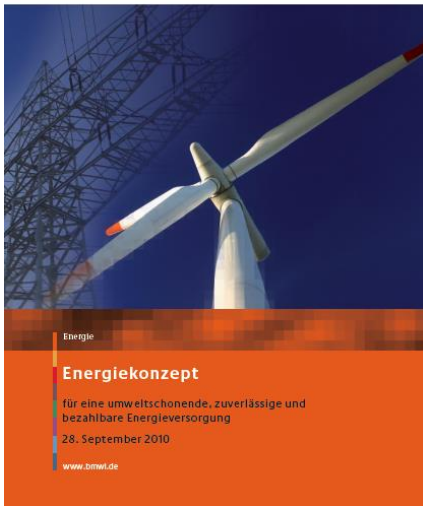
# Die Energiewende in Deutschland

## Oder: Wieso reden wir über Wasserstoff?

- Ambitionierte Ziele der Bundesregierung: THG-Reduktion um
  - - 55 % bis 2030
  - - 80/95 % bis 2050

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

Freiheit  
Sicherheit  
Demokratie



Entwicklung der deutschen Treibhausgas-Emissionen von 1990 - 2013 und Zielwerte bis 2050 (gemäß Energiekonzept)

Wie sieht ein kostenoptimierter Transformationsweg für Deutschland aus unter Berücksichtigung aller Endverbraucher?

# REMod-D: Regenerative Energien-Modell Deutschland

## Wie sieht ein kostenoptimierter Transformationsweg aus?

### REMod-D

Regenerative Energien -Modell  
Deutschland

Techno-ökonomische Optimierung  
des Gesamtsystems

Einhaltung der jährlichen  
CO<sub>2</sub>-Minderungsziele

Minimale jährliche Kosten  
(Invest, Betrieb, Ersatz/Austausch)

Einbezug aller Endverbraucher  
und Energiequellen

Stundengenaue Modellierung für  
den Zeitraum 2015 – 2050

Stromerzeugung und  
-speicherung



Brennstoffe (inkl.  
Biomasse und Power-to-  
Gas/Fuel)



Verkehr (Batterie,  
Wasserstoff,  
konventionell)



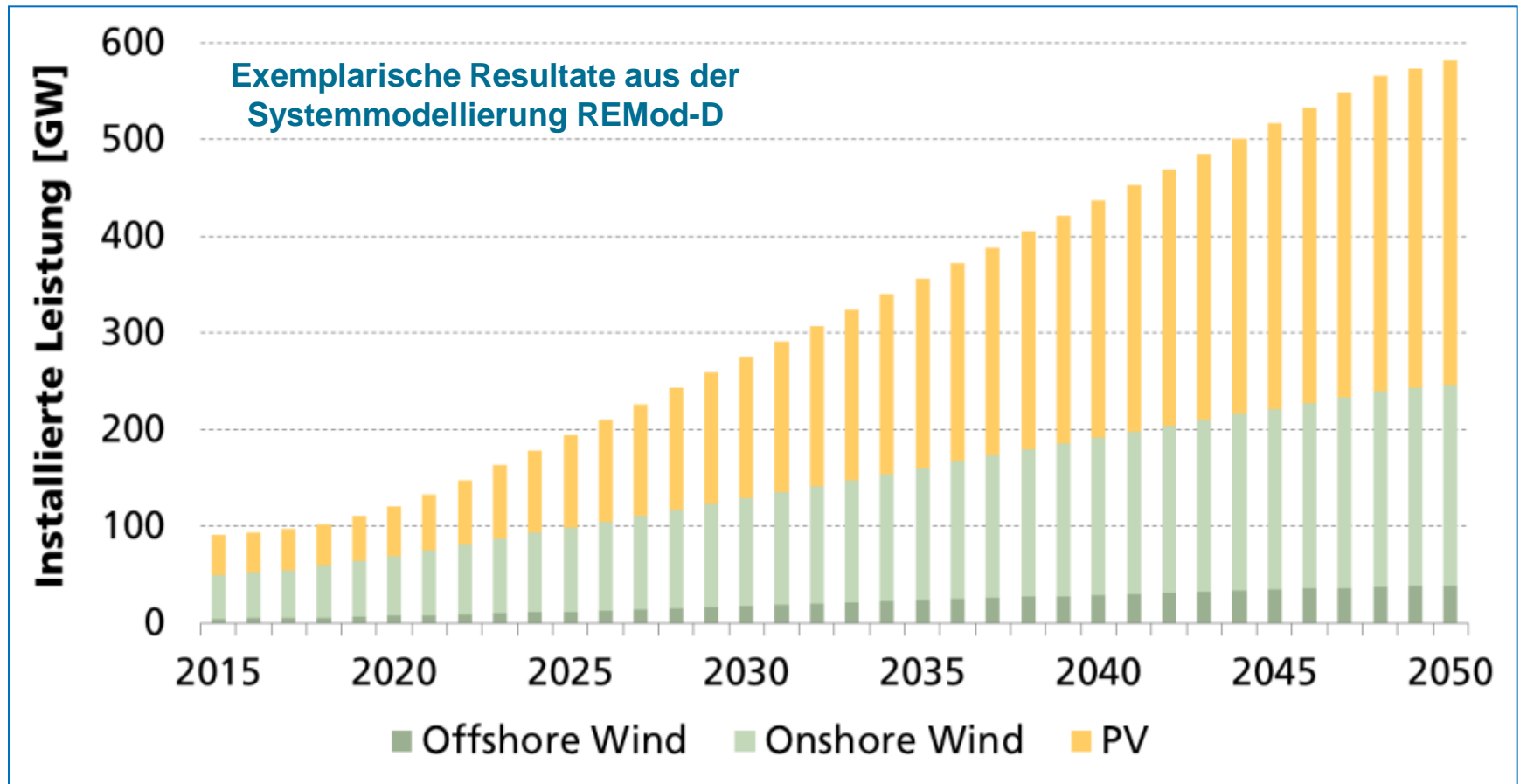
Wärme  
(Gebäude, inkl.  
Fernwärme und  
Speicher)



Prozesse in  
Gewerbe und  
Industrie

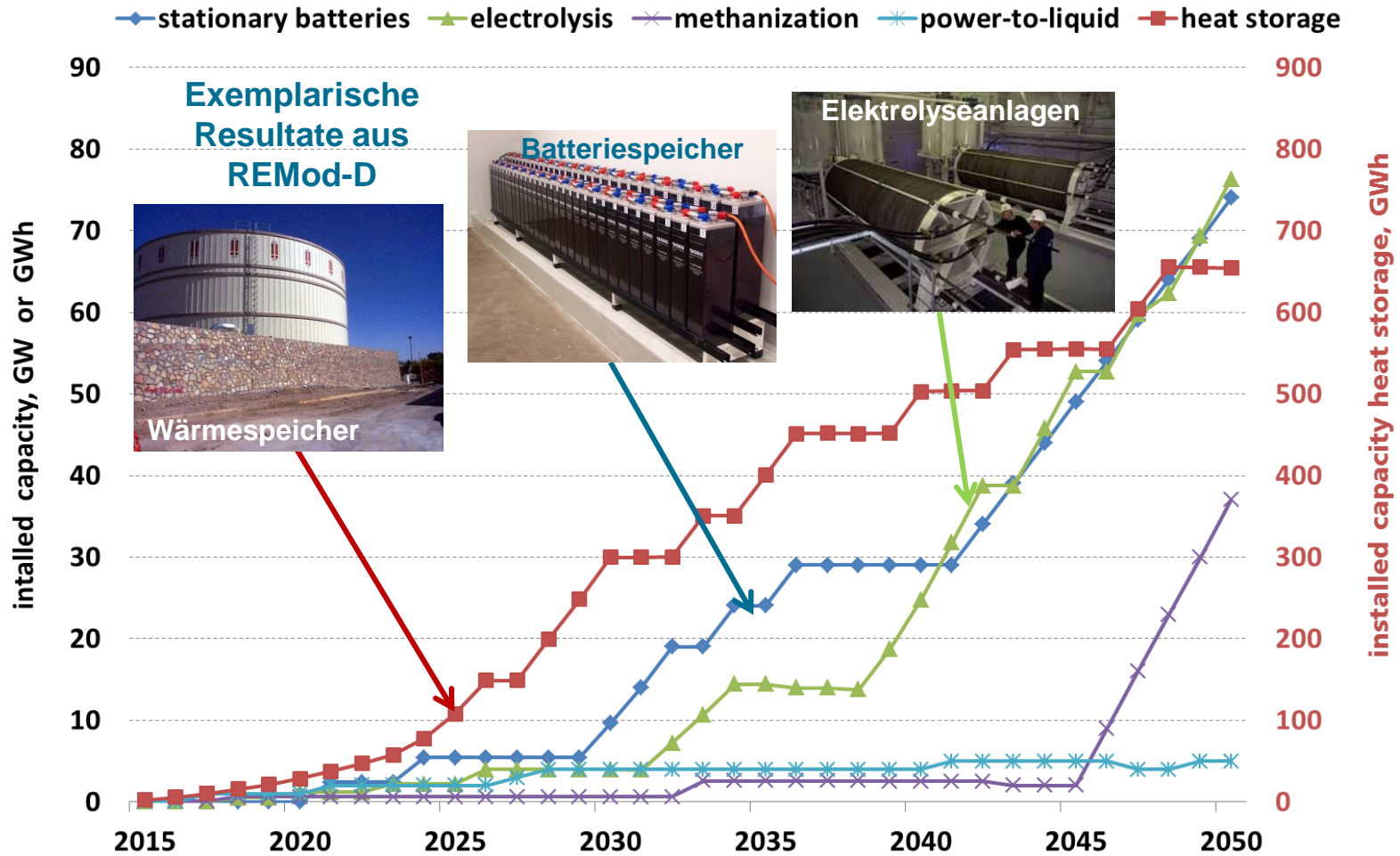
# REMod-D: Regenerative Energien-Modell Deutschland

## Die Klimaziele lassen sich nur mit Wind und PV erreichen



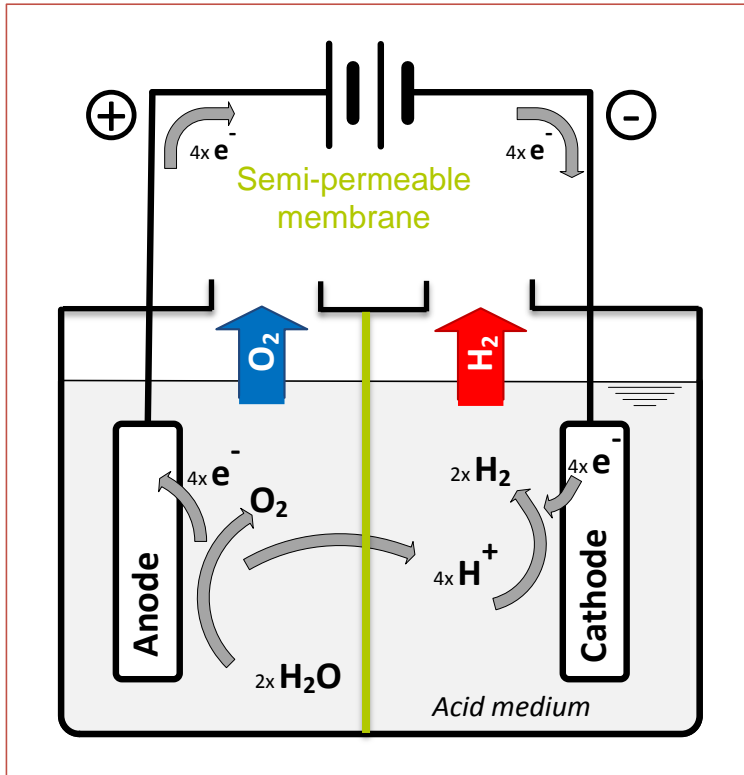
# REMod-D: Regenerative Energien-Modell Deutschland

## Verschiedene Speichertechnologien werden benötigt



# Wasserstoffherzeugung durch Wasserelektrolyse

## Allgemeines Prinzip



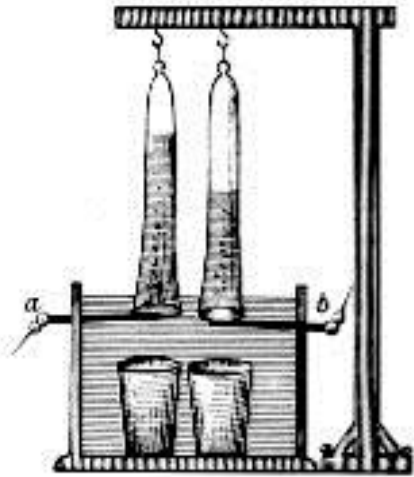
Allgemeiner Aufbau einer Wasser-Elektrolysezelle mit saurem Elektrolyten

- Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER)  
 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.5 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER)  
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
- Gesamtreaktion  
 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2$
- Endotherme Reaktion:  $\Delta H^0 = 285,6 \text{ kJ/mol}$
- Reversible Zellspannung:  $V_{\text{rev}} = 1,23 \text{ V}$
- Offene Zelle: Knallgasbildung !!
- **Getrennte Halbzellen mit halbdurchlässiger Membran → getrennte Gase**

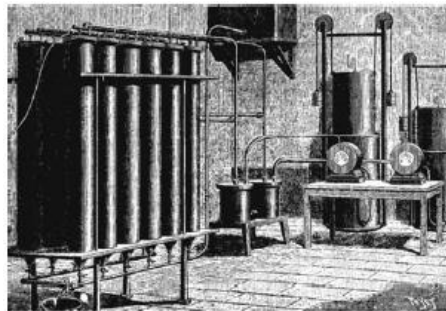


# Wasserstoffherzeugung durch Wasserelektrolyse

## Das Verfahren ist seit über 200 Jahren bekannt



Versuchsaufbau von Ritter



Alkalischer Elektrolyseur um 1900

- Erfindung der Volta'sche Säule (1799) ermöglichte die Untersuchung elektrochemischer Prozesse
- Allgemeines Elektrolyseprinzip um 1800 durch J. W. Ritter, William Nicholson und Anthony Carlisle entdeckt
- Heute gibt es drei wesentliche Verfahren:
  - Alkalische Elektrolyse (AEL)
  - Elektrolyse in saurer Umgebung: Membran-Elektrolyse (PEMEL)
  - Hochtemperaturelektrolyse: Dampfelektrolyse (HTEL)

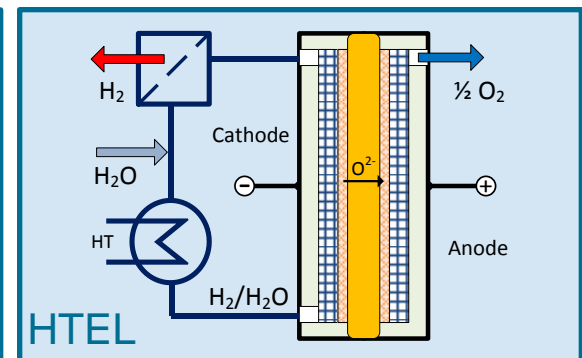
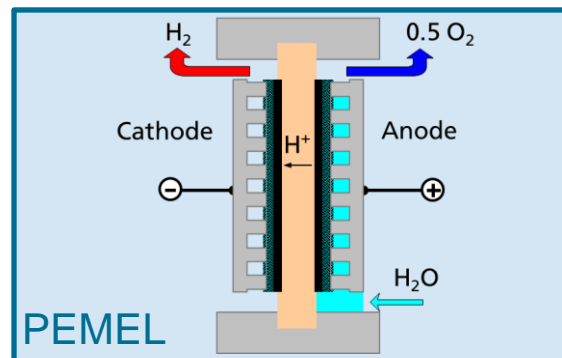
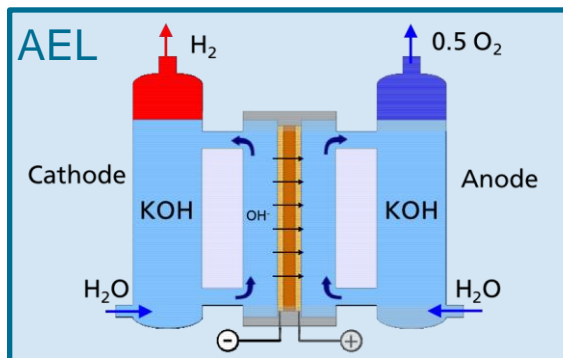


Johann Wilhelm Ritter (1776-1810)

# Wasserstoffherzeugung durch Wasserelektrolyse

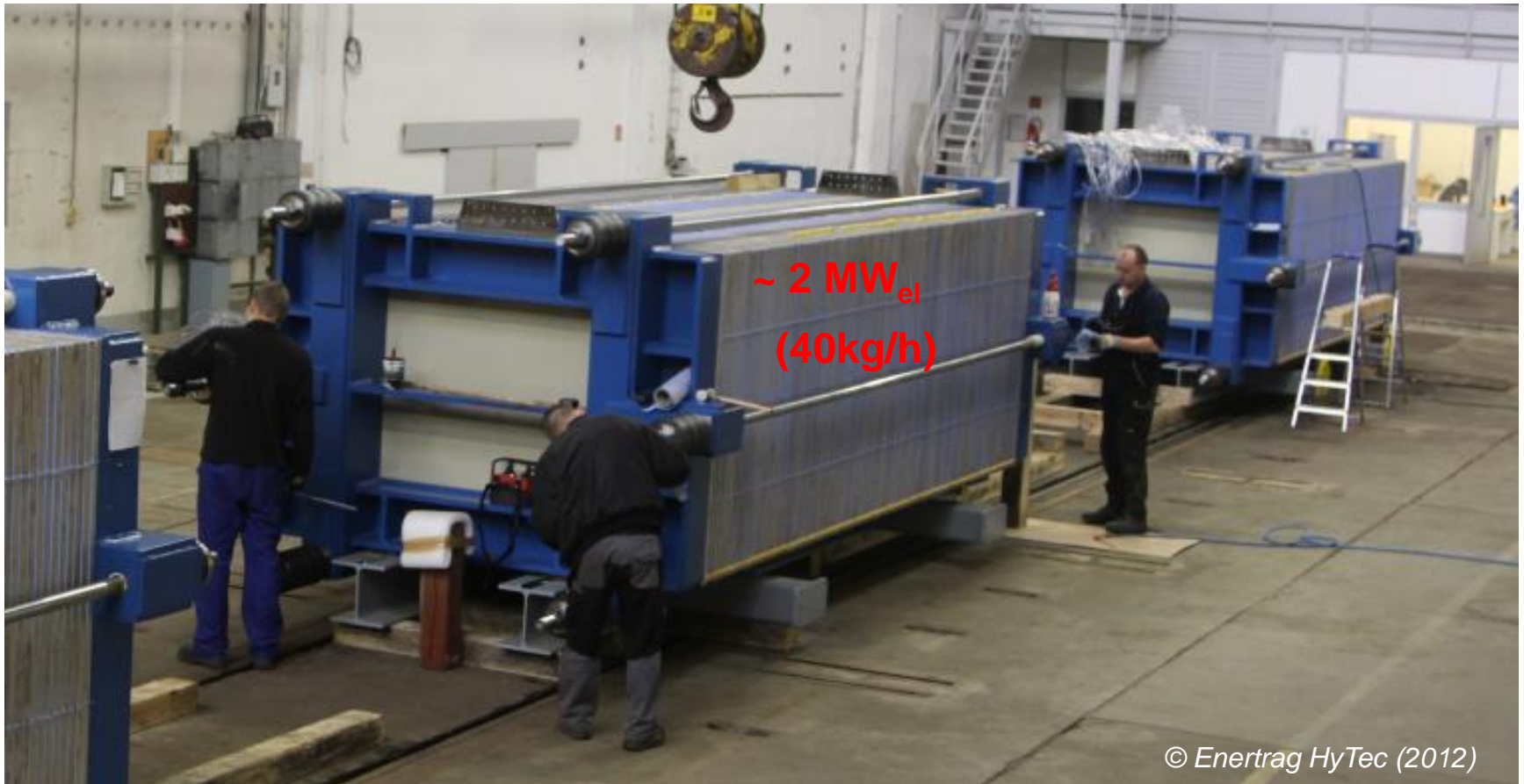
## Vergleich der drei technischen Verfahren

Technologie	Temp. Bereich	Kathoden-Reaktion (HER)	Ladungs-träger	Anodenreaktion (OER)
Alkalische Elektrolyse	40 - 90 °C	$2H_2O + 2e^- \Rightarrow H_2 + 2OH^-$	$OH^-$	$2OH^- \Rightarrow \frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^-$
Membran-Elektrolyse	20 - 100 °C	$2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2$	$H^+$	$H_2O \Rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^-$
Hochtemp.-Elektrolyse	700 - 1000 °C	$H_2O + 2e^- \Rightarrow H_2 + O^{2-}$	$O^{2-}$	$O^{2-} \Rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$



# Wasserstoffherzeugung durch Wasserelektrolyse

## Es geht auch groß (Beispiel eines alkalischen Zellblocks)



# Wasserstofferzeugung durch Wasserelektrolyse

## 1890er Jahre: Wasserstofferzeugung durch Windkraft!



- Dänischer Erfinder und Lehrer an der Askov Volkshochschule
- Erste Windmühle um 1891 zur ländlichen Elektrifizierung
- Wasserstoffspeichersystem
  - Alkalische Elektrolyse-Rundzellen
  - H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> -Tanks
  - Gaslampen für das Schulgebäude (1895 - 1902)
  - (Autogenes Gasschweißen)

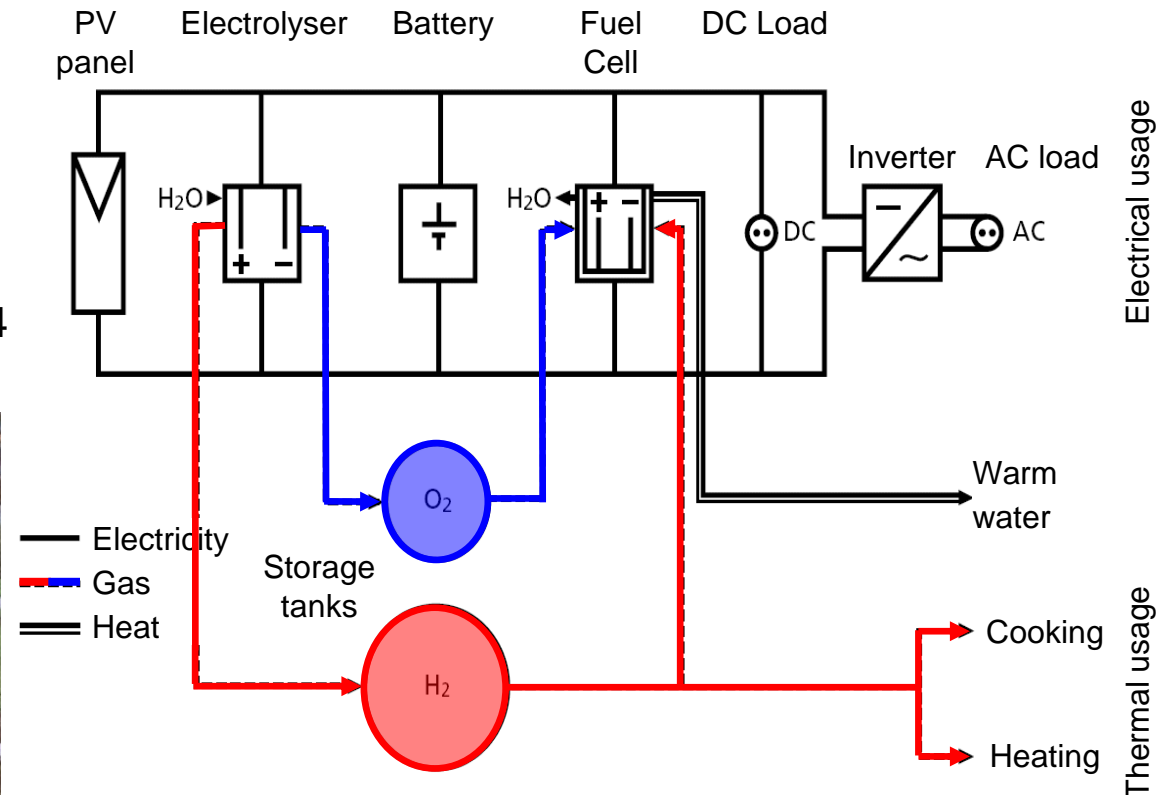


Poul la Cour (1846 - 1908)

# Wasserstoffherzeugung durch Wasserelektrolyse

## 1990er Jahre: Das Energie autarke Solarhaus in Freiburg

- Wasserstoff als saisonaler Langzeitspeicher
- PEM-Elektrolyse mit Drucktanks und PEM-Brennstoffzelle
- Feldtest von 1992 bis 1994



# Wasserstoffherzeugung durch Wasserelektrolyse

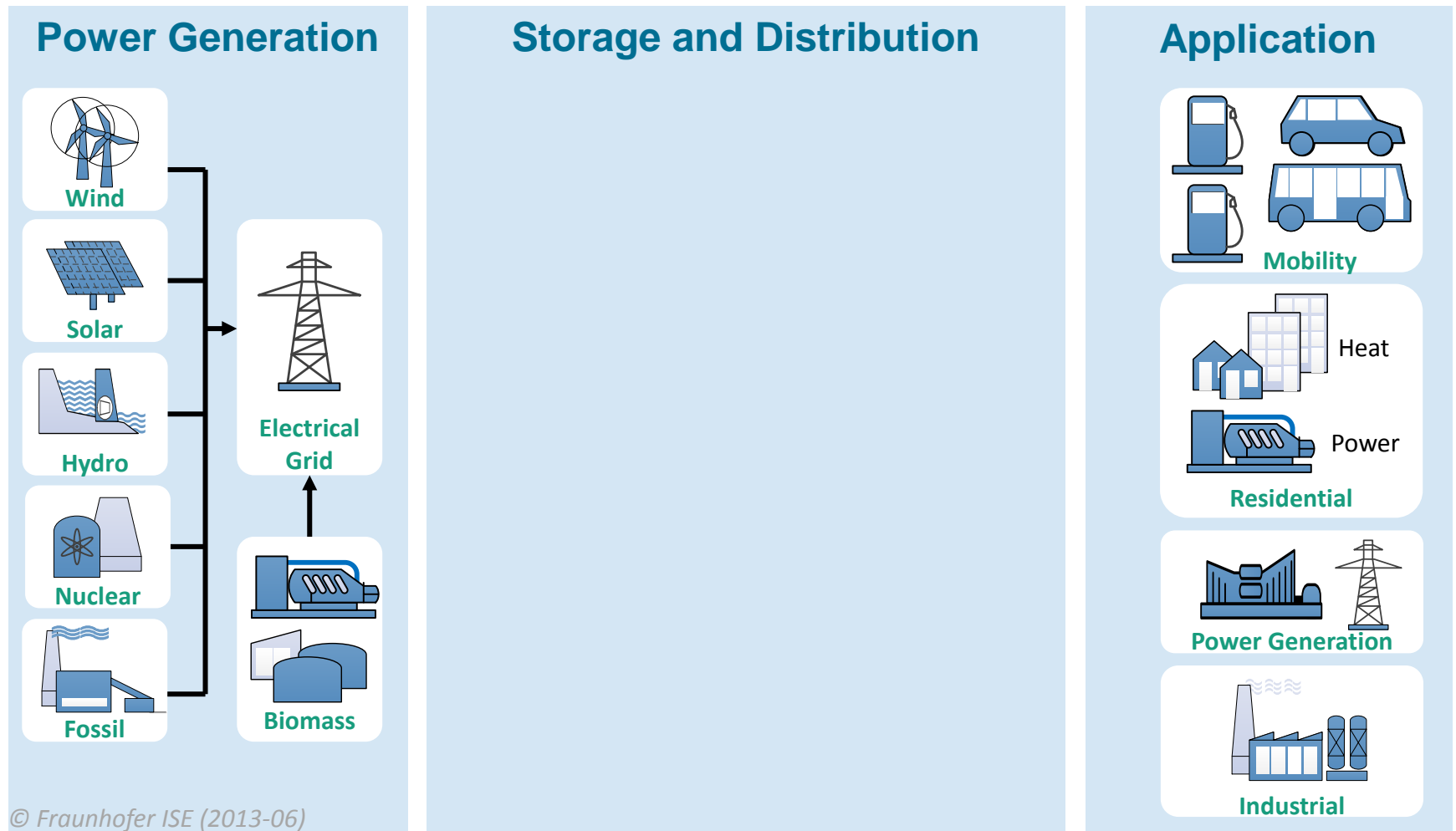
## 2010er Jahre: Wasserstofftankstelle am Fraunhofer ISE



- Öffentlich zugängliche H<sub>2</sub>-Tankstelle am Fraunhofer ISE
- Wesentliche Komponenten:
  - Membran-Druckelektrolyseur (30 bar / 0,5 kg/h)
  - Mechanischer Verdichter
  - Drucktanks @450 / 950 bar
  - “Zapfsäulen”: 200/350/700bar)
  - Schnellbefüllung (SAE J2600)
- Kopplung mit Erneuerbaren:
  - Photovoltaikmodule
  - Grünstrombezug
- Drei Brennstoffzellenfahrzeuge

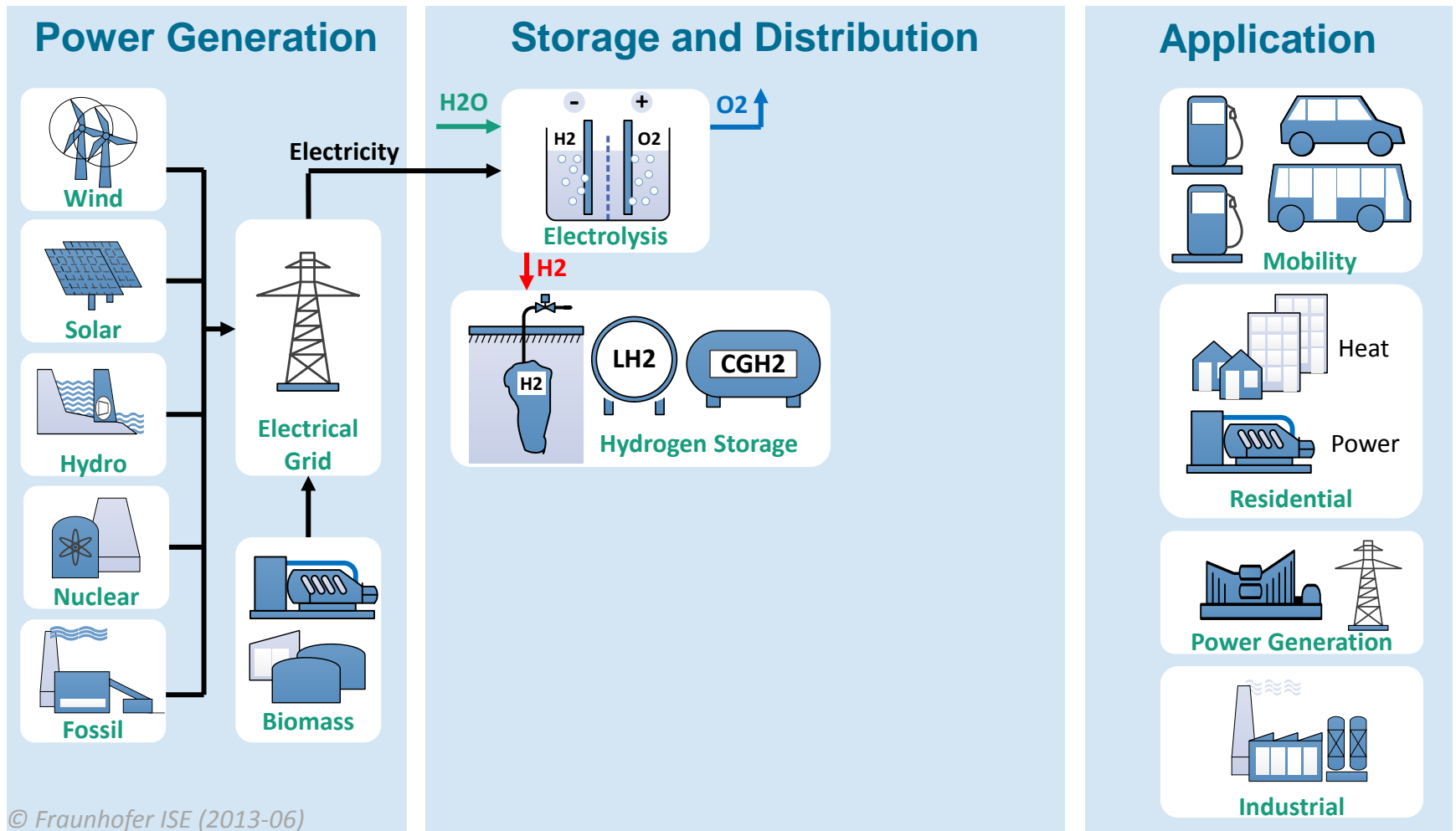
# Der Power-to-Gas-Ansatz

## Ausgangslage



# Der Power-to-Gas-Ansatz

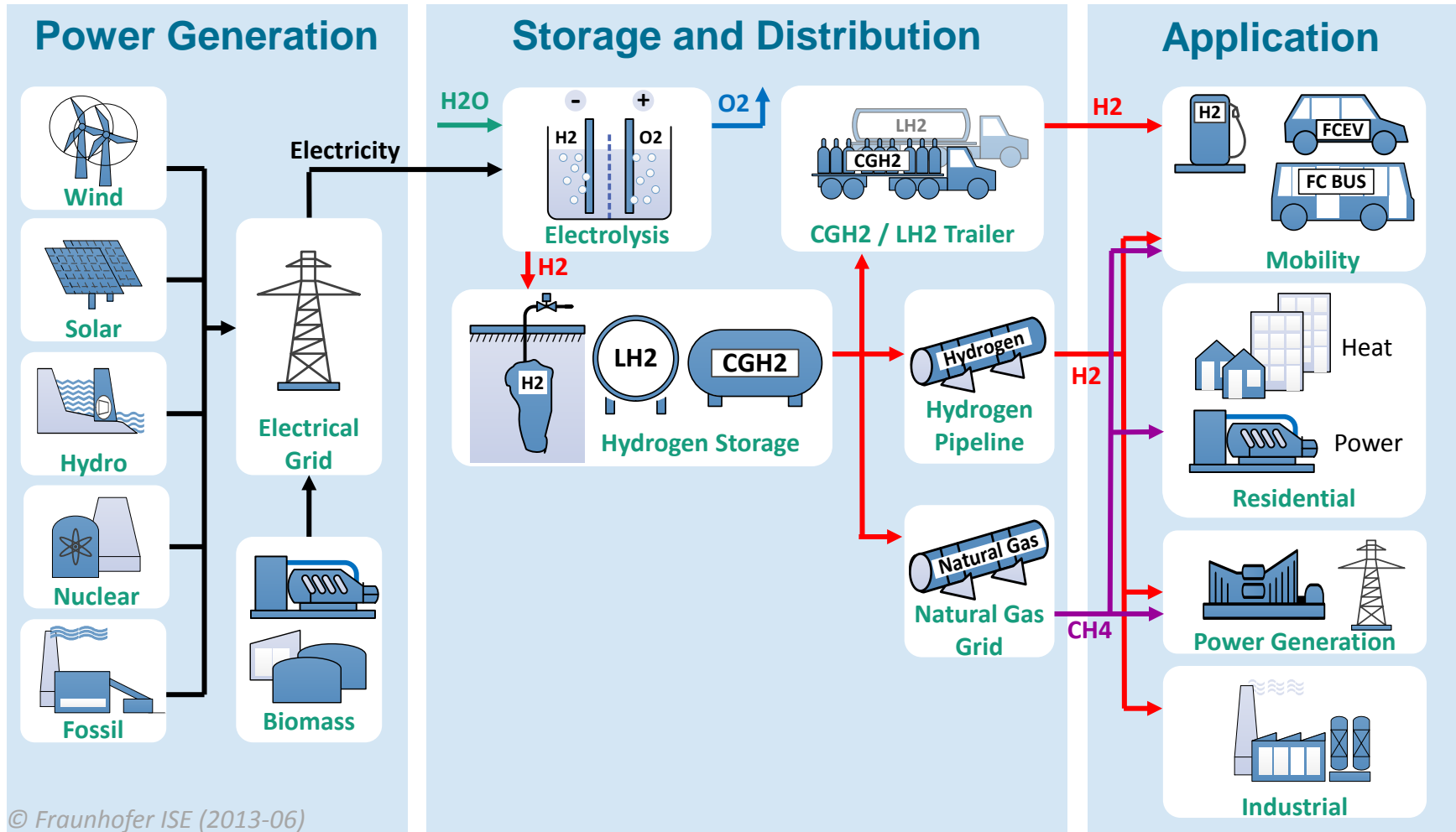
## Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff





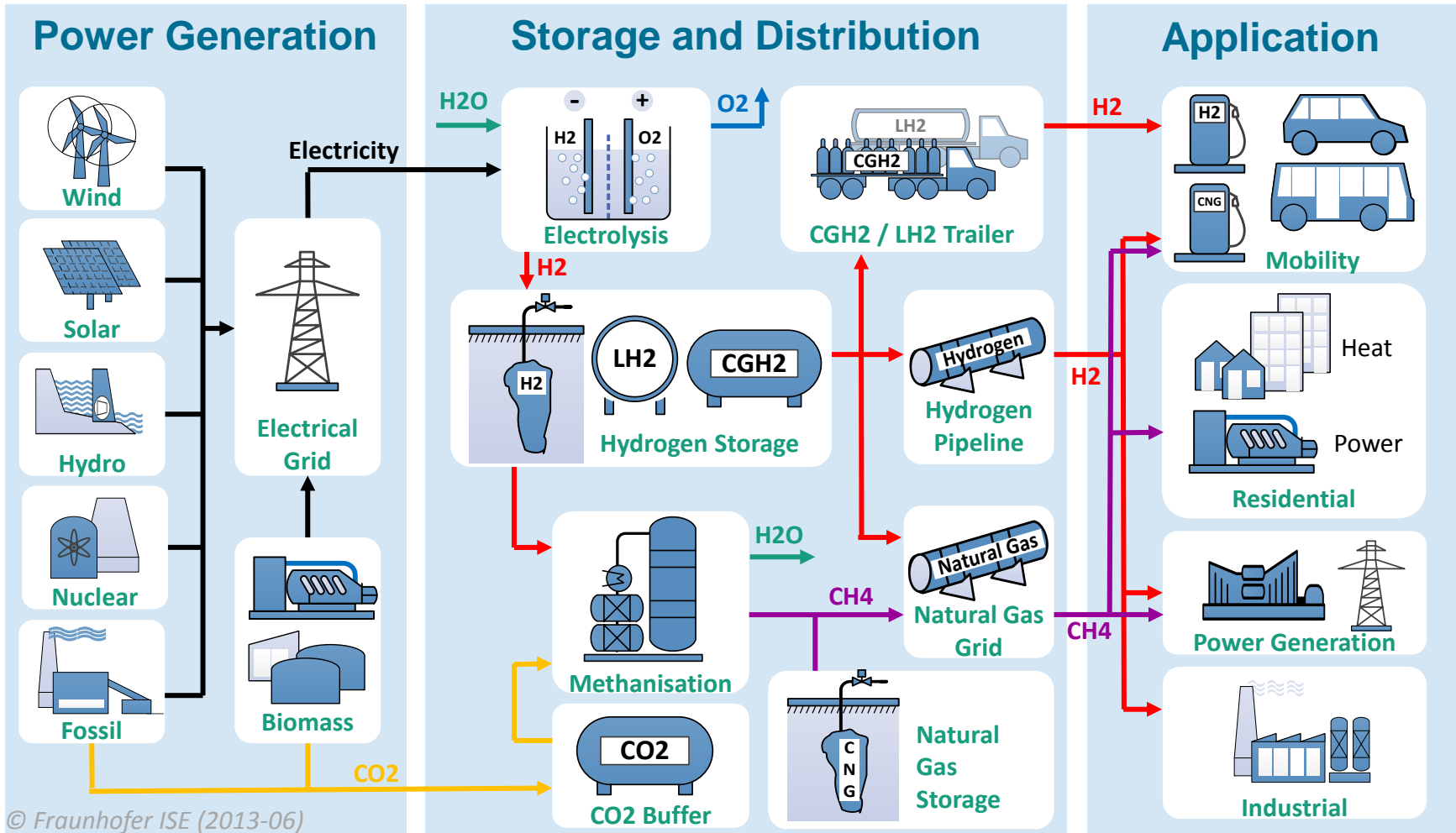
# Der Power-to-Gas-Ansatz

## Verteilung von Wasserstoff in verschiedene Sektoren



# Der Power-to-Gas-Ansatz

## Erzeugung von synthetischen Methan mit $\text{CO}_2$ und $\text{H}_2$

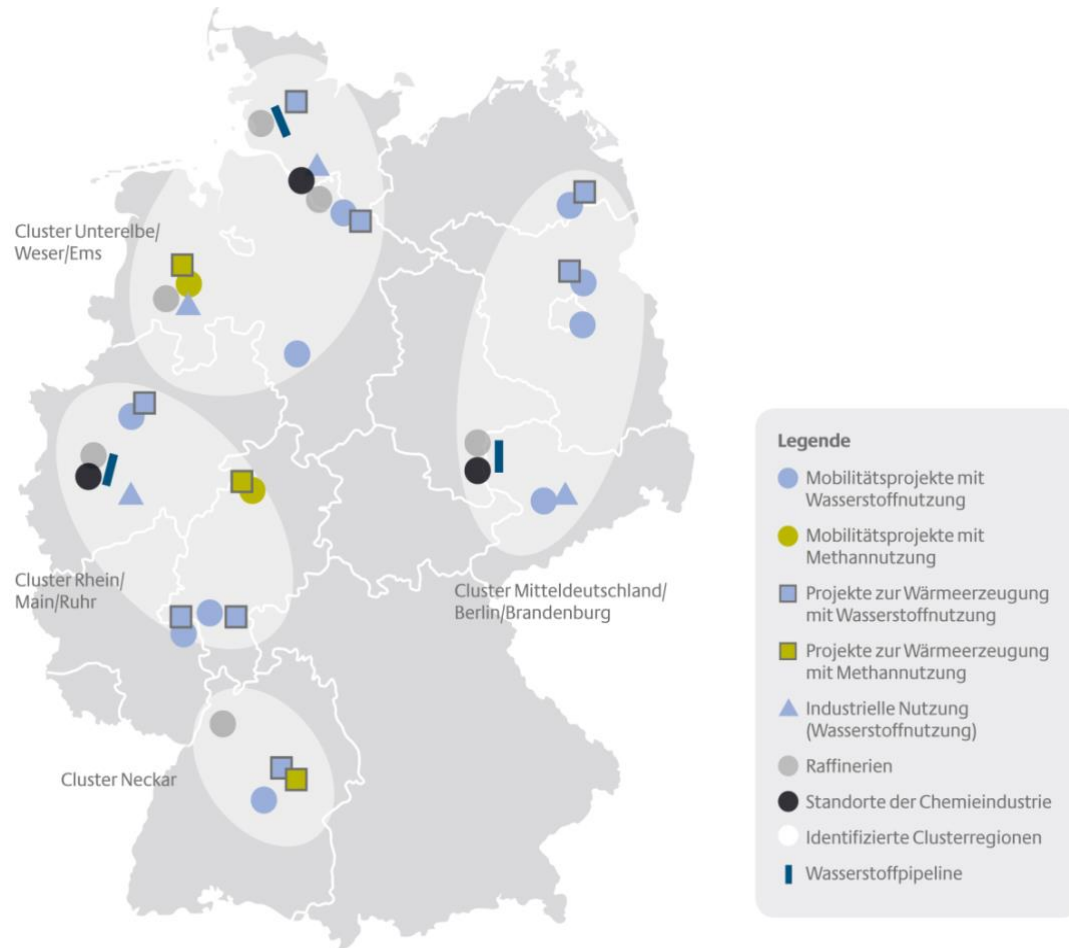


© Fraunhofer ISE (2013-06)

# Der Power-to-Gas-Ansatz

## Zahlreiche Demo-Anlagen in Deutschland (2016)

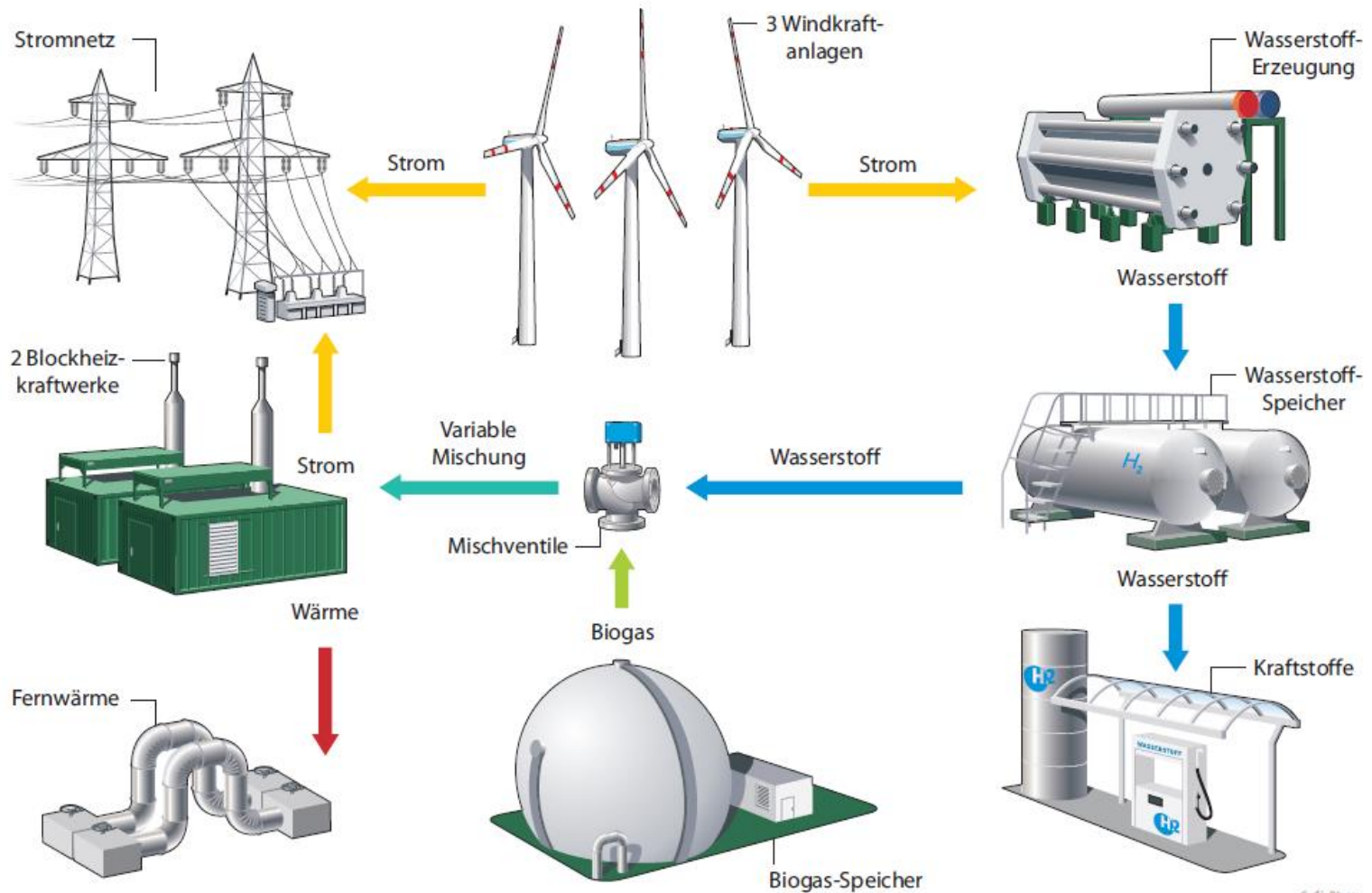
- Wozu werden die Anlagen genutzt?
  - Regelleistung durch den Elektrolyseur
  - Elektrische Lastverteilung
  - Direkte H<sub>2</sub>-Einspeisung ins Erdgasnetz
  - Methanisierung und Einspeisung ins Erdgasnetz
  - Hybride Kraftwerke
  - Wasserstoff für die Mobilität (Brennstoff-zellenfahrzeuge)
  - Industrielle H<sub>2</sub>-Nutzung



Source: DENA Potenzialatlas Power-to-Gas (2016-06)

# Der Power-to-Gas-Ansatz

## Hybridkraftwerk Prenzlau der ENERTRAG (seit 2011)



Grafic Römer

# Der Power-to-Gas-Ansatz

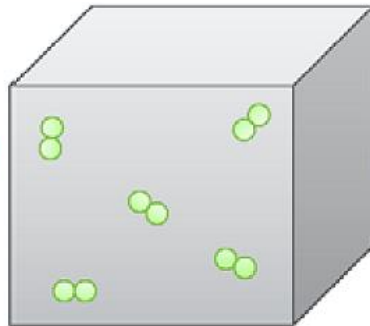
## Audi e-gas Projekt in Werlte/Emsland (2013)



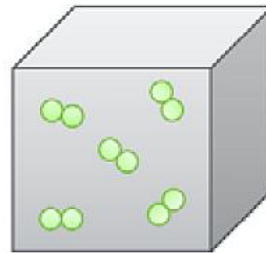
# Wasserstoffspeicherung

## Wie kann Wasserstoff gespeichert werden?

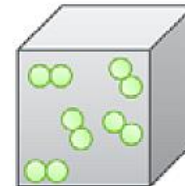
### Physikalische Speicherung



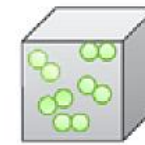
1 bar  
normal  
0.09 g/L



150 bar  
lab cylinders  
10 g/L



350 bar  
Gen 1 vehicles  
28 g/L

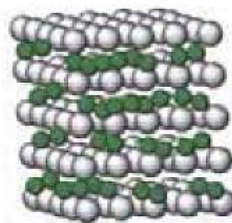


700 bar  
Gen 2 vehicles  
40g/L

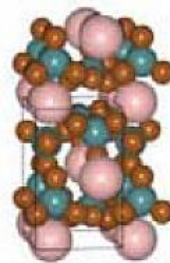


liquid H<sub>2</sub>  
71 g H<sub>2</sub>/L  
@ 20 K

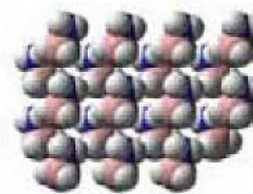
### Speicherung in Materialien



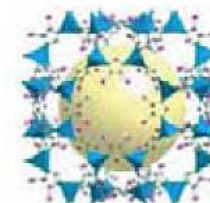
interstitial hydrides  
~100-150 g H<sub>2</sub>/L



complex hydrides  
~70-150 g H<sub>2</sub>/L



chemical storage  
~70-150 g H<sub>2</sub>/L



sorbents  
≤ 70 g H<sub>2</sub>/L

### Reference



water  
111 g H<sub>2</sub>/L

# Wasserstoffspeicherung

Hoher Druck und tiefe Temperaturen sind notwendig

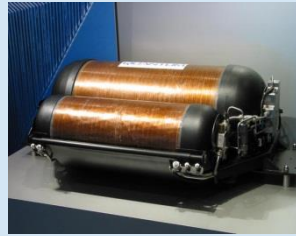
CGH2:  
LH2:

Druckwasserstoff  
Flüssigwasserstoff

mobil



CGH2 (350 bar)



CGH2 (700 bar)



LH2 (- 253 °C)



LH2 (- 253 °C)



LH2 (- 253 °C)

stationär



CGH2 (< 30 bar)



CGH2 (200 bar)



CGH2 (450 bar)



CGH2 (350 bar)



LH2 (- 253 °C)



CGH2 (< 200 bar)

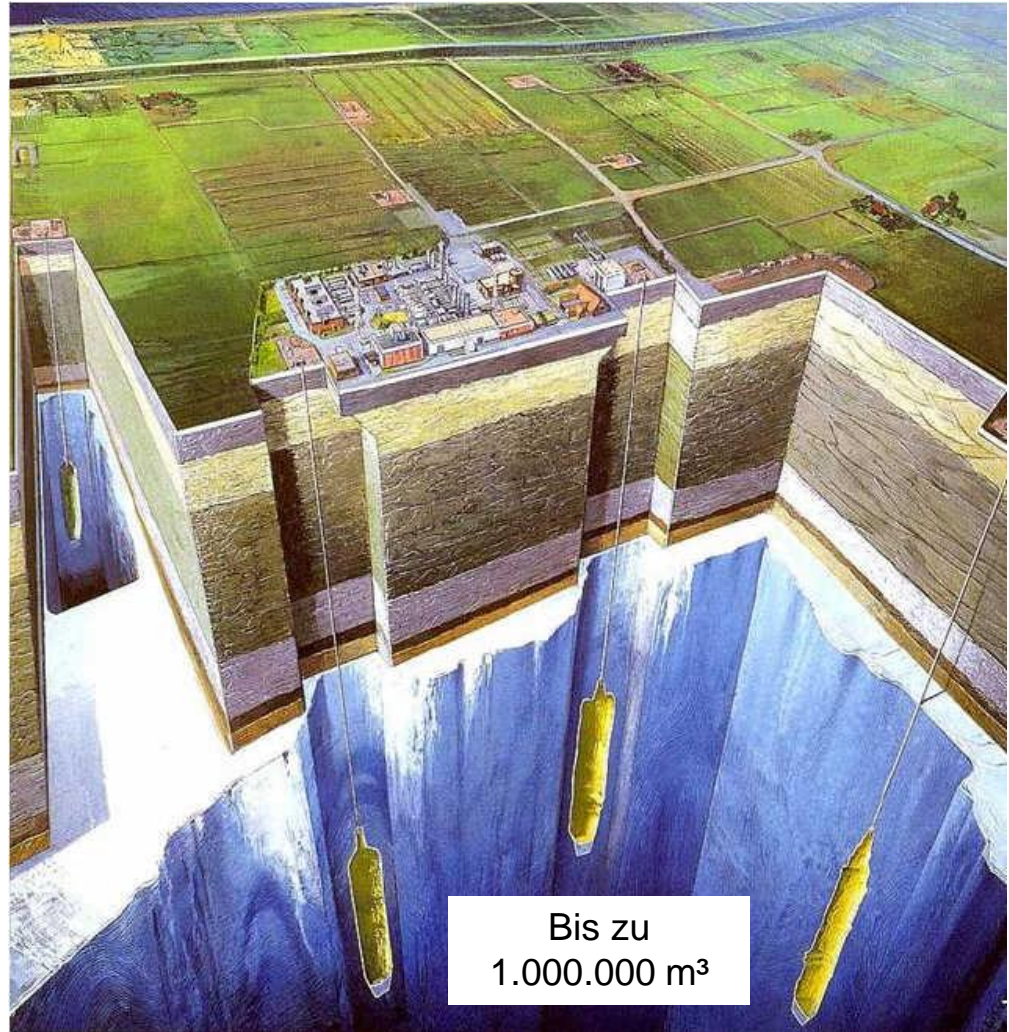
Kapazität



# Wasserstoffspeicherung

## Untertage- speicherung in Salzkavernern

- Speicherung großer Mengen Wasserstoff (Terrawattstunden)
  - H<sub>2</sub>-/Erdgasnetz
  - Salzkavernen
  - (Porenspeicher ungeeignet)
- Salzkavernern werden künstlich durch Aussolung geschaffen
- Typische Größe: 500.000 m<sup>3</sup>
- Aktuell in Deutschland:
  - 47 Erdgasspeicher

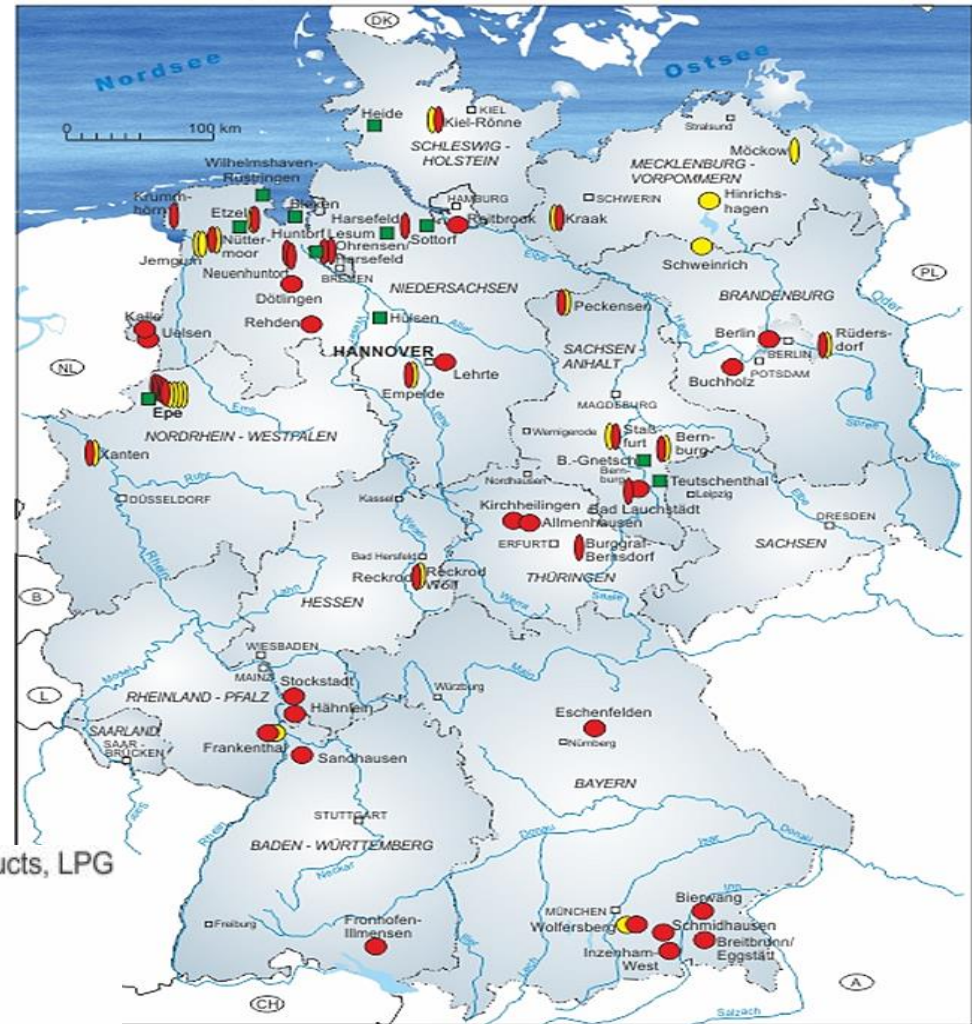




# Wasserstoffspeicherung

## Untertage- speicherung in Salzkavernen

- Speicherung großer Mengen Wasserstoff (Terrawattstunden)
  - H<sub>2</sub>-/Erdgasnetz
  - Salzkavernen
  - (Porenspeicher ungeeignet)
- Salzkavernen werden künstlich durch Aussolung geschaffen
- Typische Größe: 500.000 m<sup>3</sup>
- Aktuell in Deutschland:
  - 47 Erdgasspeicher



### Natural Gas

#### Depleted reservoir storage

- in operation
- planned & under construction

#### salt caverns

- in operation
- planned & under construction

### Crude Oil, HC-Products, LPG

#### Salt caverns

- in operation

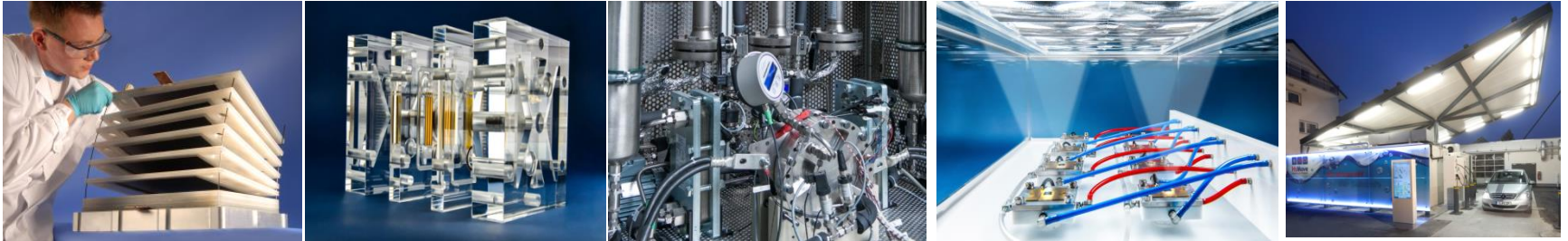
# Wasserstoffspeicherung

## Untertagespeicherung durch Röhrenfelder (Lokaler Erdgasspeicher in der Volketswil/Schweiz)



# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Fotos © Fraunhofer ISE



Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

Dr. Tom Smolinka

[www.ise.fraunhofer.de](http://www.ise.fraunhofer.de)

[www.pem-electrolysis.de](http://www.pem-electrolysis.de)

[tom.smolinka@ise.fraunhofer.de](mailto:tom.smolinka@ise.fraunhofer.de)

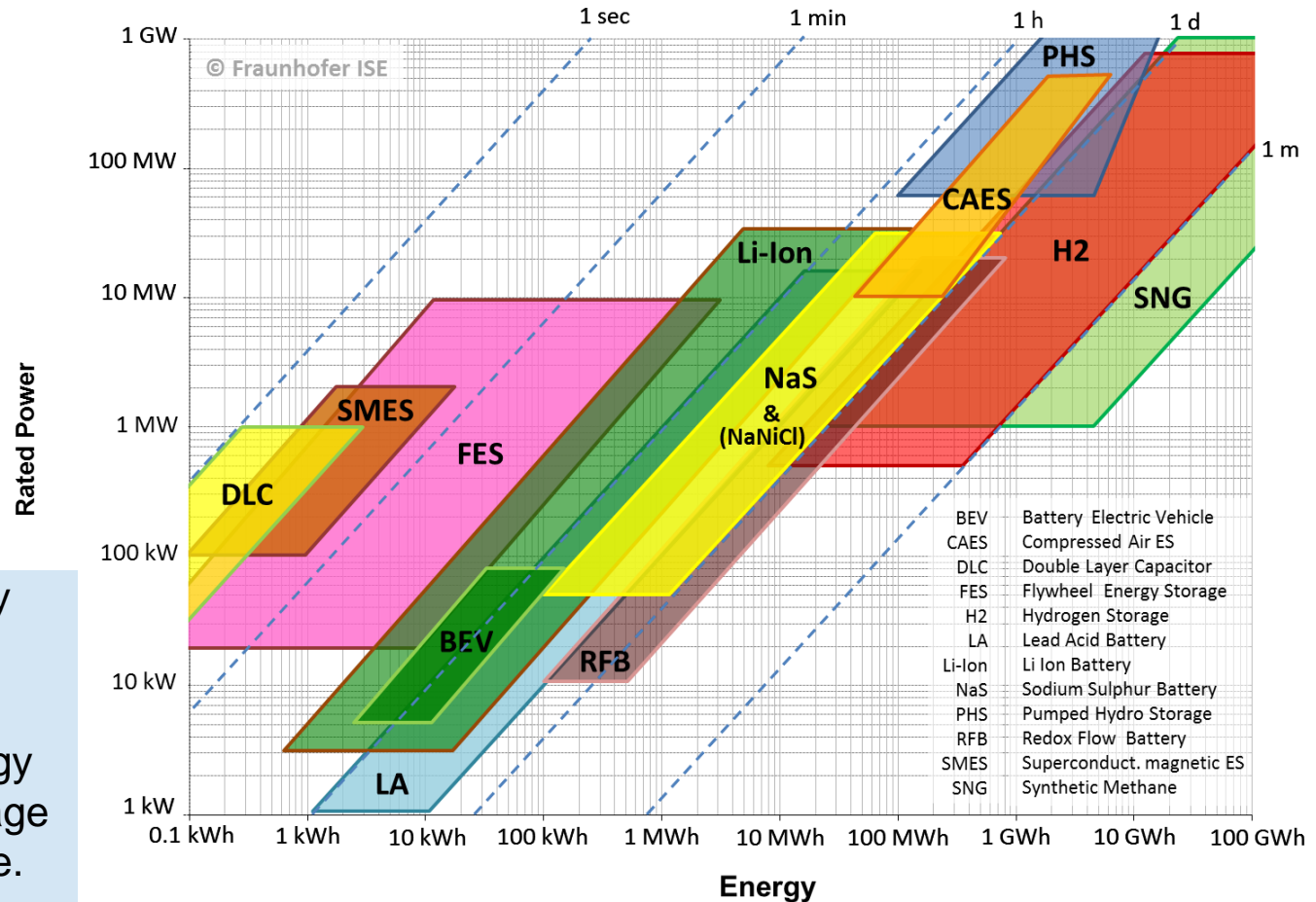
# Introduction Chemical Energy Storage

There are many options to store electrical energy

Different principles:

- Electrochemical
- Chemical
- Mechanical
- Electro-magnetic

- There is not the only one and universal storage type!
- Only chemical energy carriers allows storage up to the TWh range.



# Hydrogen as Future Energy Carrier

## Today's industrial hydrogen production.

- Global hydrogen production:  
600 Bill. Nm<sup>3</sup>/yr
- Mostly steam methane reforming  
 $\text{H}_2\text{O (g)} + \text{CH}_4 \text{ (g)} \rightarrow 3 \text{H}_2 \text{ (g)} + \text{CO (g)}$
- Highly endothermic reaction
  - $\Delta H^0 = +206.2 \text{ kJ/mol CH}_4$
  - ~ 25 % of higher heating value
- Required in the petrochemical industry (refinery) as a part of the cracking-reforming process of crude oil

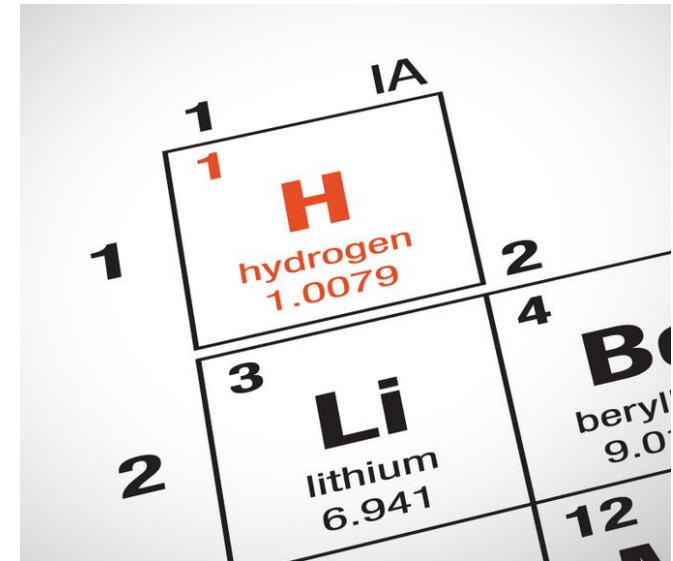


Source: <http://www.making-hydrogen.com/steam-reforming-hydrogen.html> (last access 2016-11-08)  
<https://www.engineering-airliquide.com/project-delivery-services-references/steam-methane-reforming-plant-germany>

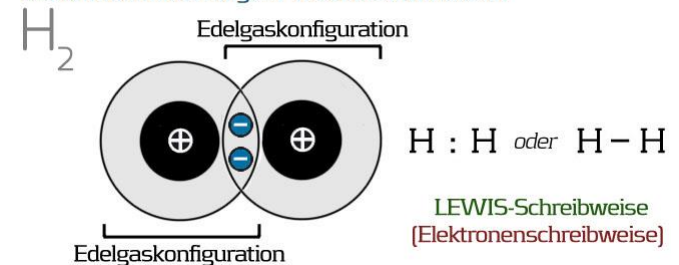
# Hydrogen as Future Energy Carrier

## What do we know from Wikipedia?

- Lightest element on the periodic table
- Most abundant element in the Universe (monoatomic form - H)
- On earth (standard conditions):
  - Mostly in molecular forms such as water or organic compounds
  - Molecular form H<sub>2</sub> as gas
    - colorless, odorless, non-toxic
    - highly combustible
- Specific energy: 33.3 kWh/kg
- Energy density: 3.00 kWh/L
- Combustion only to water
 
$$\text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$



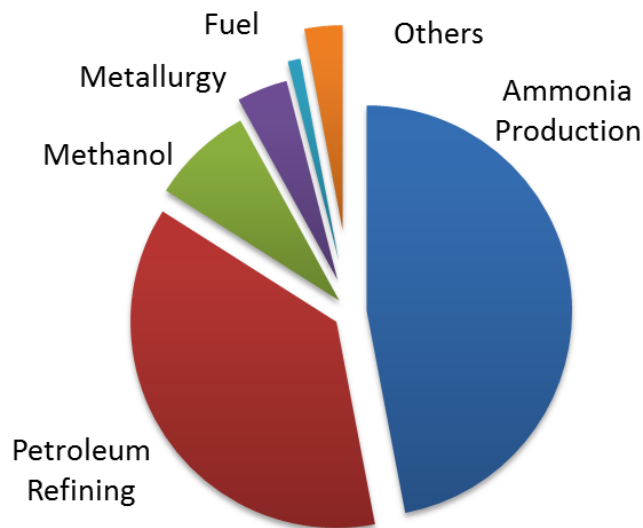
Elektronenanordnung im Wasserstoffmolekül



# Hydrogen as Future Energy Carrier

## Today's industrial hydrogen production.

- Global hydrogen production: 600 Bill. Nm<sup>3</sup>/yr
- Mostly steam reforming
- Less than 1 % by water electrolysis (!)

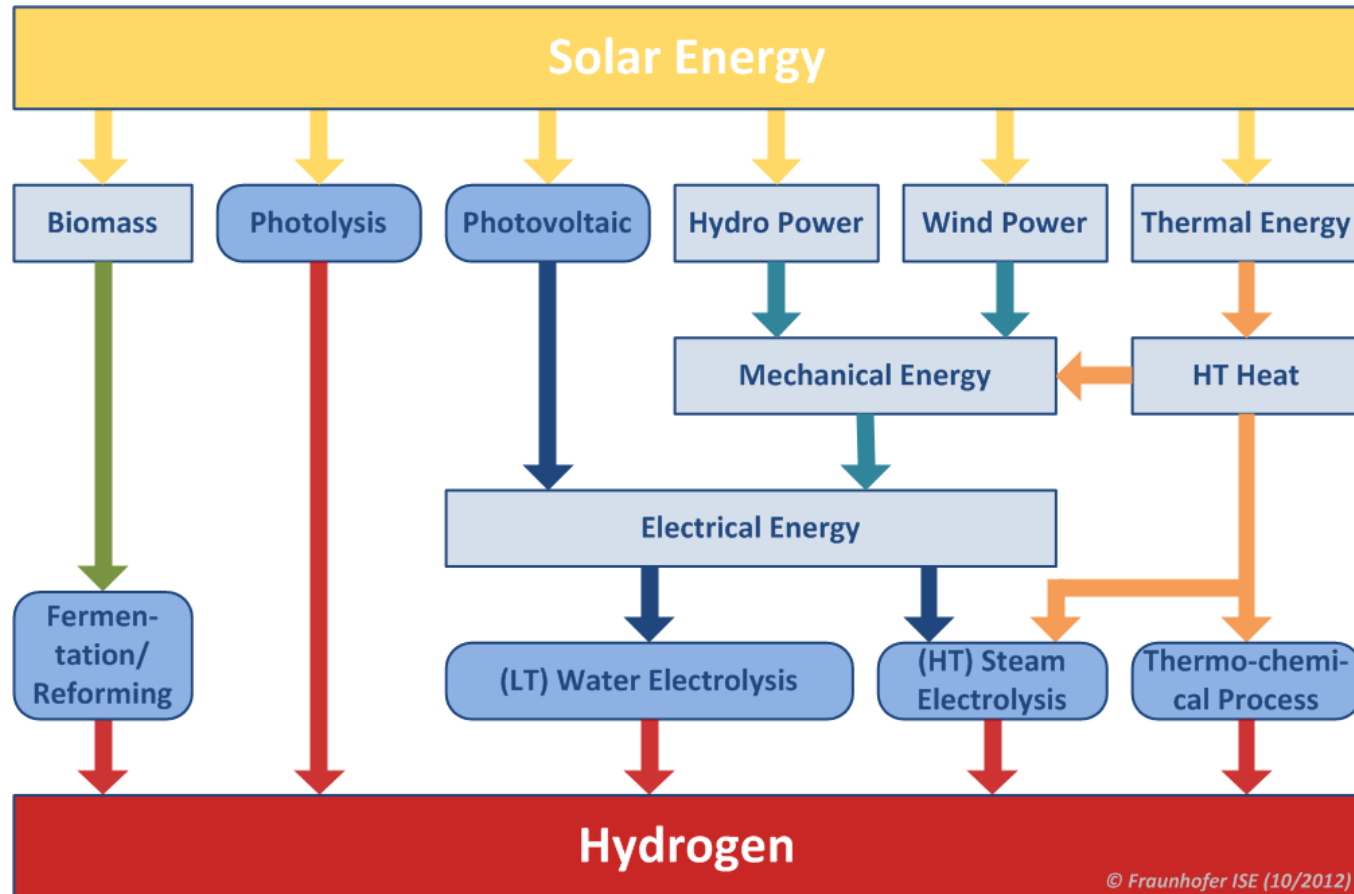


Industrial application	Typical size electrolyser
Jewellery, laboratory and medical engineering	5 - 500 NI/h
Generator cooling in power plants	5 - 20 Nm <sup>3</sup> /h
Feed Water Inertisation (BWR water chemistry)	10 - 50 Nm <sup>3</sup> /h
Float glas production (protective atmosphere)	50 - 150 Nm <sup>3</sup> /h
Electronics industry	100 - 400 Nm <sup>3</sup> /h
Metallurgy	200 - 750 Nm <sup>3</sup> /h
Food industry (fat hardening)	100 - 900 Nm <sup>3</sup> /h
Military und aerospace	< 15 Nm <sup>3</sup> /h

Source: DWV brochure (2006)

# Hydrogen as Future Energy Carrier

## How else can we get hydrogen out from renewables?

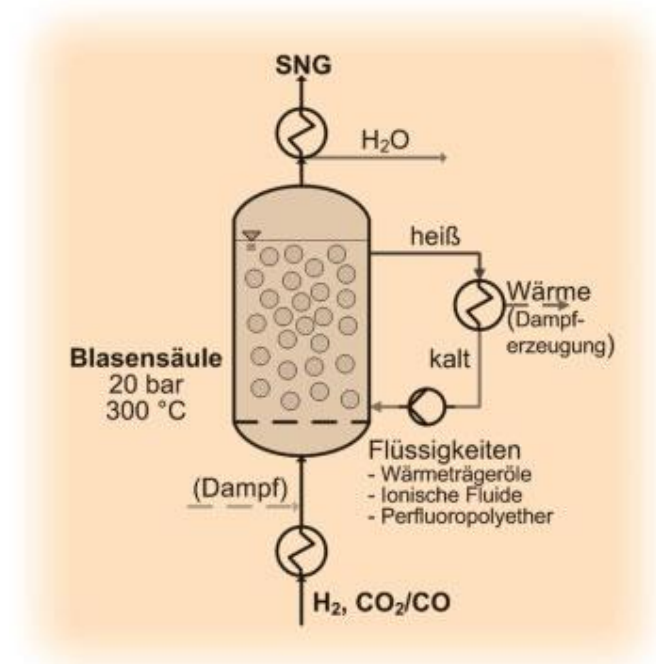




# The Power to Gas Concept

## Sabatier Process

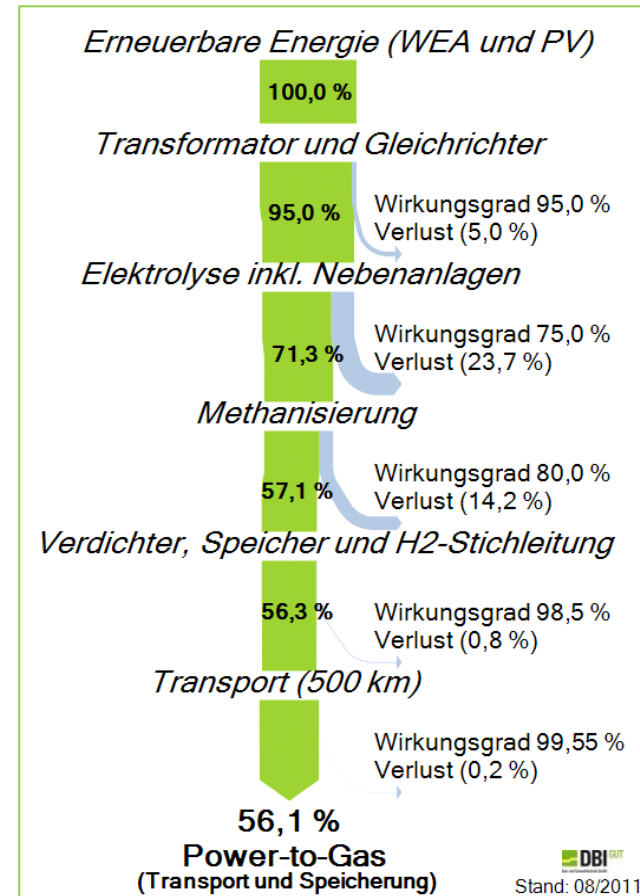
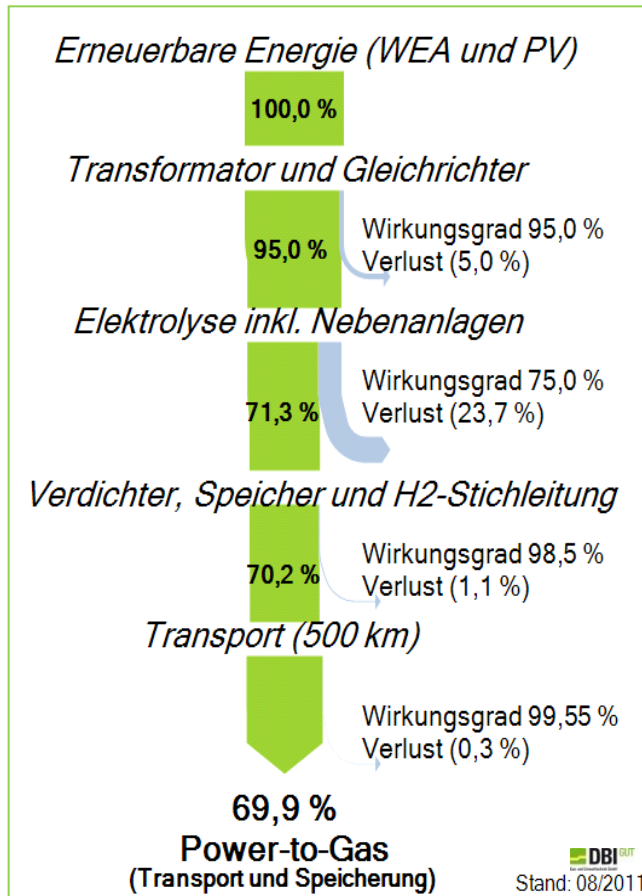
- Methanisation of hydrogen and carbon dioxide  
 $\text{CO}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
- Exothermic reaction:  $\Delta H^0 = -165.0 \text{ kJ/mol}$   
→ heat removal
- 250 - 400 °C and pressurised (20 bar)
- Catalytically enhanced  
→ Ni and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts
- Fix-bed and porous foam reactor design  
→ poor part load behaviour
- New reactor concepts for flexible operation  
→ bubble column
- Today no large-scale application  
→ ETOGAS: 6 MWel plant with methanisation



Source: EBI-KIT, 2012

# The Power to Gas Concept

## Do we need methanisation or not?



# The Power to Gas Concept

## Do we need methanisation or not?

### Synthetic Natural Gas

- Existing NG infrastructure
  - SNG injection without restriction
- Additional effort for methanisation
  - Process less flexible and costly
  - CO2 infrastructure required
  - Enough usable CO2 sources?
- Lower conversion efficiency
- What will be the long-term option?

### Hydrogen

- Better long-term option (2050+)!
- H2 infrastructure is proven technology
- Injection of hydrogen to NG grid already today possible, but
  - Limitation in distribution grid
  - Down stream components restriction
- Hydrogen fuel cell cars fits perfectly in electric mobility
- High dynamic of electrolysis for RES
- H2 and NG infrastructure in parallel?
  - Higher costs
  - Gradual retrofitting of NG grid

# Der Power-to-Gas-Ansatz

## Action plan until 2023 by H2 Mobility



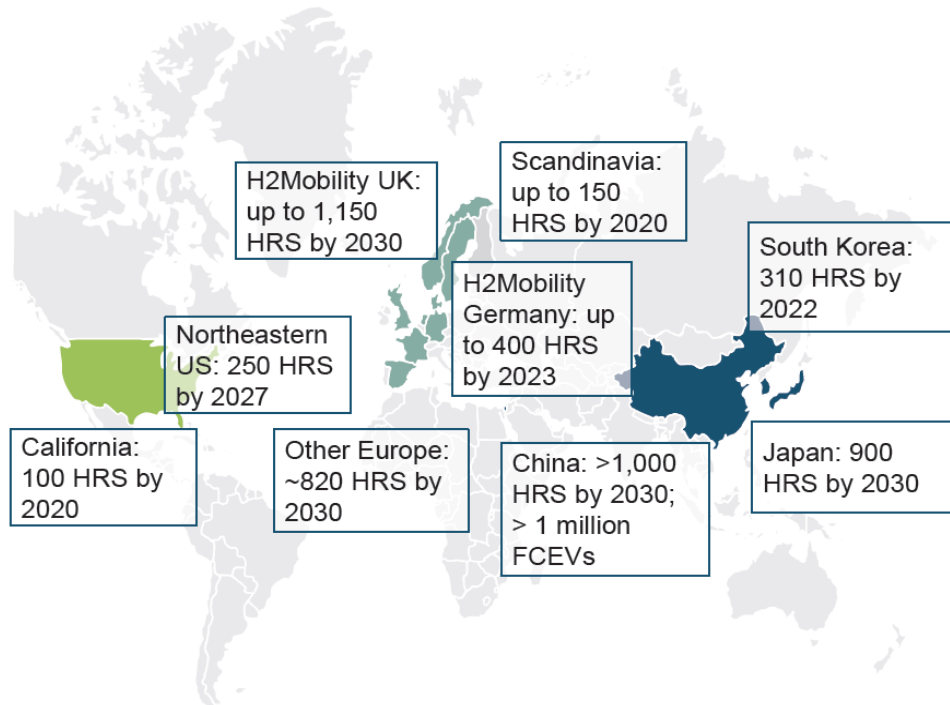
- In January 2015 Air Liquide, Daimler, Linde, OMV, Shell and Total founded a joint venture to realise the action plan for the construction of a hydrogen refueling station (HRS) network in Germany.
- Targets:
  - 100 HRS until 2018
  - 400 HRS until 2023
  - 350 Mio. € investment
  - Max. 90 km distance between two HRS at the motorway
  - 10 HRS in each metropolitan area
- Today (12/2017): ~ 40 stations



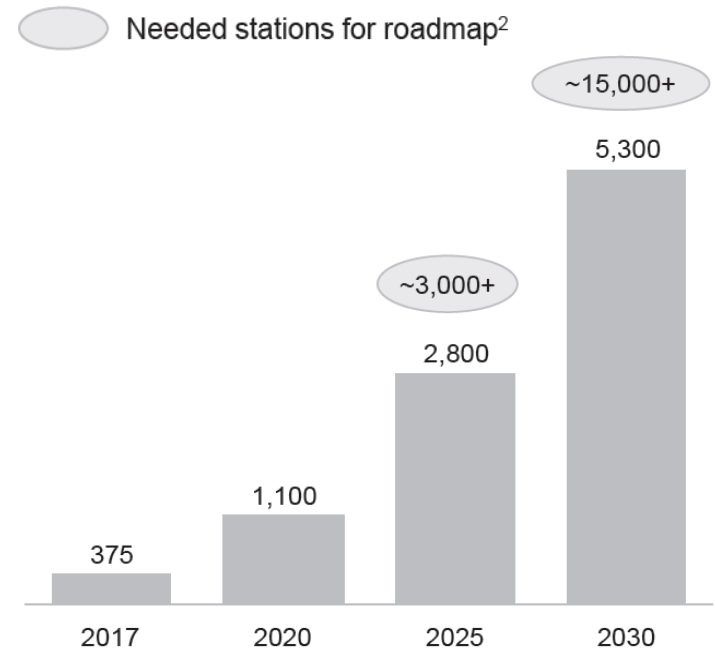
# The Power to Gas Concept

## Worldwide hydrogen infrastructure activities

Latest announced investments in hydrogen refueling stations (selected countries)



Current global announcements<sup>1</sup>



<sup>1</sup> Announcements for shaded countries/regions: California, Northeastern US, Germany, Denmark, France, Netherlands, Norway, Spain, Sweden, UK; Dubai, China, Japan, South Korea

<sup>2</sup> Equivalent number of large stations (1,000 kg daily capacity)

SOURCE: Air Liquide; Honda; Hydrogen Mobility Europe; H2Mobility; E4tech; NREL; web search