

1. Elektrolyse von Wasser

Mit Wasserstoff als Energiespeicher wird die Verstetigung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien, insbesondere bei Windkraft und Photovoltaik, möglich. Die saisonalen Überschüsse von Wind- und Solarstrom können chemisch als H_2 zwischengespeichert werden können: Es handelt sich also um ein **Power-to-Gas-Verfahren**.

Nachhaltig und besonders ökologisch ist die H_2 -Produktion durch Elektrolyse nur dann, wenn regenerative Stromquellen genutzt werden. Die Elektrolyse führt zur zur Steigerung des Stromflusses bevorzugt mit stark verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge durch.

1.1 Formulieren Sie die Redox-Reaktionen für den sauren und den alkalischen Fall mit **getrennten Teilgleichungen**.

sauer

alkalisch

Die Aktivierungsenergie zur elektrolytischen Zerlegung von *schwerem Wasser* ($^2H_2O = D_2O$) ist etwas höher als beim leichten Wasser, da die Deuterium-Atome aufgrund ihrer doppelten Masse etwas mehr Schwingungsenergie zum Bindungsbruch benötigen. Schweres Wasser reichert sich im Verlauf der Elektrolyse deshalb immer stärker an, weil seine Reaktionsgeschwindigkeit kleiner ist. Dieser

kinetische Isotopeneffekt trifft auch auf andere Reaktionen mit Beteiligung von Deuterium zu. Sie verlaufen im Vgl. zur Protium langsamer.

Schweres Wasser benötigt in großen Mengen in Schwerwasser-Kernreaktionen (Typ: CANDU), Dieser Reaktortyp kommt sogar mit unangereichertem Natururan oder nur ganz schwach angereichertem Uran aus. Kernkraft boomt, nur nicht in Deutschland.

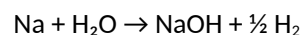
2. Im Labor: Reaktion von Unedelmetallen mit Säuren

Metalle mit einem Standardpotential von $E^\circ < 0 \text{ V}$ (Unedelmetalle) lösen sich in der Regel in Säure-Lsg. mit $c(H_3O^+) = 1 \text{ mol/L}$ auf:



Beispiel: $Zn + 2 H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + H_2O$

Bei sehr unedlen Metallen, reicht auch $c(H_3O^+) = 10^{-7} \text{ mol/L}$, also neutrales Wasser für die analoge Reaktion!



mit Gegenionen: $Zn + 2 HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

3. Herstellung auf fossilen Grundstoffen

Das Kennzeichen der **Dampfreformierung (steam reforming)** ist die Umsetzung dass CH_x -reicher organische Verbindungen, zumeist Kohlenwasserstoffe, mit Wasserdampf. Erdgas (CH_4) ist derzeit der wichtigste Rohstoff, prinzipiell eignen sich aber auch andere *aliphatische*

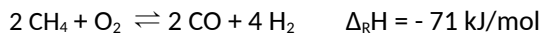
Kohlenwasserstoffe wie Leichtbenzin, aber auch Methanol, Biogas oder Biomasse als Ausgangsmaterial.

Zur Durchführung wird heißer Wasserdampf mit dem zu reformierenden Gas vermischt und unter ständiger Energiezufuhr an einem *heterogenen Katalysator*,

beispielsweise Nickel, in der Gasphase umgesetzt. Mit Methan (Erdgas) findet die Reaktion bei hoher Temperatur von 750 °C und mittlerem Druck von 20-30 bar statt:



Die hohe erforderliche Energie wird durch Verbrennung eines Anteils des Erdgas erreicht („**partielle Oxidation**“):



H₂-haltige Gasgemische (H₂/CO oder H₂/N₂) werden **Synthesegas** genannt, da sie von großer Bedeutung für die Synthese vieler Verbindungen sind, z.B. Methanol (aus H₂/CO), Ammoniak (aus H₂/N₂), Benzin (aus H₂/CO)!

3.1 Weshalb verbrennt man nicht das Methan vollständig zu CO und H₂, lässt also nur die zweite Reaktion ablaufen?

Kohlevergasung: Die Überführung von Kohlenstoff (C) in brennbare gasförmige Verbindungen, insbesondere **Synthesegas**, wird **Kohlevergasung** genannt. Das Synthesegas entsteht dabei über folgende Reaktion:

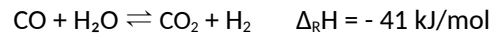


Die hohe erforderliche Energie wird auch hier durch partielle Oxidation eines Anteils des Erdgas erreicht:



Anschließende Wassergas-Shift-Reaktion: Noch mehr H₂ !

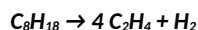
Das im Synthesegas enthaltene CO lässt sich sowohl bei der Dampfreformierung als auch bei der Kohlevergasung zur Erzeugung weiteres Wasserstoffs H₂ nutzen. Die Reaktion findet bei ca. 800 °C und dem Einsatz von Katalysatoren (auf Basis von FeO) statt.



Die **Wassergas-Shift-Reaktion** erlaubt darüber hinaus die gezielte Einstellung der gewünschten H₂-Anteil in einem Synthesegas-Gemisch (CO/H₂) durch Entfernung von CO zugunsten von H₂.

4. Weitere Verfahren (nicht relevant für Abschlussprüfung)

- Cracking:** Wasserstoff entsteht häufig als Begleitstoff. So ist beispielsweise *Ethylen* die am meisten produzierte organische Grundchemikalie überhaupt! Jahresproduktion im Jahr 2010: 123 Millionen Tonnen weltweit. 5,1 Millionen Tonnen in der BRD. Exemplarische Zusammenfassung einer Cracking-Reaktion zu Ethylen aus Octan:



Das Produkt H₂ ist ökonomisch gesehen jedoch wenig relevant, wird aber weiter verwertet.

- Kværner-Verfahren:** Hoffnung für eine effizientere H₂-Synthese aus fossilen Brennstoffen, ohne dass dabei CO₂ anfällt! Kohlenwasserstoffe werden im elektrischen Lichtbogen (1600 °C) zu reinem Kohlenstoff (Aktivkohle) und reinem Wasserstoff zersetzt: **C_nH_m + elektrische Energie → n C + 0,5m H₂**. Besonders ökologisch vorteilhaft, wenn regenerative elektrische Energie eingesetzt wird.
- Partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen:** Dort wo Synthesegas genutzt wird, beispielsweise bei der Methanolsynthese, wird es unmittelbar vorher durch partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu CO und H₂ gewonnen ($\hat{=}$ unvollständige Verbrennung unter O₂-Mangel: **C_nH_m + 0,5n O₂ → n CO + 0,5m H₂**). Zur Herstellung von Synthesegas können auch verrottende organische Materialien, Holz, Torf, Braunkohle und andere C-haltige Stoffe eingesetzt werden, am häufigsten ist es jedoch immer noch das Erdgas (CH₄). Mit der *Wassergas-Shift-Reaktion* (siehe oben) werden anschließend die optimalen CO/H₂-Anteile für die Synthese eingestellt.

Beispiel Methanol-Synthese: **CO + 2 H₂ → H₃COH**