Impressum

Die vorliegende Programmstudie wurde im Zeitraum vom 11. 2. 1974 bis 31. 1. 1975 im Auftrag des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (BMFT) von der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Programmgruppe Systemforschung und Technologische Entwicklung, in Zusammenarbeit mit der Bonnenberg & Drescher Ingenieurgesellschaft mbH, dem Institut für Reaktorentwicklung der Kernforschungsanlage Jülich, der KA-Planungs GmbH, der Messerschmidt-Bölkow-Blohm GmbH und dem Technischen Überwachungs-Verein Rheinland e. V. erstellt. Für den Inhalt zeichnen die im Bearbeiterverzeichnis aufgeführten Mitarbeiter bzw. Institutionen verantwortlich.
Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Bearbeitung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Bei Vervielfältigungen für gewerbliche Zwecke ist gemäß § 54 UrhG eine Vergütung an den Herausgeber zu zahlen, deren Höhe mit dem Herausgeber zu vereinbaren ist.

Redaktion:
G. Dietrich, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Programmgruppe Systemforschung und Technologische Entwicklung

Herausgegeben vom
Bundesministerium für Forschung und Technologie

Druck und Verarbeitung:
Weiss Druck + Verlag, Hans Georg Weiss, Monschau-Imgenbroich

Printed in Germany

Bundesministerium
für Forschung und Technologie

Einsatzmöglichkeiten neuer Energiesysteme

Programmstudie »Sekundärenergiesysteme«
in 6 Teilen:

Teil I: *Bedarfsanalyse und Strom*

Teil II: *Kohleveredelung*

Teil III: *Wasserstoff*

Teil IV: *Fernenergie*

Teil V: *Fernwärme*

Teil VI: *Bewertung und Vergleich*
sowie
Vorschläge für ein Förderunsprogramm

Bonn 1975

Eine Studie mit gleicher Aufgabenstellung wurde gleichzeitig von der Firma Dornier, Friedrichshafen, vorbereitet und liegt ebenfalls in Buchform vor. Die Vorschläge, die in diesen Studien für ein künftiges Energiesystem erarbeitet wurden, sollen eine Grundlage für eine eingehende Diskussion, vor allem mit den betroffenen Verbänden und Unternehmen der Industrie bieten, damit rechtzeitig Maßnahmen für weitere notwendige Forschungs- und Entwicklungsarbeiten eingeleitet werden können. Die Bedeutung dieser Aufgaben ist erkannt. Nun gilt es, diese Erkenntnisse möglichst rasch in Planungen und Investitionen umzusetzen.
Ich danke allen, die an der Studie mitgearbeitet haben, insbesondere den Mitarbeitern der Kernforschungsanlage Jülich, unter deren Federführung diese Studie entstanden ist.

Hans Matthöfer

Hans Matthöfer
Bundesminister für Forschung
und Technologie

Bundesministerium
für Forschung und Technologie

Einsatzmöglichkeiten neuer Energiesysteme

Teil III: Wasserstoff

bearbeitet von:
H. G. Thissen — Programmgruppe Systemforschung und Technologische Entwicklung der KFA Jülich (STE)

in Zusammenarbeit mit:
Institut für Reaktorentwicklung der Kernforschungsanlage Jülich
Messerschmidt-Bölkow-Blohm GmbH
Technischer Überwachungs-Verein e. V.

mit Beiträgen von:
H. Barnert — Institut für Reaktorentwicklung der KFA Jülich
P. O. Eich — Programmgruppe STE der KFA Jülich
K. F. Knoche — Lehrstuhl für technische Thermodynamik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
Chr. Manthey — Programmgruppe STE der KFA Jülich
R. N. Schindler — Institut für Physikalische Chemie der KFA Jülich

Einführung

Die neue Situation der Energieversorgung in der Bundesrepublik Deutschland nach November 1973 machte es erforderlich, neue Überlegungen in bezug auf die Erhöhung der Versorgungssicherheit anzustellen.
Das Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) hat im Rahmenprogramm Energieforschung — 1974 bis 1977 — Schwerpunkte gesetzt, die insbesondere auch die rationelle Energieverwendung und die Förderung neuer Technologien zur Herstellung von Sekundärenergieträgern beinhalten.
Das BMFT vergab Anfang 1974 einen Auftrag an die Kernforschungsanlage Jülich, Programmgruppe Systemforschung und Technologische Entwicklung (STE), eine Programmstudie über Sekundärenergiesysteme unter besonderer Berücksichtigung der »Nuklearen Kohleveredelung«, Wärmeversorgung mit Fernwärme und Nuklearer Fernenergie und des Wasserstoffs als Sekundärenergieträger zu erstellen.
Der Auftrag wurde von der STE der KFA Jülich unter Mitarbeit von Bonnenberg & Drescher Ingenieurgesellschaft mbH, Institut für Reaktorentwicklung der KFA Jülich, KA-Planungs GmbH, Messerschmidt-Bölkow-Blohm GmbH und Technischer Überwachungs-Verein Rheinland e. V. durchgeführt.
Die Gesamtstudie ist thematisch in 6 Teile gegliedert auf die Bereiche: Bedarfsanalyse und Strom, Kohleveredelung, Wasserstoff, Fernenergie, Fernwärme und Bewertung und Vergleich sowie Vorschläge für ein Förderungsprogramm, wobei im letzten Teil die Empfehlungen für das Bundesministerium für Forschung und Technologie enthalten sind.
Die Dezimalklassifikation in den einzelnen Teilen weicht von der Einteilung der Studie in Einzelbände aus organisatorischen Gründen ab.
Die Studie ist in Koordination mit der Programmleitung »Angewandte Systemanalyse« in der Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen (AGF) durchgeführt worden.

Inhaltsverzeichnis

Wasserstoff		Seite
Einleitung		1
3.1.	Die Einsatzstoffe der Wasserspaltung	3
3.1.1.	Die fossilen Energiereserven	3
3.1.2.	Die Uranreserven	5
3.1.3.	Die Wasserbereitstellung	5
3.2.	Wasserstoffökologie	6
3.2.1.	Die lokale Schadstofffreisetzung	6
3.2.2.	Das globale Schadstoffproblem	14
3.3.	Bedarf und Nutzung von H_2 und O_2	17
3.3.1.	Der nichtenergetische Verbrauch	17
3.3.1.1.	Die Ammoniakerzeugung	17
3.3.1.1.1.	Die Wasserstoffbereitstellung	17
3.3.1.1.2.	Die Ammoniakgestehungskosten	17
3.3.1.1.3.	Der zukünftige Ammoniakverbrauch	21
3.3.1.2.	Die Mineralölindustrie	22
3.3.1.2.1.	Die Möglichkeiten der Wasserstoffbereitstellung	23
3.3.1.2.2.	Übersicht über Wasserstoffherstellungsverfahren aus fossilen Energieträgern	25
3.3.1.2.2.1.	Methanspaltung	25
3.3.1.2.2.2.	Naphthaspaltung	26
3.3.1.2.2.3.	Vergleich der Wasserstofferzeugungsverfahren aus fossilen Energieträgern	
3.3.1.2.2.4.	Die nukleare Wärmebereitstellung	31
3.3.1.2.3.	Der Wasserstoffeinsatz in der Mineralölindustrie	33
3.3.1.2.3.1.	Das Hydrocracken	33
3.3.1.2.3.1.1.	Einsatz von Rückstandsölen	34
3.3.1.2.3.1.2.	Investitionen in Abhängigkeit des Einsatzgutes	34
3.3.1.2.3.1.3.	Hydrocrackanlagen nuklear beheizter Steamreformer	36
3.3.1.2.3.2.	Die benötigten Wasserstoffeinsätze zur Produktaufbesserung	40
3.3.1.2.3.2.1.	Benzin aus Heizöl S	40
3.3.1.2.3.2.2.	Synthetisches Erdgas	41
3.3.1.2.3.2.3.	Der gemittelte Wasserstoffverbrauch	41
3.3.1.2.3.2.4.	Entschwefelung von Heizöl S durch hydrierende Raffinationsprozesse	41
3.3.1.2.3.2.5.	Entschwefelungskosten von Heizöl S	43
3.3.1.2.3.3.	Herstellung von Kohlenwasserstoffen	45
3.3.1.3	Der Energieverbrauch im Verkehrsbereich	46

3.3.1.3.1. Der Bahnverkehr ... 47
3.3.1.3.1.1. LH_2 als Treibstoff für Diesel und turboelektrischen Loks ... 50
3.3.1.3.1.2. Mengen und Volumenbedarf für verschiedene Konzepte ... 50
3.3.1.3.1.3. Energieversorgung zukünftiger spurgebundener Verkehrsmittel 53
3.3.1.3.1.4. Verkehrsmodell und Energiebedarf ... 53
3.3.1.3.2. Der Flugverkehr ... 56
3.3.1.3.2.1. Leistungsgewinn und Wirtschaftlichkeit von LH_2 Flugzeugen . 57
3.3.1.3.2.1.1. Grundsätzliches zu Flugzeugen mit LH_2 als Treibstoff ... 57
3.3.1.3.2.1.2. Literaturhinweise zur Anwendung von LH_2 in Flugzeugen ... 57
3.3.1.3.2.2. Beispiel-Mittelstreckenflugzeug mit LH_2 ... 60
3.3.1.3.2.2.1. Wahl des Beispielflugzeuges ... 60
3.3.1.3.2.2.2. Konfiguration ... 60
3.3.1.3.2.2.3. Gewichtsbilanz ... 60
3.3.1.3.2.2.4. Nutzlast/Reichweitenverbesserung ... 62
3.3.1.3.2.2.5. Wirtschaftlichkeit ... 63
3.3.1.3.2.2.6. Schlußfolgerungen ... 65
3.3.1.3.2.3. Treibstoff bzw. LH_2 Bedarf auf deutschen Flughäfen ... 67
3.3.1.3.3. Die Bedeutung des Kraftfahrzeuges im Verkehrsbereich ... 68
3.3.1.3.3.1. Abschätzung des Treibstoff- bzw. Wasserstoffbedarfs für den Kraftverkehrsbereich ... 72
3.3.1.3.4. Der Wasserstoffbedarf für den nichtenergetischen und Verkehrsbereich ... 77
3.3.1.4. Die Eisen- und Stahlindustrie ... 79
3.3.1.4.1. Allgemeine Bemerkungen zum Einsatz von H_2 und O_2 ... 79
3.3.1.4.2. Wasserstoff und Eisenschwammtechnologie ... 81
3.3.1.4.2.1. Eisendirektreduktion mit Wasserstoff ... 81
3.3.1.4.3. Eisenschwamm und Stahlerzeugungskosten ... 86
3.3.1.4.4. Wasserstoff-Einsatzpotential ... 87
3.3.1.4.5. Sauerstoff in der Eisen- und Stahlindustrie ... 89
3.3.1.4.5.1. Einsatzmöglichkeiten von O_2 ... 89
3.3.1.4.5.2. Einsatzpotential von O_2 ... 90
3.3.2. Die energetische Nutzung von Wasserstoff ... 91
3.3.2.1. Verbrauchernahe Elektrizitätserzeugung ... 93
3.3.2.1.1. Der einfache Gasturbinenprozeß ... 94
3.3.2.1.2. Die Wasserstoff-Sauerstoff-Turbine ... 95
3.3.2.1.2.1. Die Hot-Shot-Turbine ... 98
3.3.2.2. MHD mit H_2-O_2-Verbrennung ... 101
3.3.2.3. Brennstoffzellen ... 105
3.3.2.3.1. Stand der Entwicklung ... 106
3.3.2.3.2. Anwendungsbereich der Brennstoffzellen ... 108
3.3.3. Das Sauerstoffpotential ... 108
3.3.3.1. Die industrielle Sauerstoffnutzung ... 108
3.3.3.2. O_2-Potential bei der Regeneration von organisch belasteten Gewässern ... 109
3.3.3.2.1. Physikalische Grundlagen des O_2-Eintrages ... 110
3.3.3.2.2. Die Sauerstoffeintragverfahren ... 111
3.3.3.2.3. Abschätzung des O_2-Potentials ... 113
3.4. Brennverhalten und Sicherheit ... 115

3.4.1. Physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs ... 115
3.4.2. Chemisches Verhalten ... 120
3.4.3. Kenngrößen zur Sicherheit ... 122
3.4.3.1. Die Zündgrenzen ... 123
3.4.3.2. Die Zündenergie ... 124
3.4.4. Die Kenngrößen der Verbrennung ... 126
3.4.4.1. Die Brenneigenschaften ... 127
3.4.4.2. Das Brennverhalten ... 132
3.4.5. Katalytische Brenner ... 133
3.4.5.1. Katalytische Materialien ... 136
3.4.5.2. Tieftemperaturbrenner ... 137
3.4.5.3. Hochtemperaturbrenner ... 137
3.4.6. Großexperimente zum Entzündungsverhalten von Wasserstoff 138
3.4.6.1. Gefahrenquellen durch Bildung von H_2 Luftgemischen ... 138
3.4.6.2. Entflammbarkeitsverhalten von $H_2/N_2/O_2$-Gemischen ... 140
3.4.7. Die Austauschbarkeit von Gasen ... 141
3.4.8. Praktische Versuche an Vormischbrennern bei Umstellung von Erdgas auf Wasserstoff ... 145
3.4.8.1. Die Aufnahme des Stabilitäts- und Arbeitsfeldes eines typgeprüften Erdgas-Gebläsebrenners für Heizungsanlagen, Ermittlung des Brenn- und Zündverhaltens, Funktion der Flammenüberwachung ... 146
3.4.8.1.1. Daten des Brenners und der Ausrüstungsteile ... 146
3.4.8.1.2. Funktionsbeschreibung des Brenners ... 147
3.4.8.1.3. Ergebnisse der Funktionsprüfung ... 149
3.4.8.1.3.1. Dichtheitsprüfung der Absperrarmatur ... 149
3.4.8.1.3.2. Funktionsprüfung der Ausrüstungsteile ... 149
3.4.8.1.3.3. Funktionsprüfung des Gasfeuerungsautomaten und der Flammenüberwachung ... 149
3.4.8.1.4. Verbrennungstechnische Prüfung ... 150
3.4.8.1.4.1. Beschaffenheit des Prüfgases und Kennwerte ... 150
3.4.8.1.4.2. Ermittlung des Stabilitätsfeldes ... 150
3.4.8.1.4.3. Ermittlung des Arbeitsfeldes ... 151
3.4.8.1.5. Brenn- und Zündverhalten des Erdgasbrenners und Funktion der Flammenüberwachung ... 153
3.4.8.2. Feststellungen bei der Verbrennung von Wasserstoff über einen typgeprüften Erdgas-Gebläsebrenner für Heizungsanlagen ... 153
3.4.8.2.1. Aufnahme des Stabilitäts- und Arbeitsfeldes eines Wasserstoff-Gebläsebrenners, Ermittlung des Brenn- und Zündverhaltens, Funktion der Flammenüberwachung ... 154
3.4.8.2.1.1. Funktionsbeschreibung des Brenners ... 154
3.4.8.2.1.2. Ergebnisse der Funktionsprüfung ... 155
3.4.8.2.1.3. Verbrennungstechnische Prüfung ... 156
3.4.8.3.1. Konstruktion der Brenner-Mischeinrichtung ... 160
3.4.8.3.2. Gasfeuerungsautomaten und Flammenüberwachung ... 161
3.4.8.3.3. Sicherheitsabsperreinrichtung und Dichtungsmaterial ... 161

3.4.8.3.4. Sonstige sicherheitstechnische Ausrüstungen des Brenners .. 162
3.4.9. Anforderungen an die sicherheitstechnische Ausrüstung auf der Brennstoff- und Luftseite der Feuerungsanlage und ihre Steuerung ... 162
3.4.9.1. Anschlüsse und Verbindungen ... 162
3.4.9.2. Armaturen ... 162
3.4.9.3. Ausrüstung der Luftseite ... 163
3.4.9.4. Steuerung ... 164
3.4.10. Flammenstrahlung und Wärmeabbau in Feuerräumen ... 165
3.4.10.1. Wärmetechnische Zusammenhänge ... 165
3.4.10.2. Vergleich verschiedener Brennstoffe ... 166
3.4.11. Der erforderliche Explosionsschutz im Transport und Speicherung von Wasserstoff ... 167

3.5. Transport und Speicherung von Wasserstoff ... 169
3.5.1. Wasserstoffdiffusion und Rohrauswahl ... 169
3.5.2. Sauerstoffleitungen ... 172
3.5.3. Die Gasfortleitung in Rohren ... 172
3.5.4. Verdichteranlagen ... 177
3.5.5. Die Wirtschaftlichkeit der Gasfortleitung ... 178
3.5.5.1. Vergleichende Wirtschaftlichkeit einer Energiefernübertragung 180
3.5.6. Vorschriften und Richtlinien der Ferngasverteilung ... 182
3.5.6.1. Heutiger Stand ... 182
3.5.6.2. Einflußfaktoren auf die Sicherheit ... 184
3.5.6.2.1. Leitungsführung ... 183
3.5.6.2.2. Werkstoffe ... 184
3.5.6.2.2.1. Rohrherstellung und Qualitätsüberwachung ... 184
3.5.6.2.3. Innendruck ... 185
3.5.6.2.4. Außendruck ... 185
3.5.6.2.5. Korrosionsschutz ... 185
3.5.6.2.5.1. Innenkorrosion ... 185
3.5.6.2.5.2. Außenkorrosion ... 185
3.5.6.3. Allgemeine Gesichtspunkte zur Beurteilung der Gefährlichkeit von Gasfernleitungen ... 186
3.5.7. Flüssigwasserstofftechnologie ... 187
3.5.7.1. Wasserstoffverflüssigung ... 187
3.5.7.2. Flüssigwasserstofftechnologie des Rohrleitungstransportes ... 189
3.5.7.2.1. Verlustoptimierte Auslegung von Kryogenleitungen ... 189
3.5.7.2.2. Optimaler Leitungsdurchmesser ... 191
3.5.7.2.3. Minimale Verlustleistung ... 191
3.5.7.2.4. Erreichbare Energietransportdichte und relative Verlustleistungen ... 192
3.5.7.2.5. LH_2 Transport durch Rohrleitungen im Vergleich zu anderen Energieträgern ... 196
3.5.8. Die Gaskleinverteilung ... 198
3.5.8.1. Sicherheitsbedingungen für eine Wasserstoffverteilung ... 198
3.5.8.2. Die Nahverteilung von leitungsgebundenen Endenergieträgern ... 198

3.5.8.2.1. Die Aufteilung von Transportsystemen ... 198
3.5.8.2.2. Die Wasserstoffnahverteilung ... 199
3.5.8.2.3. Investitionsaufwand für Gasverteilernetze ... 199
3.5.8.3. Die Möglichkeiten einer Netzerweiterung ... 203
3.5.8.3.1. Erweiterungsmöglichkeiten elektrischer Netze ... 203
3.5.8.4. Die Trassenbreiten ... 206
3.5.9. Die Gasbevorratung ... 208
3.5.9.1. Die Großspeicherung ... 208
3.5.9.2. Vergleich von konventionellen Speicherverfahren ... 211
3.5.9.2.1. Kurzzeitspeicher ... 211
3.5.9.2.2. Die jahreszeitliche Speicherung ... 212
3.5.9.2.3. Die Gasverflüssigung ... 213
3.5.9.2.4. Wasserstoffspeicher ... 215
3.5.9.2.5. Handhabung der anfallenden Verdampfungsmengen beim Rohrleitungstransport und beim stationären Speicher ... 217
3.5.9.3. Allgemeine Gesichtspunkte zur Sicherheit ... 219
3.5.9.3.1. Existierende Vorschriften in Kurzfassung ... 219
3.5.9.3.1.1. Lagerung ... 219
3.5.9.3.1.2. Abgabe ... 220
3.5.9.3.1.3. Transport ... 220
3.5.9.4. Werkstoffe ... 221
3.5.9.5. Speicherung von Wasserstoff in Form von Ammoniak ... 225
3.5.9.5.1. Die Synthese von Ammoniak ... 225
3.5.9.5.2. Die Zersetzung von Ammoniak ... 226
3.5.9.5.3. Die Ammoniakspeicherung ... 228
3.5.9.6. Anwendung der Flüssigwasserstoffspeicherung ... 230
3.5.9.6.1. Konstruktive Details ... 231
3.5.9.6.2. Verflüssigungsanlagen, Kompressoren ... 235
3.5.9.6.3. Ventile ... 236
3.5.9.6.4. Rohrleitungen und Rohrleitungsverbindungen ... 237
3.5.9.6.5. Sicherheitsarmaturen, Pilotbrenner und Fackeln ... 242
3.5.9.6.6. Druckgasbehälter ... 243
3.5.9.6.7. Manometer ... 245
3.5.9.6.8. Gas- und Branddetektoren ... 247
3.5.9.6.9. Sicherheitsabstände ... 248
3.5.9.6.9.1. Sicherheitsabstände von Tanks ... 248
3.5.9.6.9.2. Sicherheitsabstände von Experimenten ... 249
3.5.9.6.9.3. Der Umgang mit LH_2 bei Triebwerksversuchen ... 254
3.5.9.7. Sicherheitsaspekte für zukünftige Speichersysteme ... 255

3.6. Systemanalyse zu Wasserstoffspeichersystemen ... 257
3.6.1. Wasserstoffspeicher und Antriebe für Schienenfahrzeuge ... 257
3.6.1.1. Mengen und Volumenbedarf bei H_2O_2-Energieerzeugung an Bord ... 257
3.6.1.2. Speicher und Fördersystem an Bord ... 261
3.6.1.3. Verteilung der Treibstoffmengen entsprechend Verkehrsmodell und Speicherung ... 262
3.6.1.4. Fördersysteme an den Versorgungsstationen ... 265

3.6.1.5. Sicherheitsbetrachtungen zu LH_2-Speichersystemen bei spurgebundenen Landverkehrsmitteln ... 265
3.6.1.5.1. Bordfeste Speicher ... 265
3.6.1.5.2. Bodenfeste Versorgungsspeicher für spurgebundene Verkehrsmittel ... 266
3.6.2. Wasserstoffeinsatz im Flugverkehr ... 267
3.6.2.1. Die Flughafenwasserstoffversorgung ... 268
3.6.2.2. Betankungsmengen ... 270
3.6.2.3. Speicher- und Fördersysteme an Bord des Flugzeugs ... 272
3.6.2.4. Treibstoffverbrauch und Fördersystem ... 273
3.6.3. Die Versorgung von Automobilen ... 277
3.6.3.1. Wasserstoff als Brennstoff oder Zusatzbrennstoff im Kraftfahrzeug ... 279
3.6.3.2. Die Kraftfahrzeugtechnischen Eigenschaften von Wasserstoff 280
3.6.3.3. Die Metallhydridspeicherung ... 285
3.6.3.3.1. Die Metallhydride ... 286
3.6.3.3.1.1. AB_5 Hydride ... 290
3.6.3.3.1.2. Übergangs-Metallhydride ... 291
3.6.3.3.1.3. Leichtmetallhydride ... 297
3.6.3.4. Adsorption durch Aktivkohle ... 297
3.6.3.5. Kombinationen von Hydrid und Flüssigwasserstoff-speicherung ... 298
3.6.4. Die Kraftfahrzeug-Tankstelle als Glied des Energieverteiler-netzes ... 301
3.6.4.1. Wasserstoff-Speicherung in der Tankstelle ... 302
3.6.4.1.1. Kapazität und lokale Versorgung ... 302
3.6.4.1.2. Verfahrenstechnische Beherrschung ... 307
3.6.4.1.2.1. Lagertank und Abgasleitung ... 308
3.6.4.1.2.2. Förderung von flüssigem Wasserstoff ... 309
3.6.4.1.2.3. Betankung ... 310
3.6.4.1.2.4. Messung des LH_2-Umsatzes an einer Tankstelle ... 311
3.6.4.1.2.5. Wiedergewinnung der Verdampfungsmengen durch Rückverflüssigung ... 316
3.6.4.2. Die Ausrüstung der Tankstelle ... 319
3.6.4.2.1. Tankstelle für gasförmigen H_2 Betrieb (Hydridspeicherung) ... 319
3.6.4.2.2. Tankstelle für Flüssig-Wasserstoff-Betrieb ... 323

3.7. Die Bereitstellung von H_2 ohne fossile Energieträger ... 327
3.7.1. Die Elektrolyse des Wassers ... 327
3.7.1.1. Die Bestimmungsgrößen der Elektolyse ... 327
3.7.1.2. Kostenrechnung für die Druckelektrolyse ... 330
3.7.1.3. Neuere Entwicklungen ... 332
3.7.1.3.1. Die Allis-Chalmers Zelle ... 332
3.7.1.3.2. Die Hochtemperatur-Dampfphasenzelle ... 335
3.7.1.3.3. Die modifizierte Dampfphasenzelle ... 336
3.7.1.3.4. Wasserstoffgestehungskosten (Parameterstudie) ... 336
3.7.2. Thermolyse des Wassers ... 338
3.7.2.1. Energetische Aspekte ... 338

3.7.2.2. Zuordnung des thermochemischen Kreisprozesses ... 339
3.7.2.3. Der thermochemische Kreisprozeß ... 340
3.7.2.4. Bisherige Aktivitäten auf dem Gebiet der Wasserspaltung ... 342
3.7.2.5. Die Chlor-Verbindungen ... 348
3.7.2.6. Die Schwefel-Verbindungen ... 349
3.7.2.7. Weitere Aktivitäten ... 352
3.7.2.8. Europäische Zusammenarbeit ... 352
3.7.2.9. Wirtschaftlichkeit ... 353

3.8. Wasserstofferzeugung mit Sonnenlicht ... 355
3.8.1. Homogene Photolyse einer Cer-Salzlösung ... 357
3.8.2. Heterogene Photolyse von Wasser in einem Halbleiter ... 357
3.8.3. Umwandlung von Licht in Elektrizität mittels Sonnenbatterien ... 358

3.7.2. Thermolyse des Wassers

3.7.2.1. Energetische Aspekte

Die Thermolyse des Wassers zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser ist aus energetischer Sicht ein Verfahren zur direkten Umwandlung von Wärmeenergie hoher Temperatur, z.B. aus einem Hochtemperaturreaktor in chemische Energie des Energieträgers Wasserstoff, z.B. in Form der Reaktions-Enthalpie der chemischen Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zum Produkt Wasser. Die Energieumwandlung heißt direkt, weil der Zwischenschritt zur Erzeugung von Elektrizität und deren Umwandlung in chemische Energie durch die Elektrolyse des Wassers vermieden wird. In diesen Einsparungen liegen die Gründe für die erwarteten energetischen und ökonomischen Vorteile der thermochemischen Wasserspaltung.

Bilanzen
Die thermodynamische Behandlung von Verfahren zur Energieumwandlung liefert, daß die Energiebilanz (1) und die Entropiebilanz (2) gelten:

$$Q_{12} + Q_{13} = -W + H \cdot a \qquad (1)$$

$$\frac{Q_{12}}{T_2} + \frac{Q_{13}}{T_3} \leqslant S \cdot a \qquad (2)$$

Danach ist die Energiebilanz die Summe aus der aus einem Wärmereservoir hoher Temperatur T_2 (z.B. Hochtemperaturreaktor) dem Prozeß zugeführten Wärmeenergie Q_{12}, die in ein Wärmereservoir niederer Temperatur T_3 (z.B. Umgebung) abgeführten Wärmeenergie Q_{13} und der zu- oder abgeführten Arbeit W, z.B. elektrische Arbeit gleich der Reaktions-Enthalpie $H \cdot a$ der ablaufenden chemischen Reaktion. Die Entropiebilanz (2) sagt aus, daß die Summe der negativen Werte der mit der Wärmezufuhr bzw. -abfuhr verbundenen Entropieströme und der Reaktionsentropie $S \cdot a$ der ablaufenden chemischen Reaktion bei wirklichen Prozessen größer als Null sein muß; das Gleichheitszeichen gilt für den reversiblen Grenzfall. Die Reaktions-Enthalpie $H \cdot a$ ist das Produkt aus der Reaktions-Enthalpie pro Formelsatz H und der Anzahl der Formelumsätze a, für die Entropie gilt ähnliches.
Die Umstellung der Bilanzen liefert, daß die zu- und abzuführenden Wärmen gemäß (3) und (4) zu berechnen sind, worin G die Reaktions-Freienthalpie gemäß (5) ist:

$$Q_{12} \leqslant \frac{T_2}{T_2 - T_3} (-W + G(T_3) \cdot a) \qquad (3)$$

$$Q_{12} \leqslant \frac{T_3}{T_2 - T_3} (-W + G(T_2) \cdot a) \qquad (4)$$

$$G(T) = H - T \cdot S \qquad (5)$$

Tab. 3.7/2: Reaktions-Enthalpie H, Reaktions-Entropie S und Reaktions-Freienthalpie G jeweils pro Formelumsatz beim Standardzustand für die Spaltung von flüssigem (liq) und gasförmigem Wasser

R	REAKTION	Daten bei 25 °C		
		H $\frac{kJ}{mol}$	S $\frac{J}{mol \cdot K}$	G $\frac{kJ}{mol}$
1	$H_2O(liq) \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	+286	+167	+236
2	$H_2O(gas) \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	+242	+45	+229

In Tab. 3.7/2 sind für die Spaltung von flüssigem Wasser H_2O(liq) und gasförmigem Wasser H_2O(gas) in die gasförmigen Produkte Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2 die Reaktions-Enthalpie H, die Reaktions-Entropie S und die Reaktions-Freienthalpie G bei dem Standardzustand: 25°C, 1 bar bei Gasen, Dampfdruck bei Flüssigkeiten und reine Partner genannt.

3.7.2.2. Zuordnung des thermochemischen Kreisprozesses

Zur näheren Erläuterung und Zuordnung der Thermolyse des Wassers werden die Bilanzen in der Form (3) und (4) wie folgt diskutiert:

Soll die Wasserspaltung ohne Zufuhr von Wärme erfolgen ($Q_{12} = 0$), so muß Arbeit gemäß $W \geqslant G(T_3) \cdot a$ aufgewendet werden, z.B. in Form von elektrischer Arbeit; dies ist das Verfahren der Elektrolyse des Wassers. Dieses Verfahren stellt energetisch insofern einen Umweg dar, als Arbeit im allgemeinen nicht als Primärenergiequelle (die Ausnahme ist Wasserkraft) zur Verfügung steht und diese also erst aus der Wärmeenergie der fossilen oder nuklearen Primärenergiequellen gewonnen werden muß.
Wenn die chemische Reaktion ohne Aufwendung von Arbeit ($W = 0$) und ohne Wärmeabfuhr ($Q_{13} = 0$) ablaufen soll, so ergibt sich, daß die Temperatur der Wärmezufuhr T_2 größer sein muß als der Quotient aus der Reaktions-Enthalpie H und der Reaktions-Entropie S, jeweils pro Formelumsatz: $T_2 \geqslant H/S$: dies ist das Verfahren der Pyrolyse. Die Pyrolyse wird vielfach angewendet, z.B. Spaltung von Äthan. Mit den Daten aus Tab. 3.7/2 ist zu erkennen, daß die Pyrolyse des Wassers sehr hohe Temperaturen erfordert (oberhalb 5.000°C) und also mit Wärme bis 1.000°C nicht möglich ist.
Wird dagegen neben der Zufuhr auch die Abfuhr von Wärmeenergie zugelassen, wobei (weiterhin) keine Arbeit aufgewendet werden soll, so ergibt sich, daß die Wärmezufuhr bei hoher Temperatur und die Wärmeabfuhr bei niedriger Temperatur erfolgen muß, daß deswegen mindestens zwei chemische Reaktionen, d.h. mindestens zwei Verfahrensschritte notwendig sind, daß aber ansonsten die Spal-

tung des Wassers durch Wärme niedriger Temperatur als der Pyrolysetemperatur möglich ist: dies ist das Verfahren der Thermolyse des Wassers, der zugrundeliegende Prozeß ist der thermochemische Kreisprozeß. Aus den Bilanzen gilt:

$$Q_{12} \geqslant \frac{T_2}{T_2 - T_3} \cdot G(T_3) \cdot a \qquad (6)$$

Woraus zu ersehen ist, daß die aufzuwendende Wärmeenergie umso kleiner ist, je weiter die Temperaturen der Wärmequelle und der Wärmesenke auseinanderliegen. Die Temperatur der Wärmesenke ist niedrigstens die der Umgebung, die Temperatur der Wärmezufuhr ist begrenzt durch die Technologie der Wärmeerzeugung und der Wärmeübertragung, z.B. ca. 1.000°C für Wärme aus einem Hochtemperaturreaktor heutiger Technologie.

3.7.2.3. Der thermochemische Kreisprozeß

Der thermochemische Kreisprozeß besteht aus einer Folge von mindestens zwei chemischen Reaktionen, deren Brutto-Reaktion die der Wasserspaltung ist. Die nicht in der Brutto-Reaktion vorkommenden Elemente der Reaktionspartner der Folge heißen Reaktionsmittler. Diese werden »im Kreise geführt«, d.h. insgesamt weder erzeugt noch verbraucht.

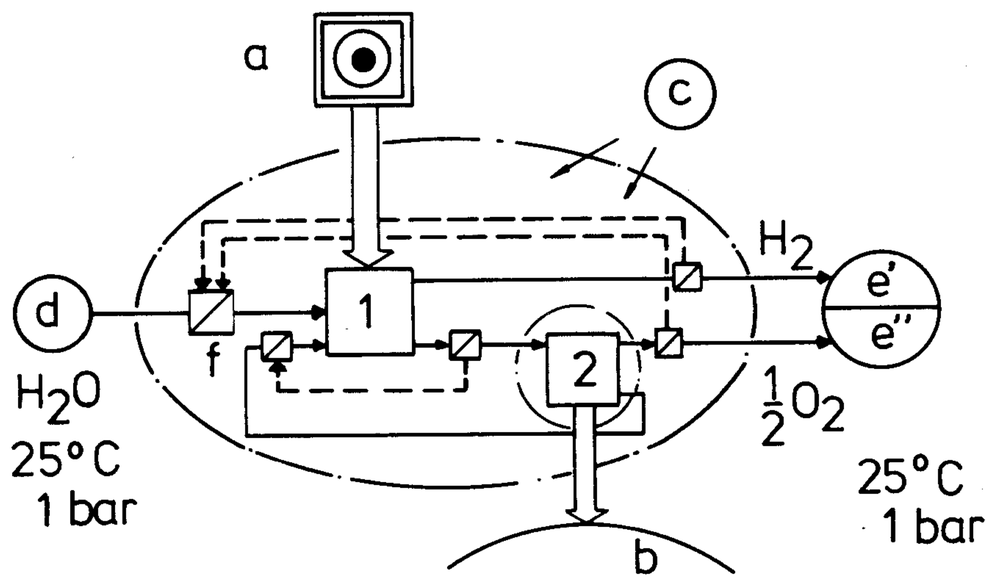

Abb. 3.7/10: Schematisches Schaltbild eines thermochemischen Kreisprozesses zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser, dargestellt für das Beispiel von zwei chemischen Reaktionen

$$\begin{array}{lll} H_2O + X = XO + H_2 & & \text{Reaktion 1} \\ XO \quad = X + \frac{1}{2}O_2 & & \text{Reaktion 2} \\ \hline H_2O \quad = H_2 + \frac{1}{2}O_2 & & \text{Bruttoreaktion} \end{array} \qquad (7)$$

Mit der Folge (7) ist das einfachste Beispiel für die chemischen Reaktionen eines thermochemischen Kreisprozesses und mit Abb. 3.7/10 das Schaltbild der zugehörigen Apparaturen angegeben. Diese Folge mit einem einzigen Reaktionsmittler X dient lediglich der Erläuterung, für die üblichen Randbedingungen ist eine größere Anzahl von Reaktionsmittlern notwendig. Im Chemiereaktor 1 reagiert bei hoher Temperatur und bei Wärmeaufnahme in der chemischen Reaktion 1 Wasser bzw. Wasserdampf mit dem Reaktionsmittler X, und es entsteht dessen Oxid und Wasserstoff. Dieser Wasserstoff wird abgetrennt und stellt das Hauptprodukt dar. Das Oxid des Reaktionsmittlers XO gelangt in den Chemiereaktor 2 und wird hier bei niedriger Temperatur und unter Wärmeabgabe in die Wärmesenke (z.B. Umgebung) zersetzt, wobei das Nebenprodukt Sauerstoff und der Reaktionsmittler X entstehen. Dieser wird zur chemischen Reaktion 1 zurückgeführt. Die Aufwendung von Arbeit ist im allgemeinen lediglich zur Überwindung dissipativer Verluste, nicht aber zur Durchführung reversibler Prozesse notwendig.
Die verschiedenen Reaktionsmittler sind von einer solchen chemischen Beschaffenheit, daß alle Reaktionen der Folge des thermochemischen Kreisprozesses innerhalb bestimmter technologischer Randbedingungen, z.B. innerhalb eines Temperaturbereiches von Umgebungstemperatur bis z.B. 1.000°C mit technischen Drücken und ausreichenden Ausbeuten, ablaufen. Die Aufgabe der Erforschung von thermochemischen Kreisprozessen besteht unter anderem darin, geeignete Reaktionsmittler anzugeben. Es existieren bereits eine große Anzahl von Vorschlägen für thermochemische Kreisprozesse, aus denen z.B. die der Eisen-Chlor-Familie und der Eisen-Schwefel-Familie vielversprechend sind.
Neben der »reinen« Art thermochemischer Kreisprozesse (wie oben beschrieben) gibt es auch den thermochemischen-elektrolytischen Kreisprozeß, bei dem einzelne Verfahrensschritte mittels Elektrolyse durchgeführt werden.
Aus ökonomischer und ökologischer Sicht ist der Wirkungsgrad (Verhältnis des Nutzens zum Aufwand) von Energieumwandlungsverfahren von großer Bedeutung. Für den thermochemischen Kreisprozeß zur Erzeugung des Energieträgers Wasserstoff aus Wasser ist es im Hinblick auf die Nutzung zur Erzeugung von Wärme und zur Vergleichbarkeit mit fossilen Energieträgern vernünftig, als Nutzen die Reaktions-Enthalpie der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zum Produkt Wasser (entspricht dem sogenannten Heizwert) zu definieren. Dabei ist zu beachten, daß das Produkt Wasser gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustandes sein kann, so daß der sogenannte untere Heizwert H_u und der obere Heizwert zu unterscheiden sind (in Deutschland ist im allgemeinen die Verwendung des unteren Heizwertes, in den USA die des oberen Heizwertes üblich). Der Aufwand in der Definition des Wirkungsgrades ist die für die Durchführung des thermochemischen Kreisprozesses aufzuwendende Wärmeenergie. Damit gelten die Definition (8) und nach einer allgemeinen thermodynamischen Behandlung /3.7-6/ die Bedingungen (9) und (10) für den Wirkungsgrad:

$$\eta = H_u / Q_{12} \tag{8}$$

$$\eta = \frac{\overline{T}_2 - \overline{T}_3}{\overline{T}_3} \cdot \frac{H_u}{G(T_3) + A_1 \overline{T}_3 / \overline{T}_2 + A_2 + W_{d2} + Q_v} \tag{9}$$

$$\eta = \frac{H_u}{H_1 + W_{d2} + Q_v} \tag{10}$$

Darin sind: T: die Mittelwerte der Temperatur der mit Wärmeübergang verbundenen Entropieströmung der Wärmezufuhr (2) und der Wärmeabfuhr (3), A: die Affinitäten als Maß für das chemische Nicht-Gleichgewicht der endothermen 1 und der exothermen 2 chemischen Reaktionen, W_{d2}: die dissipativen Arbeitsverluste im Bereich der exothermen Reaktionen, Q_v: die Wärmeverluste und H_1: die Summe der Reaktions-Enthalpie der endothermen Reaktionen. Mit Gleichung (9) ist die Berechnung des Wirkungsgrades in allgemeiner Form unabhängig von bestimmten Folgen chemischer Reaktionen des thermochemischen Kreisprozesses möglich.
Verminderungen des Wirkungsgrades gegenüber dem reversiblen Grenzfall entstehen 1. durch Wärmeaufnahme bei kleinerer als der höchsten Prozeßtemperatur und durch Wärmeabgabe bei höherer als der niedrigsten Prozeßtemperatur, 2. durch Ablauf der chemischen Reaktion in Nicht-Gleichgewicht (erforderlich als treibende Kraft), 3. durch dissipative Arbeitsverluste und 4. durch Wärmeverluste. Abschätzungen zeigen, daß bei einer maximalen Temperatur von ca. 1.000°C der Wirkungsgrad (berechnet mit dem unteren Heizwert) des thermochemischen Kreisprozesses zwischen 40% und 60% liegt.

3.7.2.4. Bisherige Aktivitäten auf dem Gebiet der Wasserspaltung

Der eigentliche Entwicklungsstand der thermischen Wasserspaltung ist über grundlegende Erkenntnisse noch nicht hinaus.
In den USA bestehen an 7 verschiedenen Stellen Aktivitäten; in Europa arbeiten neben der Gemeinsamen Forschungsstelle Ispra noch die TH Aachen und die KFA Jülich an thermodynamischen Wasserspaltungsforschungsaufgaben. Alle Arbeiten zielen darauf ab, Gruppen von Reaktionsmittlern für Kreisprozesse nach chemischen und thermodynamischen Gesichtspunkten so zusammenzustellen und zu systematisieren, daß man einen Überblick über die große Anzahl von möglichen Kombinationen bekommt.
Die gesuchten Reaktionsmittler sollen von einer solchen Beschaffenheit sein, daß alle Reaktionen der Folge des thermodynamischen Kreisprozesses innerhalb bestimmter technologischer Randbedingungen ablaufen. Es sollen hinreichende Umsätze erzielt werden bei technisch beherrschbaren Temperaturen (< 1.000°C) und Drücken. Reaktionsmittler und die Produktgase sollen mit vertretbarem Aufwand trennbar sein. Weiterhin sollen Phasenwechsel und korrosive Zwischenprodukte vermieden werden.
Die meisten Prozesse wurden bisher von der Gemeinsamen Forschungsstelle Ispra erstellt. Die folgenden Seiten geben einen Überblick.

1. MARK 1
(G. DE BENI, Patent N° 2.035.558, 7.12.1970)

1) $Ca\,Br_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ca\,(OH)_2 + 2\,HBr$ 730°C

2) $2\,HBr + Hg \rightarrow HgBr_2 + H_2$ 200°C

3) $HgBr_2 + Ca\,(OH)_2 \rightarrow CaBr_2 + HgO + H_2O$ 200°C

4) $HgO \rightarrow Hg + \frac{1}{2}\,O_2$ 600°C

2. MARK 1 B
(G. DE BENI, G. SCHÜTZ)

1) $CaBr_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ca\,(OH)_2 + 2\,HBr$ 730°C

2) $2\,HBr + Hg_2Br_2 \rightarrow 2\,Hg\,Br_2 + H_2$ 120°C

3) $Hg\,Br_2 + Hg \rightarrow Hg_2Br_2$ 120°C

4) $Hg\,Br_2 + Ca\,(OH)_2 \rightarrow CaBr_2 + HgO + H_2O$ 200°C

5) $HgO \rightarrow Hg + \frac{1}{2}\,O_2$ 600°C

3. MARK 1 C
(G. DE BENI)

1) $2\,CaBr_2 + 4\,H_2O \rightarrow 2\,Ca\,(OH)_2 + 4\,HBr$ 730°C

2) $4\,HBr + Cu_2O \rightarrow 2\,CuBr_2 + H_2O + H_2$ 100°C

3) $2\,CuBr_2 + 2\,Ca\,(OH)_2 \rightarrow 2\,CuO + 2\,CaBr_2 + 2\,H_2O$ 100°C

4) $2\,CuO \rightarrow Cu_2O + \frac{1}{2}\,O_2$ 900°C

4. MARK 1 S
(G. DE BENI, Patent N° 2.035.558, 7.12.1970)

1) $SrBr_2 + H_2O \rightarrow SrO + 2\,HBr$ 800°C

2) $2\,HBr + Hg \rightarrow Hg\,Br_2 + H_2$ 200°C

3) $SrO + Hg\,Br_2 \rightarrow Sr\,Br_2 + Hg + \frac{1}{2}\,O_2$ 500°C

5. MARK 2
(G. DE BENI)

1) $Mn_2O_3 + 4\,NaOH \rightarrow 2\,Na_2O.Mn_2 + H_2O + H_2$ 800°C

2) $2\,Na_2O.MnO_2 + n\,H_2O \rightarrow 4\,NaOH\,(acq.) + 2\,MnO_2$ 100°C

3) $2\,MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + \frac{1}{2}O_2$ 600°C

6. MARK 2 C.
(G. DE BENI)

1) $Mn_2O_3 + 2\,Na_2CO_3 \rightarrow 2\,Na_2O.MnO_2 + CO_2 + CO$ 850°C

2) $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ 500°C

3) $2\,NaO.MnO_2 + n\,H_2O + 2\,CO_2 \rightarrow 2\,Na_2CO_3(acq.) + 2\,MnO_2$ 100°C

4) $2\,MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + \frac{1}{2}O_2$ 600°C

7. MARK 3.
(G. DE BENI)

1) $Cl_2 + H_2O \rightarrow 2\,HCl + \frac{1}{2}O_2$ 800°C

2) $2\,HCl + 2\,VOCl \rightarrow 2\,VOCl_2 + H_2$ 170°C

3) $4\,VOCl_2 \rightarrow 2\,VOCl + 2\,VOCl_3$ 600°C

4) $2\,VOCl_3 \rightarrow 2\,VOCl_2 + Cl_2$ 200°C

8. MARK 4.
(C. HARDY, Patent N° 64.339, 22.1.73)

1) $H_2O + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl + \frac{1}{2}O_2$ 800°C

2) $2\,HCl + S + 2\,FeCl_2 \rightarrow H_2S + 2\,FeCl_3$ 100°C

3) $H_2S \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}S_2$ 800°C

4) $2\,FeCl_3 \rightarrow 2\,FeCl_2 + Cl_2$ 420°C

9. MARK 5.
(G. DE BENI)

1) $CaBr_2 + H_2O + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + 2\,HBr$ 600°C

2) $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ 900°C

3) $2\,HBr + Hg \rightarrow HgBr_2 + H_2$ 200°C

4) $HgBr_2 + CaO + n\,H_2O \rightarrow CaBr_2(acq.) + HgO$ 200°C

5) $HgO \rightarrow Hg + \frac{1}{2}O_2$ 600°C

10. MARK 6.
(G. DE BENI)

1) $Cl_2 + H_2O \rightarrow 2\,HCl + \frac{1}{2}O_2$ 800°C

2) $2\,HCl + 2\,CrCl_2 \rightarrow 2\,CrCl_3 + H_2$ 170°C

3) $2\,CrCl_3 + 2\,FeCl_2 \rightarrow 2\,CrCl_2 + 2\,FeCl_3$ 700°C

4) $2\,FeCl_3 \rightarrow 2\,FeCl_2 + Cl_2$ 350°C

11. MARK 6 C
(G. DE BENI)

1) $Cl_2 + H_2O \rightarrow 2\,HCl + \frac{1}{2}O_2$ 800°C

2) $2\,HCl + 2\,CrCl_2 \rightarrow 2\,CrCl_3 + H_2$ 170°C

3) $2\,CrCl_3 + 2\,FeCl_2 \rightarrow 2\,CrCl_2 + 2\,FeCl_3$ 700°C

4) $2\,FeCl_3 + 2\,CuCl \rightarrow 2\,FeCl_2 + 2\,CuCl_2$ 150°C

5) $2\,CuCl_2 \rightarrow 2\,CuCl + Cl_2$ 500°C

12. MARK 7.
(C. HARDY)

1) $6\,FeCl_2 + 8\,H_2O \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + 12\,HCl + 2\,H_2$ 650°C

2) $2\,Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 3\,Fe_2O_3$ 350°C

3) $3\,Fe_2O_3 + 18\,HCl \rightarrow 6\,FeCl_3 + 9\,H_2O$ 120°C

4) $6\,FeCl_3 \rightarrow 6\,FeCl_2 + 3\,Cl_2$ 420°C

5) $3\,H_2O + 3\,Cl_2 \rightarrow 6\,HCl + 3/2\,O_2$ 800°C

13. MARK 7 A.
(C. HARDY — Report EUR — 4958 f)

1) $6\,FeCl_2 + 8\,H_2O \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + 12\,HCl + 2\,H_2$ 650°C

2) $2\,Fe_3O_4 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow 3\,Fe_2O_3$ 350°C

3) $2\,Fe_2O_3 + 12\,HCl \rightarrow 4\,FeCl_3 + 6\,H_2O$ 120°C

4) $Fe_2O_3 + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,FeCl_3 + 3/2\,O_2$ 1000°C

5) $6\,FeCl_3 \rightarrow 6\,FeCl_2 + 3\,Cl_2$ 420°C

14. MARK 7 B.
(C. HARDY — Report EUR- 4958 f)

1) $6\,FeCl_2 + 8\,H_2O \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + 12\,HCl + 2\,H_2$ 650°C

2) $2\,Fe_3O_4 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow 3\,Fe_2O_3$ 350°C

3) $3\,Fe_2O_3 + 9\,Cl_2 \rightarrow 6\,FeCl_3 + 9/2\,O_2$ 1000°C

4) $6\,FeCl_3 \rightarrow 6\,FeCl_2 + 3\,Cl_2$ 420°C

5) $12\,HCl + 3\,O_2 \rightarrow 6\,Cl_2 + 6\,H_2O$ 400°C

15. MARK 8.
(G. DE BENI)

1) $6\,MnCl_2 + 8\,H_2O \rightarrow 2\,Mn_3O_4 + 12\,HCl + 2\,H_2$ 700°C

2) $3\,Mn_3O_4 + 12\,HCl \rightarrow 6\,MnCl_2 + 3\,MnO_2 + 6\,H_2O$ 100°C

3) $3\,MnO_2 \rightarrow Mn_3O_4 + O_2$ 900°C

16. MARK 9.
(C. HARDY)

1) $6\,FeCl_2 + 8\,H_2O \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + 12\,HCl + 2\,H_2$ 650°C

2) $2\,Fe_3O_4 + 3\,Cl_2 + 12\,HCl \rightarrow 6\,FeCl_3 + 6\,H_2O + O_2$ 150 — 200°C

3) $6\,FeCl_3 \rightarrow 6\,FeCl_2 + 3\,Cl_2$ 420°C

Die Untersuchungen der Prozesse waren bisher auf die Zusammenstellung thermodynamischer Daten und reaktionskinetischer Faktoren, soweit bekannt, ausgerichtet. Darüberhinaus wurden Computermodelle zur Kalkulation der Wärme und Materialflüsse erstellt.
Innerhalb des Untersuchungskomplexes (z. B. Mark 1 - 15) wurden auf der Basis von Halogenverbindungen (hier Bromverbindungen) Elemente ausgetauscht, um einerseits die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmter Reaktionen zu erhöhen, Materialprobleme zu umgehen oder Phasengemische bzw. Phasenwechsel zu vermeiden. Der Schritt von Mark 1B nach 1C wurde z.B aus Sicherheitsgründen getätigt, um reines Quecksilber zu vermeiden.
Jede Reaktionsfolge wird in ihrer Gesamtumsatzgeschwindigkeit durch eine Schlüsselreaktion bestimmt. Das ist die Reaktion mit der geringsten Umsatzge-

Tab. 3.7/3: Zusammenstellung der Chemischen Zyklen, die in Ispra untersucht werden /3.7-15/

n°	mark	Elemente	max. T (°C)	Zahl der Reaktionen
1	Mark 1	Hg,Ca,Br	730-780	4
2	" 1B	Hg,Ca,Br	730-780	5
3	" 1C	Cu,Ca,Br	900	4
4	" 1S	Hg,Sr,Br	800	3
5	" 2	Mn,Na(K)	800	3
6	" 2C	Mn.Na(K),C	850	4
7	" 3	V,Cl,O	800	4
8	" 4	Fe,Cl,S	800	4
9	" 5	Hg,Ca,Br,C	900	5
10	" 6	Cr,Cl,Fe(V)	800	4
11	" 6C	Cr,Cl,Fe(V),Cu	800	5
12	" 7	Fe,Cl	800	5
13	" 7A	Fe,Cl	1000	5
14	" 7B	Fe,Cl	1000	5
15	" 8	Mn,Cl	900	3
16	" 9	Fe,Cl	650	3

schwindigkeit. In den meisten Fällen handelte es sich bisher auch bei anderen Reaktionsfolgen um exotherme Niedertemperaturreaktionen.
Die Erforschung der Reaktionskinetik und reaktionsfördernder Maßnahmen der Schlüsselreaktionen bilden die Arbeitsschwerpunkte auf der chemotechnischen Seite.

3.7.2.5. Die Chlor-Verbindungen

Die fortgeschrittenen Ispra-Prozesse verwenden, wie aus Tab. 3.7/3 zu entnehmen ist, vorwiegend Eisen und Chlor.
Für diese Elementefamilie werden auch an der TH Aachen umfangreiche Untersuchungen durchgeführt.
Für vier »2-Element-Familien«, nämlich Eisen-Chlor, Eisen-Schwefel, Mangan-Schwefel und Magnesium-Schwefel, wurden in einer systematischen Studie /3.7-10,11/ am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der RWTH Aachen insgesamt etwa 600 Mehrstufenprozesse mit maximal fünf Stufen unter thermodynamischen Gesichtspunkten ermittelt. Bei dieser Zusammenstellung wurden Fragen der Reaktionskinetik und technologische Probleme nicht angesprochen. Eine wesentliche Randbedingung ist eine maximale Temperatur von 1.000°C.
Die beiden folgenden Schemata sind Beispiele für Wasserzersetzungsprozesse der Eisen-Chlor- und Mangan-Schwefel-Familie.

Tab. 3.7/4: 5-Stufen-Prozeß der Eisen-Chlor-Familie zur thermischen Wasserzersetzung

(1)	$3\,Fe$	+	$4\,H_2O$	=	Fe_3O_4	+	$4\,H_2$
(2)	Fe_3O_4	+	$4{,}5\,Cl_2$	=	$3\,FeCl_3$	+	$2\,O_2$
(3)	$3\,FeCl_3$			=	$3\,FeCl_2$	+	$1{,}5\,Cl_2$
(4)	$3\,FeCl_2$	+	$3\,H_2$	=	$3\,Fe$	+	$6\,HCl$
(5)	$6\,HCl$	+	$1{,}5\,O_2$	=	$3\,H_2O$	+	$3\,Cl_2$
brutto:			H_2O	=	H_2	+	$0{,}5\,O_2$

Tab. 3.7/5: 4-Stufen-Prozeß der Mangan-Schwefel-Familie zur thermischen Wasserzersetzung

(6)	$2\,H_2O$	+	$3\,S$	=	$2\,H_2S$	+	SO_2
(7)	$2\,H_2S$			=	$2\,H_2$	+	S_2
(8)	Mn_3O_4	+	$4\,SO_2$	=	$3\,MnSO_4$	+	S
(9)	$3\,MnSO_4$	+		=	Mn_3O_4	+	$3\,SO_2 + O_2$
brutto:			$2\,H_2O$	=	$2\,H_2$	+	O_2

Eisen-Chlor-Prozesse erscheinen nach dem derzeitigen Stand besonders geeignet für die thermische Wasserspaltung, weil einige Teilreaktionen gut bekannt und z.T. bereits technisch erprobt sind. Das gilt für den wasserstofferzeugenden Schritt (1) $3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 4\,H_2$ /3.7-12/, für die Chlorierung des Eisenoxids (2) $Fe_3O_4 + 4{,}5\,Cl_2 = 3\,FeCl_3 + 2\,O_2$ /3.7-13/ und für die Rückgewinnung des Chlors nach dem Deaconverfahren (5) $6\,HCL + 1{,}5\,O_2 = 3\,H_2O + 3\,Cl_2$.
Die Chlorabspaltung (3) $3\,FeCl_3 = 3\,FeCl_2 + 1{,}5\,Cl_2$ (Reaktion 3 von Mark 9) mußte bisher als problematische Schlüsselreaktion der Eisen-Chlor-Prozesse angesehen werden, weil im Gleichgewicht günstigenfalls nur die sehr geringe Ausbeute von 4% Chlor erreicht werden kann /3.7-14/. Am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der RWTH Aachen wurde dagegen in einer Versuchsreihe zur Chlorabspaltung unter Nichtgleichgewichtsbedingungen eine Chlorausbeute von über 50% in einem Trägergasstrom erreicht. Das ist durch eine zonenweise Heizung und Kühlung des Reaktionsgefäßes zur fortlaufenden Verschiebung der Gleichgewichtslage und eine auf die Phasengrenzen der beteiligten Komponenten und Zwischenprodukte abgestimmte Reaktionsführung möglich.
Zur Chlorierung des Eisenoxids nach Reaktion (3) wurden ebenfalls Versuche durchgeführt, bei denen außer Cl_2 nach HCl als Reaktant eingesetzt wurden. Die Sauerstoffausbeute beträgt bis zu 20%. Bei geeigneter Ausbildung von Temperaturfeldern im Reaktionsraum wird gleichzeitig eine Trennung des entstehenden Eisenchlorids vom eingesetzten Eisenchlorid erreicht.
Die derzeitig für thermische Wasserzersetzungsprozesse vorliegenden Informationen werden aufgrund von Literaturrecherchen und parallel durchzuführenden Experimenten vertieft. So ist es möglich, die Vielzahl von thermodynamisch sinnvollen Prozeßvorschlägen nach chemischen und gleichzeitig auch nach verfahrenstechnischen Gesichtspunkten zu beurteilen. Bei der Eisen-Chlorid-Familie bleibt unter diesen Gesichtspunkten nur noch eine kleine Anzahl von Mehrstufenprozessen übrig, die jeweils mit einigen Varianten auftreten. Mit derselben Systematik werden auch Mehrstufenprozesse für 3-Element-Familien zusammengestellt und beurteilt werden. Mehr als drei Elemente pro Familie und mehr als fünf Stufen für einen Prozeß erscheinen nicht sinnvoll.

3.7.2.6. Schwefel-Verbindungen

In der Kernforschungsanlage Jülich wird seit 1973 ein Kreisprozeß einer Eisen-Schwefel-Reaktionsfolge auf seine Schlüsselreaktion hin untersucht.
Auch hier handelt es sich um eine exotherme Niedertemperaturreaktion (Reaktion 3).
Bisherige Versuche bezüglich der 3. Reaktion in Hochdruckautoklaven zeigten sehr geringe Umsetzungsraten und einen langsamen Reaktionsablauf. (Reaktionstemperatur 350°C, Drücke bis 100 bar). Das Eisenoxid liegt in hochdispersiver Form, aufgebracht auf einem Aluminiumoxidträger vor. Die genaue Untersuchung dieses Reaktionsablaufes mit einer endgültigen Klärung, woraus mögliche Maßnahmen zur Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit herzuleiten sind, ist noch nicht abgeschlossen. /3.7-16/

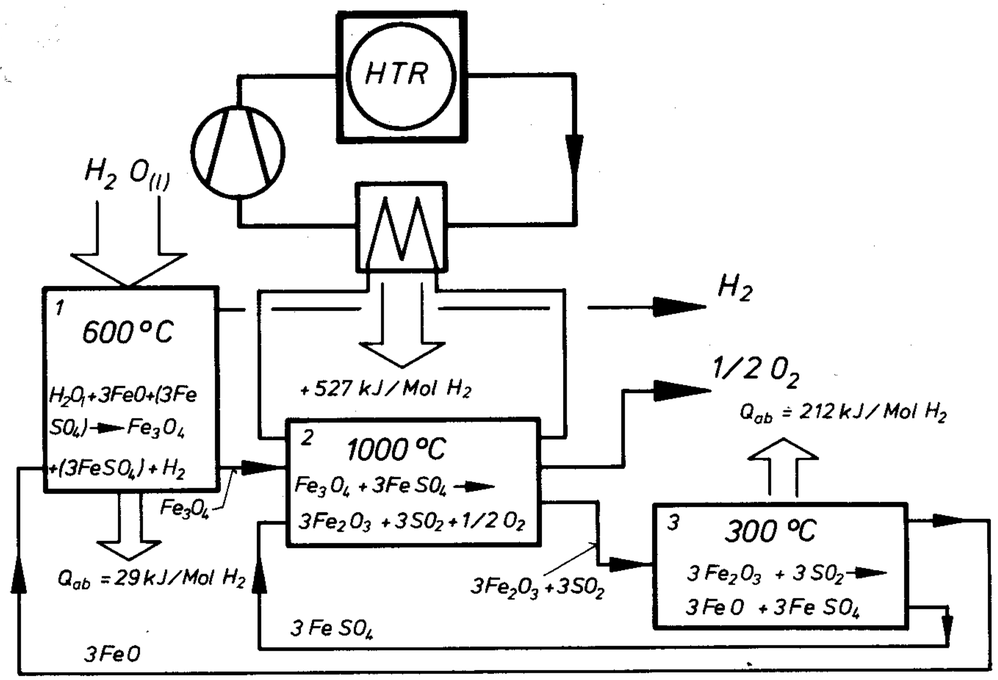

Abb. 3.7/11: Die thermodynamische Wasserspaltung mit Kernwärme nach dem EOS-Prozeß

Eisensulfatprozeß	T; °C
$Fe_2O_3 + 2\,SO_2 + H_2O \rightarrow 2\,FeSO_4 + H_2$	120
$2\,FeSO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + 2\,SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$	700
$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}\,O_2$	

Zusätzlich zu diesem Programm werden weitere Schwefelzyklen wie der dargestellte Eisensulfatprozeß untersucht. An weiteren Forschungsstellen in den USA, Los Alamos und dem Institute of Gas Technology in Chicago, wird ebenfalls an Schwefelzyklen gearbeitet.
Gleiche Reaktionsfolgen existieren für die Metalle Mangan, Nickel, Zink und Kadmium bzw. deren Oxide.
Die prozeßbestimmende Reaktion ist auch hier die exotherme Niedertemperaturreaktion 1, die unter hohem Druck abläuft (100 bar).
Die Experimente werden mit Mengen von 10 g Oxid in einem Autoklav bei 400°C und 100 bar durchgeführt.

Tab. 3.7/6: Eine Auswahl derzeitig im Ausland bearbeiteter Kreisprozesse

	Institution	Thermochemische Zyklen		Max. Prozeßtemperatur
1	(DeBeni) Ispra	$C+H_2O \rightarrow CO+H_2$	725°C	1425
		$CO+2Fe_3O_4 \rightarrow C+3Fe_2O_3$	225°C	
		$3Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe_3O_4+1/2O_2$	1425°C	
2	(IGT L-1)	$Cd+H_2O \rightarrow CdO+H_2$	125°C	1225
		$CdO \rightarrow Cd+1/2O_2$	1225°C	
3	(IGT C-5)	$Fe_3O_4+2H_2O+3SO_2 \rightarrow 3FeSO_4+2H_2$	125°C	925
		$3FeSO_4 \rightarrow 3/2Fe_2O_3+3/2SO_2+3/2SO_3$	725°C	
		$3/2Fe_2O_3+1/2SO_2 \rightarrow Fe_3O_4+1/2SO_3$	925°C	
		$2SO_3 \rightarrow 2SO_2+O_2$	925°C	
4	(IGT J-1)	$2CrCl_2+2HCl \rightarrow 2CrCl_3+H_2$	325°C	875
		$2CrCl_3 \rightarrow 2CrCl_2+Cl_2$	875°C	
		$H_2O+Cl_2 \rightarrow 2HCl+1/2O_2$	850°C	
5	(EURATOM Mark-7)	$3FeCl_2+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+6HCl+H_2$	600°C	800
		$Fe_3O_4+1/4O_2 \rightarrow 3/2Fe_2O_3$	400°C	
		$3/2Fe_2O_3+9HCl \rightarrow 3FeCl_3+9/2H_2O$	100°C	
		$3FeCl_3 \rightarrow 3FeCl_2+3/2Cl_2$	400°C	
		$3/2H_2O+3/2Cl_2 \rightarrow 3HCl+3/4O_2$	800°C	
6	(EURATOM Mark-1)	$Hg+2HBr \rightarrow HgBr_2+H_2$	250°C	725
		$HgBr_2+Ca(OH)_2 \rightarrow CaBr_2+HgO+H_2O$	200°C	
		$CaBr_2+2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2+2HBr$	725°C	
		$HgO \rightarrow Hg+1/2O_2$	600°C	
7	(EURATOM Mark-9)	$3FeCl_2+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+6HCl+H_2$	650°C	650
		$Fe_3O_4+3/2Cl_2+6HCl \rightarrow 3FeCl_3+3H_2O+1/2O_2$	120°C	
		$3FeCl_3 \rightarrow 3FeCl_2+3/2Cl_2$	420°C	
8	(G E "Beulah")	$2Cu+2HCl \rightarrow 2CuCl+H_2$	100°C	600
		$4CuCl \rightarrow 2CuCl_2+2Cu$	100°C	
		$2CuCl_2 \rightarrow 2CuCl+Cl_2$	600°C	
		$Cl_2+Mg(OH) \rightarrow MgCl_2+H_2O+1/2O_2$	80°C	
		$MgCl_2+2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2+2HCl$	350°C	
9	(G E "Agnes")	$3FeCl_2+4H_2O \rightarrow Fe_3O+6HCl+H_2$	550°C	550
		Fe_3O_4 $8HCl \rightarrow FeCl_2+2FeCl_3+4H_2O$	110°C	
		$2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2+Cl_2$	300°C	
		$Cl_2+Mg(OH)_2 \rightarrow MgCl_2+1/2O_2+H_2O$	80°C	
		$MgCl_2+2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2+2HCl$	350°C	

3.7.2.7. Weitere Aktivitäten

Parallel zu den Untersuchungen der Chlor-Familie durch Ispra (Mark 9 Prozeß) und der TH Aachen, wird in der Kernforschungsanlage Jülich ebenfalls experimentell an Reaktionsfolgen der Chlor-Familie gearbeitet.
Hierbei wird vornehmlich eine modifizierte Form des »Agnes-Prozesses«, der von Wentorf und Hannemann (General Electric Co) erstellt wurde, untersucht (s. Tab. 3.7/6 Prozeß 9) /3.7-17/. Das Magnesiumhydroxid wird durch im Mg(OH)Cl ersetzt, so daß die flüssige Phase innerhalb des 4. Reaktionsschrittes vermieden wird.
Die Reaktion läuft dann wie folgt ab:

$$Cl_2 + 2\,Mg(OH)Cl = 2\,MgCl_2 + H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 \qquad 650°C$$

$$2\,MgCl_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + 2\,Mg(OH)Cl \qquad 500°C$$

Erste Experimente zu diesem Prozeß erbrachten gute Ergebnisse.
In weiteren Untersuchungen soll zusätzlich erforscht werden, ob es sinnvoll sein kann, die Niedertemperaturreaktionen elektrochemisch zu umgehen.

3.7.2.8. Europäische Zusammenarbeit

Unter Berücksichtigung eines gemeinsamen Interesses an einer genau umrissenen Zusammenarbeit bei Studien und Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Wasserstoffgewinnung wurde Ende 1973 zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft, der KFA Jülich und der RWTH Aachen ein Zusammenarbeitsvertrag getroffen.
Die Zusammenarbeit wird im wesentlichen bestehen aus der Koordinierung der Programme und Aktivitäten und einem gegenseitigen Informationsaustausch.
Die Arbeit bezüglich thermodynamischer Berechnungen der Zyklen wird vorwiegend bei der RWTH Aachen durchgeführt werden.
Die Arbeiten bezüglich der Laboruntersuchungen werden vorwiegend die Aufgabe der Gemeinsamen Forschungsstelle Ispra sein.
Die ingenieurtechnische Beurteilung wird vorwiegend der KFA Jülich obliegen.
Ein derzeitig vielversprechender Zyklus ist »Mark 9« von Ispra. Die Chlorabspaltung wurde an der TH Aachen näher untersucht. Die Ergebnisse sind ermutigend.
Die Bereitstellung der nuklearen Wärme und insbesondere deren Einkopplung wird die Aufgabe der KFA Jülich sein.
Wie aus den theoretischen Ableitungen hervorging, ist der Wirkungsgrad eines Kreisprozesses bei höheren Prozeßtemperaturen günstiger.
Hohe Prozeßtemperaturen können durch den Hochtemperaturreaktor mit kugelförmiger Brennstoffausstattung bereitgestellt werden. Die derzeitige Heliumaustrittstemperatur der AVR-Versuchsanlage in Jülich ist ausreichend, um fast alle Temperaturanforderungen der bisher erstellten Kreisprozesse zu bedienen. Mit einem neuen System, dem Otto-System (once through then out), in dem die Kugeln

nur einmal das Core durchfließen (Einwegbeschickung), sind noch höhere Temperaturen zu erwarten.
Die Wärmeeinkopplung dieser hohen Temperaturen in Prozesse wird derzeitig für die Erdgasspaltung untersucht. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, daß eine Auskopplung der Wärme über Koaxialleitungen möglich ist.
Die möglichen radioaktiven Verunreinigungen sind besonders bei diesem Reaktortyp sehr gering, da der Kühlmittelkreislauf nach den bisherigen Erfahrungen des AVR Versuchsreaktors kaum kontaminiert ist.

3.7.2.9. Wirtschaftlichkeit

Eine Aussage über exakte Wasserstoffgestehungskosten ist, da noch kein funktionierender Prozeß im Labormaßstab bzw. in einer halbtechnischen Anlage existiert, unmöglich. Möglich ist eine parametrische Darstellung der Wasserstoffgestehungskosten in Abhängigkeit der Brennstoffkreislaufkosten. (Abb. 3.7/12)
Die fühlbare hochtemperaturige Heliumwärme des Kugelhaufenreaktors kann nach derzeitigen Berechnungen um 7 DM/Gcal angeboten werden. Diese günstigen Wärmekosten ermöglichen den weiten Kostenspielraum der thermischen Wasserspaltung im Vergleich zur Wasserelektrolyse. Während die Gesamtkosten der Wasserelektrolyse zu 70% aus Energiekosten bestehen, stehen bei der thermolytischen Wasserspaltung nach Abzug der nuklearen Wärmekosten noch 55 DM/Gcal (3,05 Mrd. DM Investitionen) erzeugten Wasserstoffs zur Verfügung, die in Form von Verfahrenstechnik investiert werden können, ehe Kostengleichheit mit der Wasserelektrolyse eintritt.
Als Anhaltswerte für die verfahrenstechnische Investition können die bezogenen Investitionskosten für eine Raffinerie und ein Elektrizitätswerk herangezogen werden. Für eine Heizöl-Raffinerie liegen die Investitionskosten bei 2,4 DM/Gcal (Investitionssumme: 120 DM/jato, Annuität 20%) und für ein Kraftwerk bei 20 DM/Gcal (Investitionssumme: 1.000 DM/kW, 7.000 h/a, Annuität 12%). Die Wasserspaltung (Thermolyse) wird eine Technik sein, deren Kosten zwischen diesen Grenzwerten liegen.

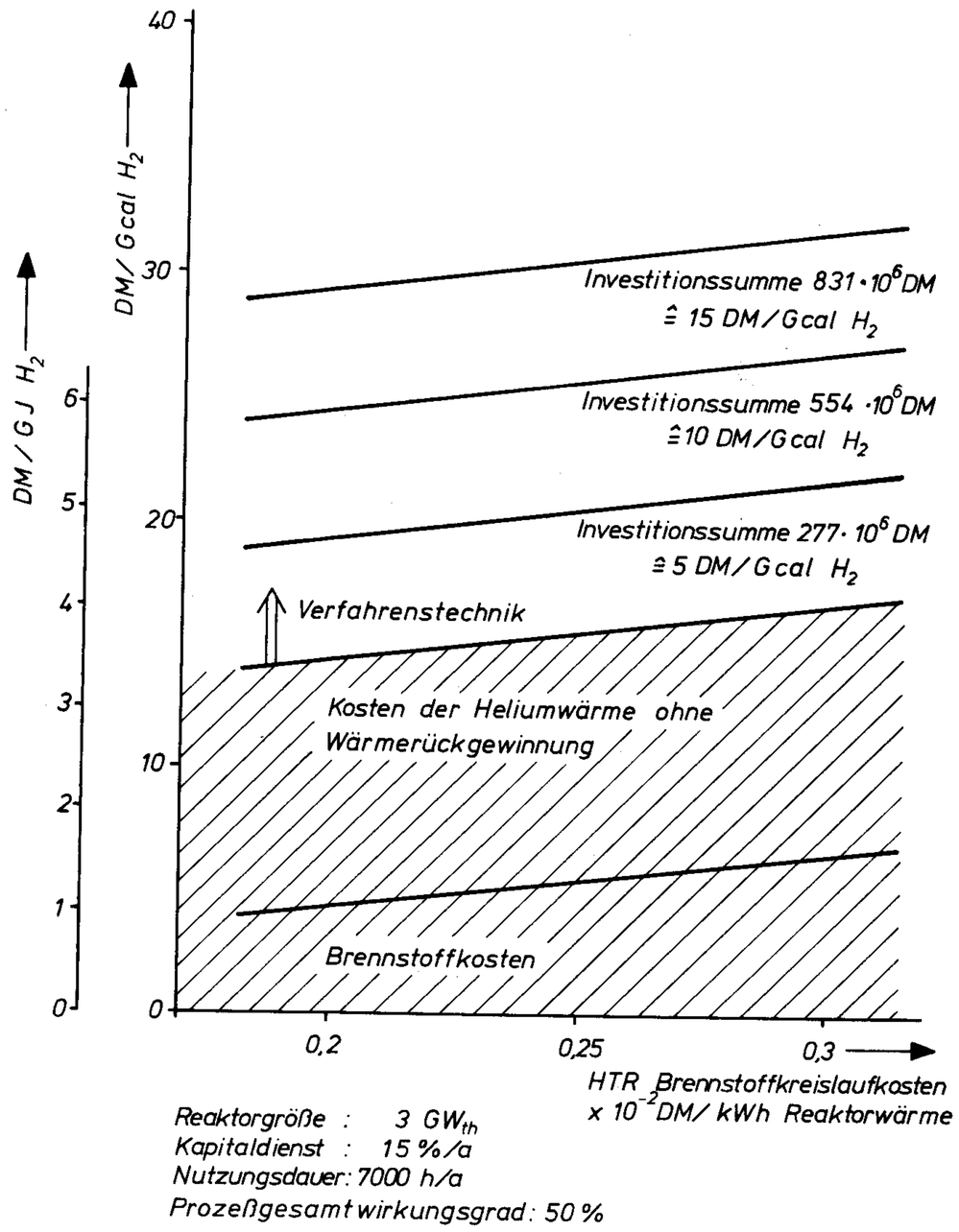

Abb. 3.7/12: Kostenabschätzung der thermolytischen Wasserspaltung

3.8. Wasserstofferzeugung mit Sonnenlicht

Die Zersetzung von Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff mit Hilfe von Strahlung setzt Absorption der angebotenen Strahlenenergie voraus. In Abb. 3.8/1 ist das Absorptionsspektrum von Wasser im Bereich 2.900 bis 1.200 Å wiedergegeben. Die Ordinate gibt den Absorptionskoeffizienten in cm^{-1} an. Die Abbildung zeigt, daß erst Licht in einer Wellenlänge < 1.850 Å in nennenswerter Weise in Wasser absorbiert wird. Lichtquanten dieser Wellenlänge besitzen eine Energie von 6,7 eV.

Der vorgesehene Zersetzungsprozeß bei Absorption von Strahlung:

$$H_2O \rightarrow H + OH \qquad (1)$$

besitzt einen Energiebedarf von 4,76 eV, wenn beide Fragmente in ihren Grundzuständen gebildet werden. Die primäre Quantenausbeute des Prozesses ist 1. Bei der homogenen photolytischen Wasserzersetzung treten jedoch oxidierende und reduzierende Bruchstücke in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander auf. Rekombinationsprozesse und sekundäre Reaktionen der intermediären Radikale erniedrigen die Ausbeute am Produkt Wasserstoff je nach Versuchsbedingungen

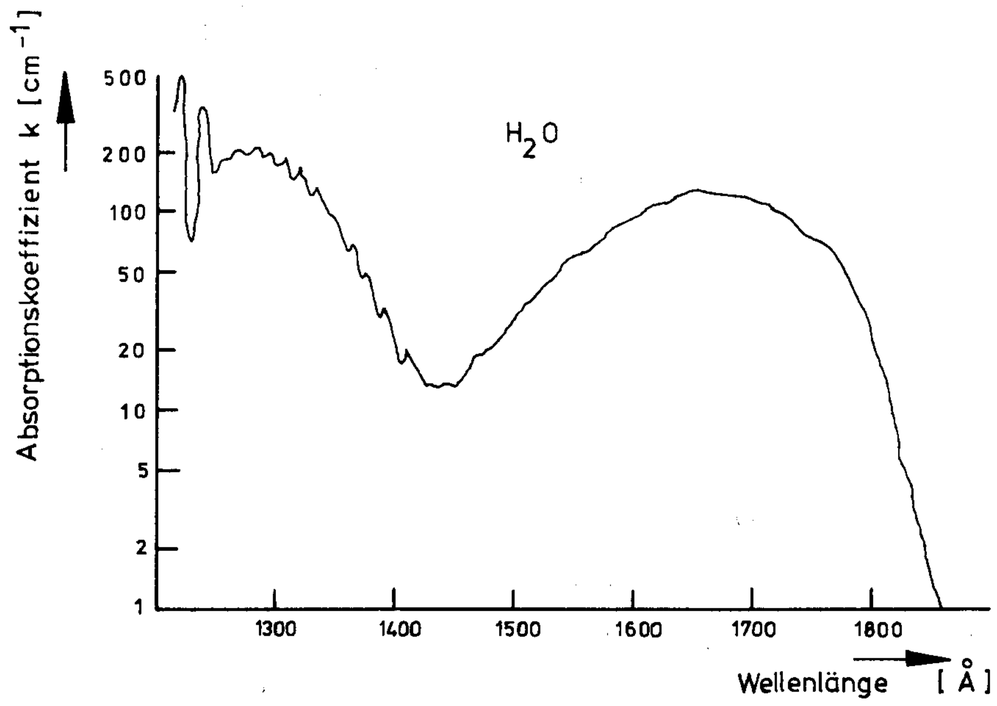

Abb. 3.8/1: Das Absorptionsspektrum von Wasser

/3.7-3/ Lurgi Express Information T 1084/6.73
Hydrogen from Water, Zdansky-Lonza Pressure Electrolysis

/3.7-4/ GREGORY D.P., LONG, G.M.:
The hydrogen economy
Beitrag in »Elektrochemistry of Cleaner Environments«
by J.O.M. Bockris
Plenum Press, New York, London 1972

/3.7-5/ MROCHEK, J.E.:
Abundant Nuclear Energy
AEC 14th Symposium 1968

/3.7-6/ BARNERT, H.:
Grundlagen thermochemischer Kreisprozesse
Jül-967-RG, Juni 1973

/3.7-7/ Hydrogen production from water using nuclear heat,
Commission of the European Communities
Progress Report No. 1, EUR 4776 e (1972)
Progress Report No. 2, EUr 4955 e (1973)
Progress Report No. 3, EUR 5059 e (1973)

/3.7-8/ KNOCHE, K.F, SCHUBERT J.:
Mollier-Diagramme für die Beurteilung von Kernwärmeprozessen zur Wasserspaltung
VDI Forsch.heft 549 (1972), S. 25-32

/3.7-9/ HARDY-GRENA, C.:
Decomposition Thermique de l'Eau a Travers/des Cycles Chimiques de la Famille Fe-Cl_2 Preprint EUR 4958 f

/3.7-10/ SCHUBERT, J.:
Thermische Wasserzersetzung; Rechenverfahren zur Ermittlung von Mehrstufenprozessen Diss. TH Aachen, Dez. 1973

/3.7-11/ KNOCHE, K.F., SCHUBERT, J.:
Theoretische Untersuchung zur Erzeugung von Wasserstoff durch thermische Zersetzung von Wasser in Mehrstufenprozessen
Abschlußbericht zum Studienvertrag Nr. 045-72-7 ECID (f) der EURATOM (August 1973)

/3.7-12/ DR Patent Nr. 254.593 vom 24. Okt. 1911

/3.7-13/ DARADIMOS, G., KUXMANN, U.:
Untersuchungen über die Chlorierung von Zinn (IV)-oxid und Eisen (III)-oxid mit Chlorgas im Temperaturbereich von 700°C bis 1050°C
Erzmetall, Bd. 24 (1971), H. 4,5, S. 163-172

/3.7-14/ SCHÄFER, H., OEHLER, E.:
Der Chlordruck über den festen Bodenkörpern
$FeCl_3$ und $FeCl_2$,
Z.anorg.Chemie, 271 (1953) S. 206-216

/3.7-15/ Hydrogen Production from water using nuclear heat. Progress Report Nr. 3
ISPRA EUR/C-IS/35/73 e

/3.7-16/ SCHULTEN, R., BARNERT, H.:
Nuclear hydrogen and the pebble bed Reaktor
The 146th meeting of the electrochemical society New York, Oktober 1974

/3.7-16/ SCHULTEN, R., VON DER DECKEN, C.B., BARNERT, H.:
Nuclear water splitting by heat from the pebble bed HTR
BNES International Conference on »The HTR and Process Application«
London, 26-28 Nov., 1974, Session 3, Paper No. 9

/3.8-1/ HEIDT, L.J., McMILLAN, A.F.:
Science, 117 (1953) 75

/3.8-2/ HEIDT, L.J., SMITH, M.E.:
J.Amer.Chem.Soc., 70 (1948), 2476

/3.8-3/ KOLP, D., THOMAS, H.C.:
J.Amer.Chem.Soc., 71 (1949), 3047

/3.8-4/ FUJISHIMA, A., HONDA, K.:
Nature, 238 (1972), 37

/3.8-5/ BÖER, K.W.:
Chemtech, 1973 394