



Kompetenzen für Wasserstoffsicherheit

Erasmus+ KA202 - Strategische Partnerschaften für die
berufliche Aus- und Weiterbildung

Wasserstoffspeicher

Inhalt

Block 1

1.1. Die atomare Struktur des Wasserstoffs.....	04
1.1.1. Isotope des Wasserstoffs.....	04
1.1.2. Ortho- und Para-Wasserstoff.....	
.....05	
1.1.3. Zusammensetzung der sonstigen Brennstoffe.....	
.....05	
1.2. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs	
.....06	
1.2.1. Geruch, Farbe, Geschmack und Toxizität.....	
.....07	
1.2.2. Erstickung.....	07
1.2.3. Dichte und verwandte Maßnahmen.....	
.....08	
1.2.4. Ausdehnungsverhältnis.....	
08	
1.2.5. Durchsickern.....	
09	
1.2.6. Reaktivität.....	10
1.3. Chemische Nebenprodukte von Brennstoffreaktionen.....	
.....11	

Block 2

2.1. Wie Wasserstoff im Vergleich zu Kohlenwasserstoff-Kraftstoffen in Bezug auf Energie, Entflammbarkeit und Sicherheit.....	
12	
2.1.1. Energiegehalt.....	12
2.1.2. Energiedichte.....	13
2.1.3. Der Flammpunkt.....	14
2.1.4. Der Entflammbarkeitsbereich.....	
.....15	
2.1.5. Explosionsgrenze.....	16

2.1.6. Selbstentzündungstemperatur	
.....16	
2.1.7. Oktanzahl	17
2.1.8. Zündenergie	18
2.1.9. Merkmale der Flamme	19
2.1.10. Wasserstoffversprödung	20
2.1.11. Entzündlichkeit von Wasserstoff in Luft	
20	
2.1.12. Entflammbarkeit Sicherheitsvorkehrungen	
.....20	
2.1.13. Wasserstoffbrände	
21	
2.1.14. Brandbekämpfung mit Wasserstoff	
..... 21	
2.2. Wege der Wasserstoffproduktion	21
2.2.1. Vergasung	21
2.2.2. Elektrolyse	22
2.2.3. Thermochemische Wasserspaltung bei hohen Temperaturen	
.....22	
2.2.4. Photobiologische und photoelektrochemische Prozesse	22
2.3. Wasserstoffverteilung	23

Block 3

3.1. Wasserstoffversprödung	29
3.1.1. Probleme der Wasserstoffversprödung	
30	
3.1.2. Prozess der Wasserstoffversprödung	
30	
3.1.3. Faktoren für Wasserstoffversprödung	
31	
3.2. Vorgänge, die zur Wasserstoffversprödung führen	
.....32	
3.3. Verhinderung von Wasserstoffversprödung	
.....32	
3.4. Bewertung auf Wasserstoffversprödung	33

Block 4

4.1. Eigenschaften der Wasserstoffkompression	
34	
4.1.1. Hubkolbenkompressoren	35
4.1.2. Membrankompressoren	36
4.1.3. Linear-Kompressoren	
37	
4.1.4. Flüssigkolbenkompressoren	
38	
4.1.5. Flüssigkeits-Rotationskompressoren	
..... 39	
4.1.6. Kompressoren mit ionischer Flüssigkeit	
..... 40	
4.2. Komprimierung Arbeit	41
4.3. Kryogenische Kompression	
..... 42	
4.4. Metallhydrid-Kompressoren	43
4.5. Elektrochemische Wasserstoffkompressoren	
..... 44	
4.6. Adsorptionskompressoren	
..... 45	

Block 5

5.1. Flüssigwasserstoff	
48	
5.2. Kühlung für die Verflüssigung	
..... 49	
5.3. Der Joule-Thomson (J-T) Effekt	49
5.3.1. Der Joule-Thomson (J-T) Koeffizient	51
5.4. Wasserstoffkühlung für die Verflüssigung	
..... 54	
5.5. Der ideale Verflüssigungsprozess	54
5.5.1. Das Linde-Verflüssigungsverfahren	55

Block 6

6.1. Technologien zur Wasserstoffspeicherung	
58	

6.2. Speicherung von Wasserstoff in gasförmiger Form	
..... 58	
6.2.1. Wasserstoffsammelbehälter: Typ I	59
6.2.2. Wasserstoffspeicherbehälter: Typ II	
59	
6.2.3. Wasserstoffspeichergefäße: Typ III	60
6.2.4. Wasserstoffspeichergefäße: Typ IV	61
6.3. Wasserstoffverdichtung: Druck-Dichte	61
6.4. Perfekte Gasgesetze	
..... 62	
6.4.1. Perfekte Gasgesetze: Charles'sches Gesetz	
62	
6.4.2. Perfekte Gasgesetze: Boyle'sches Gesetz	
63	
6.4.3. Perfekte Gasgesetze: Gay-Lussac's Gesetz	64
6.4.4. Perfekte Gasgesetze: Avogadro'sches Gesetz	
..... 64	
6.4.5. Die kombinierten und idealen Gasgesetze	
64	

Block 7

7.1. Wasserstoffspeicherung in flüssiger Form	
66	
7.2. Flüssigwasserstoff-Speichergefäße	
..... 66	
7.3. Verluste bei der Speicherung von Flüssigwasserstoff	
..... 67	
7.4. Speicherung von kryokomprimiertem Wasserstoff	
..... 67	
7.5. Flüssigwasserstoff-Speichergefäße	
..... 67	

Block 8

8.1. Adsorptionsspeicher	69
8.1.1. Metall-organische Gerüste	69
8.1.2. Materialien auf Kohlenstoffbasis	
70	

8.1.3. Poröse organische Polymere.....	71
Block 9	
9.1. Chemische Wasserstoffspeicherung.....	73
9.1.1. Metallhydride.....	73
9.1.2. Flüssige organische Wasserstoffträger.....	74
9.1.3. Ammoniak.....	75
9.1.4. Ameisensäure.....	77
9.1.5. Methanol.....	78
Block 10	
10.1. Vergleich der verschiedenen Speichertechnologien.....	80
Referenzen.....	69

----- BLOCK 1 -----

1.1. Die atomare Struktur des Wasserstoffs

Wasserstoff ist das bei weitem häufigste Element im Universum und macht 75 % der Masse der gesamten sichtbaren Materie in Sternen und Galaxien aus. Wasserstoff ist das einfachste aller Elemente. Man kann sich ein Wasserstoffatom als einen dichten zentralen Kern mit einem einzigen umlaufenden Elektron vorstellen, ähnlich wie ein einzelner Planet in der Umlaufbahn um die Sonne. Die Wissenschaftler ziehen es vor, das Elektron als eine "**Wahrscheinlichkeitswolke**" zu beschreiben, die den Kern wie eine unscharfe, kugelförmige Hülle umgibt.

Das gemeinsame Elektronenpaar wird als zwei Punkte zwischen den beiden H-Symbolen (H:H)(H:H) dargestellt. Dies wird als "**einfache kovalente Bindung**" bezeichnet, wenn zwei Atome durch die gemeinsame Nutzung eines Elektronenpaares verbunden sind. Die einfache kovalente Bindung kann auch durch einen Strich zwischen den beiden Symbolen (H-H)(H-H) dargestellt werden.

Ein einzelnes Wasserstoffatom H mit einem Elektron befindet sich auf der linken Seite und ein H_2 Molekül, das die Überlappung der Elektronenwolken zeigt, auf der rechten Seite, wie im folgenden Diagramm dargestellt. Die Strukturen von Molekülen, die durch kovalente Bindungen zusammengehalten werden, können durch "Lewis-Elektronen-Punkt-Strukturen" dargestellt werden.

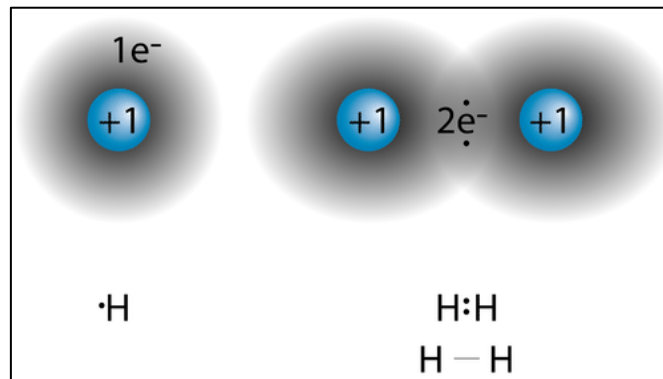


Abbildung 1. Wasserstoffmolekül

Abbildung Link -

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_\(CK-12\)/09%3A_Kovalente_Bindung/9.02%3A_Lewis_Elektronenpunkt_Strukturen](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Book%3A_Introductory_Chemistry_(CK-12)/09%3A_Kovalente_Bindung/9.02%3A_Lewis_Elektronenpunkt_Strukturen)

1.1.1. Isotope des Wasserstoffs

Einzelne Wasserstoffatome sind elektrisch neutral. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität schließen sich Wasserstoffatome natürlicherweise zu Molekülpaaren zusammen (H_2 anstelle von H). Jedem Proton in einem Wasserstoffpaar ist ein Feld zugeordnet, das als "Spin" visualisiert und mathematisch beschrieben werden kann.

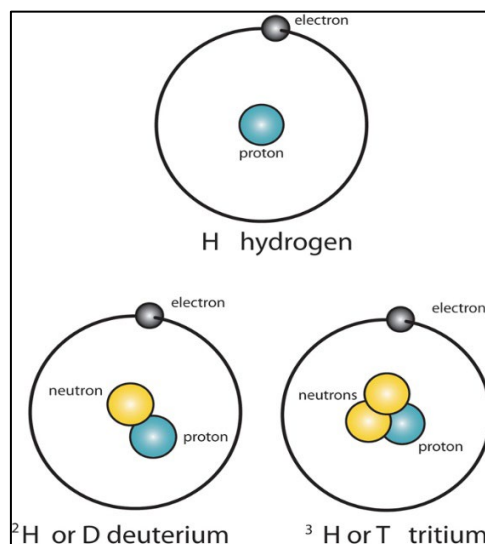


Abbildung 2. Wasserstoffmolekül

In den meisten Wasserstoffatomen besteht der Kern aus einem einzigen Proton, obwohl eine seltene Form (oder "Isotop") von Wasserstoff sowohl ein Proton als auch ein Neutron enthält. Diese Form des Wasserstoffs wird Deuterium oder schwerer Wasserstoff genannt. Es gibt auch andere Wasserstoffisotope, wie z. B. Tritium mit zwei Neutronen und einem Proton, aber diese Isotope sind instabil und zerfallen radioaktiv.

1.1.2. Ortho- und Para-Wasserstoff

Moleküle, bei denen beide Protonen den gleichen Spin haben, werden als "**ortho-Wasserstoff**" bezeichnet. Über 75 % des normalen Wasserstoffs bei Raumtemperatur ist ortho-Wasserstoff. Moleküle, in denen die Protonen entgegengesetzte Spins haben, werden als "**Para-Wasserstoff**" bezeichnet. Bei sehr niedrigen Temperaturen wird ortho-Wasserstoff instabil und geht in die stabilere para-Wasserstoffanordnung über, wobei Wärme freigesetzt wird. Diese Wärme kann Wasserstoffprozesse bei niedrigen Temperaturen erschweren, insbesondere die Verflüssigung.

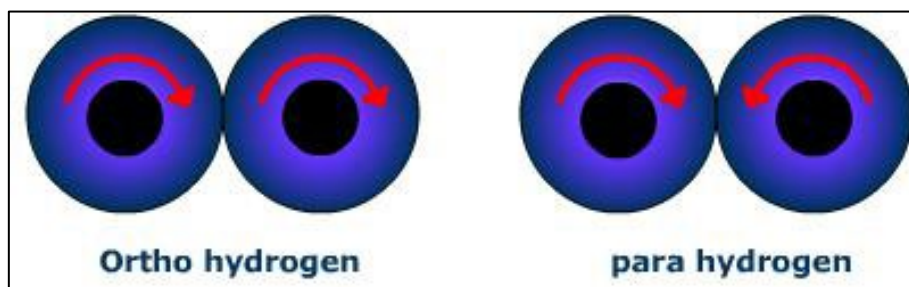


Abbildung 3. Ortho- und Para-Wasserstoff

1.1.3. Zusammensetzung der sonstigen Brennstoffe

Methan ist kurzfristig 84-mal wirksamer als CO_2 . Andere gängige Kohlenwasserstoffe sind Ethan (C_2H_6), Propan (C_3H_8) und Butan (C_4H_{10}). Sie alle gelten als leichte Kohlenwasserstoffe, da sie weniger als fünf Kohlenstoffatome pro Molekül enthalten und daher ein geringes Molekulargewicht haben (ein Kohlenstoffatom ist fast zwölfmal so schwer wie ein Wasserstoffatom).

Benzin besteht aus einem Gemisch vieler verschiedener Kohlenwasserstoffe, aber ein wichtiger Bestandteil ist Heptan (C_7H_{16}).

Die leichtesten Kohlenwasserstoffe sind bei normalem Atmosphärendruck und normaler Temperatur gasförmig. Schwerere Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen pro

Verbindung sind bei Umgebungsbedingungen flüssig und haben eine mit dem Molekulargewicht zunehmende Viskosität.

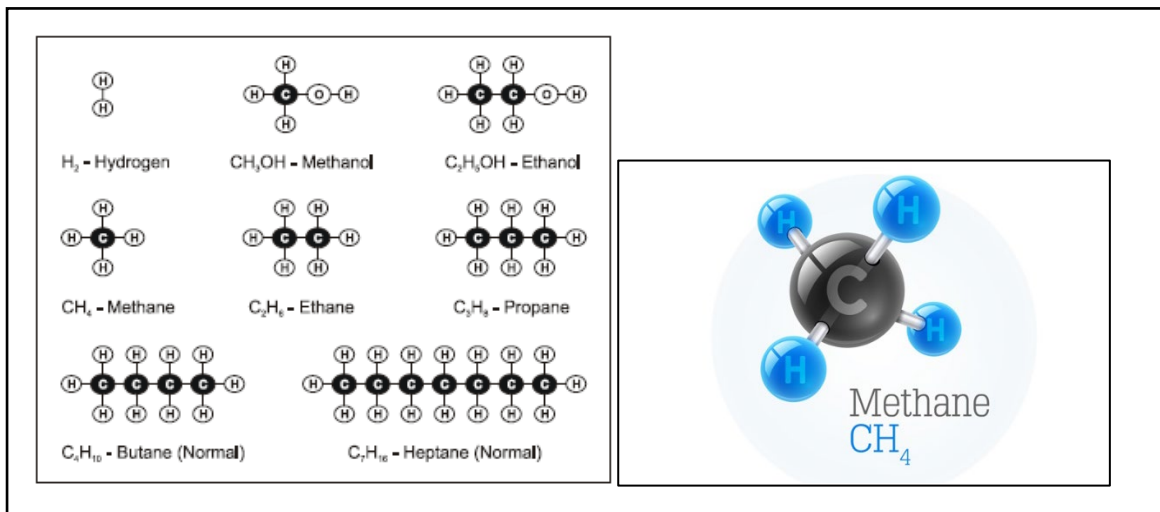


Abbildung 4. Zusammensetzung der Brennstoffe

1.2. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wasserstoffs

Jeder Stoff hat eine charakteristische Siedetemperatur und Gefriertemperatur (bei einem bestimmten Druck). Der Prozess der Kondensation wird auch als Verflüssigung und der Prozess des Gefrierens als Erstarrung bezeichnet. Diese Temperaturen sind natürlich extrem niedrig. Temperaturen unter $-100\text{ }^\circ\text{F}$ (200 K ; $-73\text{ }^\circ\text{C}$) werden als kryogene Temperaturen bezeichnet, und Flüssigkeiten bei diesen Temperaturen werden als kryogene Flüssigkeiten bezeichnet.

Siede- und Gefriertemperaturen werden am sinnvollsten im Verhältnis zum "**absoluten Nullpunkt**" verglichen. Der absolute Nullpunkt ($0\text{ }^\circ\text{R}$; 0 K ; $-273,15\text{ }^\circ\text{C}$) ist die niedrigste Temperatur im Universum, bei der alle Molekularbewegungen zum Stillstand kommen.

Wasserstoff hat nach Helium den zweitniedrigsten Siedepunkt und Schmelzpunkt aller Stoffe. Unterhalb seines **Siedepunkts von 20 K** ($-253\text{ }^\circ\text{C}$) ist Wasserstoff flüssig, unterhalb seines **Schmelzpunkts von 14 K** ($-259\text{ }^\circ\text{C}$) und bei atmosphärischem Druck fest. Leider kann der Siedepunkt von Wasserstoff nur durch die Anwendung von etwa 13 bar (195 psig) auf maximal $-240\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht werden; darüber hinaus hat zusätzlicher Druck keine positive Wirkung. Wasserstoff als Fahrzeugkraftstoff kann entweder als Hochdruckgas oder als kryogene Flüssigkeit gespeichert werden.

1.2.1. Geruch, Farbe, Geschmack und Toxizität

Reiner Wasserstoff ist geruchlos, farblos und geschmacklos. Verbindungen wie Mercaptane und Thiophane, die zur Aromatisierung von Erdgas verwendet werden, dürfen dem Wasserstoff für die Verwendung in Brennstoffzellen nicht zugesetzt werden, da sie Schwefel enthalten, der die Brennstoffzellen vergiften würde. Wasserstoff, der durch die Reformierung anderer fossiler Brennstoffe gewonnen wird, wird in der Regel von Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und anderen Spurengasen begleitet. Im Allgemeinen sind alle diese Gase geruchlos, farblos und geschmacklos. Es ist ungiftig, kann aber als einfaches Erstickungsmittel wirken.

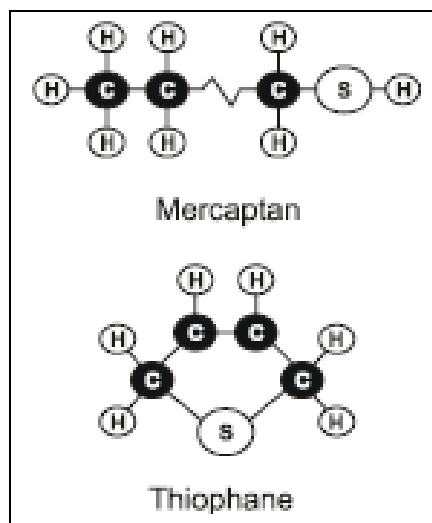


Abbildung 5. Mercaptane und Thiophanverbindungen

1.2.2. Erstickung

Ein Sauerstoffgehalt unter 19,5 % ist für den Menschen biologisch inaktiv. Zu den Auswirkungen des Sauerstoffmangels gehören schnelles Atmen, verminderte geistige Wachheit, beeinträchtigte Muskelkoordination, fehlerhaftes Urteilsvermögen, Depression aller Empfindungen, emotionale Instabilität und Müdigkeit.

Wenn die Erstickung fortschreitet, kann es zu Schwindel, Übelkeit, Erbrechen, Erschöpfung und Bewusstlosigkeit kommen, die schließlich zu Krämpfen, Koma und Tod führen. Bei Konzentrationen unter 12 % kann es ohne vorherige Warnsymptome zu sofortiger Bewusstlosigkeit kommen.

In einem geschlossenen Raum stellen kleine Lecks eine geringe Erstickungsgefahr dar, während große Lecks ein ernstes Problem darstellen können, da der Wasserstoff schnell diffundiert und das Volumen ausfüllt. Das Erstickungspotenzial in nicht abgeschlossenen Bereichen ist aufgrund des hohen Auftriebs und der Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff nahezu vernachlässigbar.

- Einatmen von Wasserstoff kann zu einem entzündlichen Gemisch im Körper führen.
- Das Einatmen von Wasserstoff kann zu Bewusstlosigkeit und Erstickung führen.

1.2.3. Dichte und verwandte Maßnahmen

Wasserstoff hat von allen Stoffen das geringste Atomgewicht und daher sowohl als Gas als auch als Flüssigkeit eine sehr geringe Dichte. Die Dichte wird als die Menge der Masse pro Volumeneinheit gemessen. Dichtewerte sind nur bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck aussagekräftig, da diese beiden Parameter die Kompaktheit der Molekülanordnung, insbesondere in einem Gas, beeinflussen. Die Dichte eines Gases wird als Dampfdichte bezeichnet, die Dichte einer Flüssigkeit als Flüssigkeitsdichte.

Eine gängige Art, die relative Dichte auszudrücken, ist das spezifische Gewicht. Das spezifische Gewicht ist das Verhältnis der Dichte einer Substanz zu der einer Referenzsubstanz, beide bei gleicher Temperatur und gleichem Druck.

Tabelle 1. Dichte und zugehörige Maße für verschiedene Stoffe

Substanz	Dampfdichte (bei 20 °C, 1 atm)	Dichte der Flüssigkeit (bei normalem Siedepunkt, 1 atm)
Wasserstoff	0,08376 kg/m ³ (etwa 7% der Dichte von Luft)	70,8 kg/m ³ (7% der Dichte von Wasser, <i>spezifisches Gewicht</i>)
Methan	0,65 kg/m ³	422,8 kg/m ³
Benzin	4,4 kg/m ³	700 kg/m ³

- $1\text{kg} / 0,08376\text{ kg/m}^3 = 11,93\text{ m}^3$

Bedeutung: 1 kg gasförmiger Wasserstoff bei STP hat ein Volumen von fast 12 Kubikmetern

1.2.4. Ausdehnungsverhältnis

Das Expansionsverhältnis von flüssigem zu gasförmigem Wasserstoff beträgt **1:848**. Fangen Sie niemals flüssigen Wasserstoff in einem System ein. Installieren Sie immer Überdruckventile/-vorrichtungen, wo flüssiger Wasserstoff eingeschlossen werden könnte.

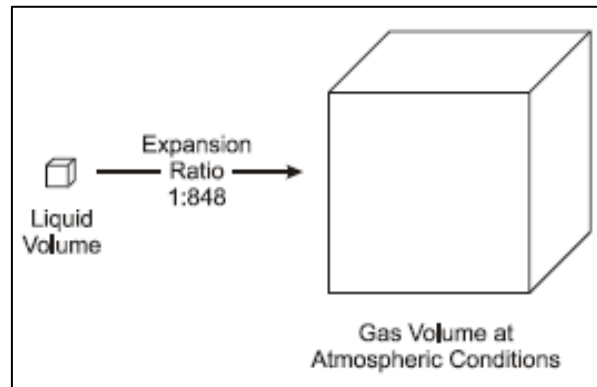


Abbildung 6. Expansionsverhältnis des Wasserstoffs

1.2.5. Durchsickern

Die Moleküle von Wasserstoffgas sind kleiner als die aller anderen Gase, und er kann durch viele Materialien diffundieren, die als luftdicht oder undurchlässig für andere Gase gelten. Diese Eigenschaft macht es schwieriger, Wasserstoff einzuschließen als andere Gase. Leckagen von flüssigem Wasserstoff verdampfen sehr schnell, da der Siedepunkt von flüssigem Wasserstoff so extrem niedrig ist.

Bei der Verwendung als Fahrzeugkraftstoff erfordert die Neigung zum Austreten von Wasserstoff besondere Sorgfalt bei der Konstruktion des Kraftstoffsystems, um **sicherzustellen, dass sich austretender Wasserstoff** möglichst ungehindert **ausbreiten kann**, sowie den **Einsatz spezieller Lecksuchgeräte** am Fahrzeug und in der Wartungseinrichtung.

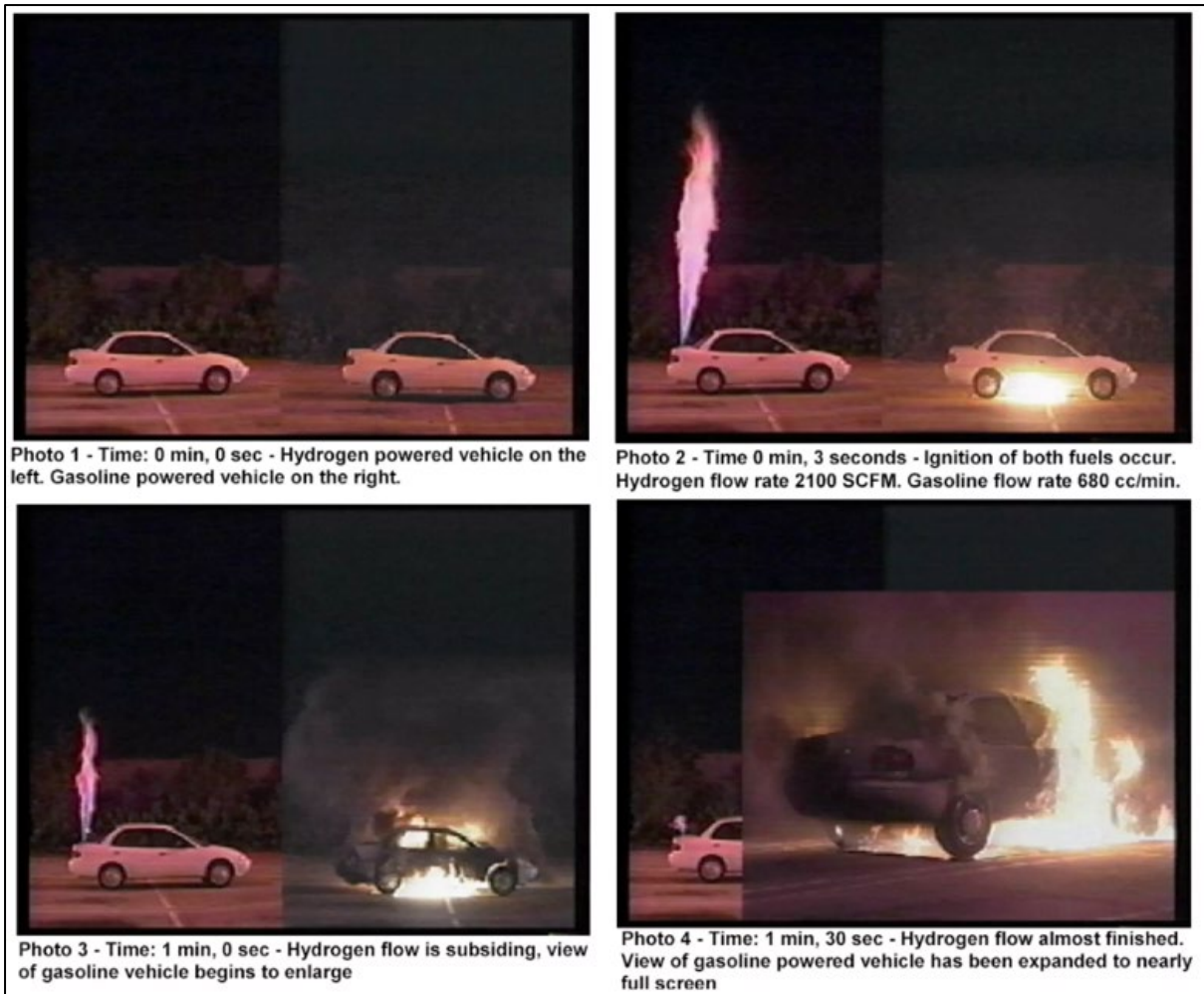


Abbildung 7. Wasserstoff- und Benzinleckage bei Verwendung als Fahrzeugkraftstoff

Wasserstofflecks sind insofern gefährlich, als sie eine Brandgefahr darstellen, wenn sie sich mit Luft vermischen. Die geringe Molekülgröße, die die Wahrscheinlichkeit eines Lecks erhöht, führt jedoch auch zu einem sehr hohen Auftrieb und Diffusionsvermögen, so dass ausgetretener Wasserstoff aufsteigt und schnell verdünnt wird, insbesondere im Freien. Dies führt zu einem sehr lokal begrenzten Bereich der Entflammbarkeit, der sich schnell auflöst. Da sich der Wasserstoff mit zunehmender Entfernung von der Leckstelle verdünnt, nimmt der Auftrieb ab und die Tendenz des Wasserstoffs, weiter aufzusteigen, sinkt. Sehr kalter Wasserstoff, der aus einem Flüssigwasserstoffleck stammt, erhält schon bald nach seiner Verdampfung Auftrieb.

Im Gegensatz dazu breitet sich auslaufendes Benzin oder Diesel seitlich aus und verdampft langsam, was zu einer weit verbreiteten, lang anhaltenden Brandgefahr führt. Da Propangas

dichter als Luft ist, sammelt es sich an niedrigen Stellen und verteilt sich langsam, was zu einer lang anhaltenden Brand- oder Explosionsgefahr führt. Schwere Dämpfe können auch Dampfwolken oder -fahnen bilden, die sich mit dem Fahrtwind ausbreiten. Methangas ist leichter als Luft, aber nicht annähernd so schwimmfähig wie Wasserstoff, so dass es sich schnell ausbreitet, aber nicht so schnell wie Wasserstoff.

Bei kleinen Wasserstofflecks werden Auftriebs- und Diffusionseffekte in der Luft oft durch Luftströmungen, die von einem leichten Umgebungswind, einer sehr langsamen Fahrzeugbewegung oder dem Kühlerlüfter ausgehen, überlagert. Im Allgemeinen sorgen diese Strömungen für eine noch schnellere Ausbreitung des ausgetretenen Wasserstoffs und damit für eine weitere Verringerung der Brandgefahr.

1.2.6. Reaktivität

Eine hohe Reaktivität ist für alle chemischen Brennstoffe charakteristisch. In jedem Fall kommt es zu einer chemischen Reaktion, wenn die Kraftstoffmoleküle Bindungen mit Sauerstoff (aus der Luft) eingehen, so dass sich die endgültigen, umgesetzten Moleküle in einem niedrigeren Energiezustand befinden als die ursprünglichen, nicht umgesetzten Moleküle. Die Änderung des chemischen Energiezustands geht mit einer entsprechenden Freisetzung von Energie einher, die wir nutzen können, um nützliche Arbeit zu verrichten. Chemische Reaktionen dieser Art erfordern oft eine geringe Aktivierungsenergie, um in Gang zu kommen, aber dann speist die durch die Reaktion freigesetzte Energie in einem Dominoeffekt weitere Reaktionen. Die wasserbildende Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff ist reversibel. Dies ist das Prinzip der Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse.

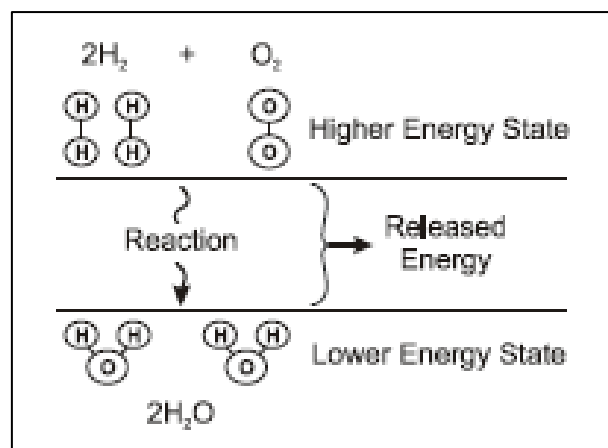


Abbildung 8. Chemische Reaktionen

1.3. Chemische Nebenprodukte von Brennstoffreaktionen

Alle Atome, die zu Beginn einer Reaktion vorhanden sind, sind auch am Ende der Reaktion vorhanden, auch wenn sie sich in verschiedene Moleküle umorganisieren können. Sauerstoff reagiert mit Kohlenstoff und bildet Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO²). Sauerstoff reagiert mit Stickstoff unter Bildung von Stickstoffoxiden (NO_x). Sauerstoff reagiert mit Schwefel und bildet Schwefeloxide (SO_x).

Kohlenwasserstoffemissionen gelangen durch unvollständige Verbrennung und Verdunstung in die Atmosphäre. Wasserstoff ist ein nahezu idealer Kraftstoff, wenn es um die Verringerung von Smog geht, wenn er verbrannt wird. Wasserstoff enthält weder Kohlenstoff noch Schwefel, so dass bei der Verbrennung kein CO, CO², SO_x oder Ruß entsteht. Wasserstoff ist ein idealer Brennstoff zur Smogreduzierung, wenn er nicht verbrannt, sondern elektrochemisch in einer Brennstoffzelle verwendet wird.

Diskussion →

KONTINUIERLICHE BEWERTUNG 1:

----- Ende von Block 1 -----

----- BLOCK 2 -----

2.1. Wasserstoff im Vergleich zu Kohlenwasserstoff-Kraftstoffen in Bezug auf Energie, Entflammbarkeit und Sicherheit

2.1.1. Energie Inhalt

Jeder Brennstoff kann eine bestimmte Menge an Energie freisetzen, wenn er vollständig mit Sauerstoff zu Wasser reagiert. Dieser Energiegehalt wird experimentell gemessen und durch den höheren Heizwert (HHV) und den niedrigeren Heizwert (LHV) eines Brennstoffs quantifiziert. Die Differenz zwischen dem HHV und dem LHV ist die "Verdampfungswärme" und gibt die Energiemenge an, die erforderlich ist, um einen flüssigen Brennstoff in einen gasförmigen Brennstoff zu verdampfen, sowie die Energie, die für die Umwandlung von Wasser in Dampf benötigt wird.

- Wasserstoff hat das beste Energie-Gewicht-Verhältnis aller Brennstoffe, da er das leichteste Element ist und keine schweren Kohlenstoffatome enthält. Aus diesem Grund wurde Wasserstoff in großem Umfang im Raumfahrtprogramm eingesetzt, wo das Gewicht eine entscheidende Rolle spielt.
- Insbesondere beträgt die bei der Reaktion von Wasserstoff freigesetzte Energiemenge, bezogen auf die Masse, etwa das 2,5-fache der Verbrennungswärme gängiger Kohlenwasserstoffkraftstoffe (Benzin, Diesel, Methan, Propan usw.).
- Der hohe Energiegehalt von Wasserstoff bedeutet auch, dass:
 - Die Energie einer Wasserstoffgasexplosion ist etwa 2,5-mal so hoch wie die von herkömmlichen Kohlenwasserstoffbrennstoffen.
 - Daher sind Wasserstoffgasexplosionen bei gleicher Masse zerstörerischer und tragen weiter.
 - Die Dauer eines Brandes ist jedoch in der Regel umgekehrt proportional zur Verbrennungsenergie, so dass Wasserstoffbrände viel schneller abklingen als Kohlenwasserstoffbrände.

Tabelle 2. Energiegehalt Details im Vergleich zu Benzin

Kraftstoff	HHV (bei 25 °C und 1 atm)	Vergleich mit Benzin	LHV (bei 25 °C und 1 atm)	Vergleich mit Benzin
Wasserstoff	141,86 kJ/g	2.99	119,93 kJ/g	2.70

Methan	55,53 kJ/g	1.17	50,02 kJ/g	1.12
Propan	50,36 kJ/g	1.06	45,6 kJ/g	1.02
Benzin	47,5 kJ/g	1	44,5 kJ/g	1
Diesel	44,8 kJ/g	0.94	42,5 kJ/g	0.96

2.1.2. Energiedichte

Die Energiedichte ist das Produkt aus dem Energiegehalt (in unserem Fall LHV) und der Dichte eines bestimmten Kraftstoffs (Energiegehalt x Dichte des Kraftstoffs). Die Energiedichte ist eigentlich ein Maß dafür, wie kompakt die Wasserstoffatome in einem Kraftstoff gepackt sind. Daraus folgt, dass Kohlenwasserstoffe mit zunehmender Komplexität (mit mehr und mehr Wasserstoffatomen pro Molekül) eine steigende Energiedichte aufweisen. Gleichzeitig haben Kohlenwasserstoffe mit zunehmender Komplexität mehr und mehr Kohlenstoffatome in jedem Molekül, so dass diese Kraftstoffe absolut gesehen immer schwerer werden. Auf dieser Grundlage ist die Energiedichte von Wasserstoff schlecht (weil er eine so geringe Dichte hat), obwohl sein Energie-Gewichts-Verhältnis das beste aller Brennstoffe ist (weil er so leicht ist). Die Energiedichte einer Bleibatterie beträgt etwa 8700 Btu/ft³ (324.000 kJ/m³).

- Die Energiedichte eines Kraftstoffs hängt auch davon ab, ob der Kraftstoff flüssig oder gasförmig gelagert wird, und wenn er gasförmig ist, bei welchem Druck.
- Zum Vergleich: Ein 500-Liter-Dieseltank mit 400 kg Kraftstoff entspricht energetisch einem 8000-Liter-Volumen von Wasserstoffgas bei 250 bar. Das ist eine 16-fache Vergrößerung des Volumens, obwohl das Gewicht des Wasserstoffs nur (150 kg) beträgt, was einer Verringerung des Kraftstoffgewichts um einen Faktor von etwa 2,8 entspricht.
- Der gleiche Dieseltank entspricht einem Tank mit flüssigem Wasserstoff (2100 l). Das ist eine 4,2-fache Steigerung des Volumens.
- Wenn Wasserstoff als Metallhydrid gespeichert wird, muss jedes Kilogramm Dieselkraftstoff durch etwa 4,5 kg Metallhydrid ersetzt werden, um das gleiche Energieäquivalent von Wasserstoff und Diesel zu erhalten.
- So müsste derselbe (500 l) Dieseltank mit (400 kg) Kraftstoff durch einen Hydridtank mit (1725 kg) "Kraftstoffmasse" ersetzt werden.
- Die Energiedichte vergleichbarer Brennstoffe, basierend auf dem LHV, ist in der Tabelle auf der nächsten Folie angegeben.

Tabelle 3. Angaben zur Energiedichte

Kraftstoff	Energiedichte (LHV)
Wasserstoff	(10.050 kJ/m ³); Gas bei 1 atm und (15 °C) (1.825.000 kJ/m ³); Gas bei (200 barg) und (15 °C) (4.500.000 kJ/m ³); Gas bei (690 barg) und (15 °C) (8.491.000 kJ/m ³); Flüssigkeit
Methan	(32.560 kJ/m ³); Gas bei 1 atm und (15 °C) (6.860.300 kJ/m ³); Gas bei (200 barg) und (15 °C) (20.920.400 kJ/m ³); Flüssigkeit
Propan	(86.670 kJ/m ³); Gas bei 1 atm und (15 °C) (23.488.800 kJ/m ³); Flüssigkeit
Benzin	(31.150.000 kJ/m ³); Flüssigkeit
Diesel	(31.435.800 kJ/m ³) Minimum; Flüssigkeit
Methanol	(15.800.100 kJ/m ³); Flüssigkeit

2.1.3. Der Flammpunkt

Alle Brennstoffe verbrennen nur in gasförmigem oder dampfförmigem Zustand. Brennstoffe wie Wasserstoff und Methan sind bereits unter atmosphärischen Bedingungen gasförmig, während andere flüssige Brennstoffe wie Benzin oder Diesel erst in Dampf umgewandelt werden müssen, bevor sie brennen können. Die Eigenschaft, die beschreibt, wie leicht diese Brennstoffe in Dampf umgewandelt werden können, ist der Flammpunkt.

Der Flammpunkt ist definiert als die Temperatur, bei der der Brennstoff genügend Dämpfe erzeugt, um mit der Luft an seiner Oberfläche ein zündfähiges Gemisch zu bilden. Liegt die Temperatur des Brennstoffs unter seinem Flammpunkt, kann er nicht genügend Dämpfe erzeugen, um zu brennen, da seine Verdampfungsrate zu langsam ist. Wann immer ein Brennstoff an oder über seinem Flammpunkt liegt, sind Dämpfe vorhanden.

Der Flammpunkt ist nicht die Temperatur, bei der der Kraftstoff in Flammen aufgeht; das ist die Selbstentzündungstemperatur. Der Flammpunkt ist immer niedriger als der Siedepunkt. Bei Brennstoffen, die unter atmosphärischen Bedingungen gasförmig sind (wie Wasserstoff, Methan und Propan), liegt der Flammpunkt weit unter der Umgebungstemperatur und hat wenig Bedeutung, da der Brennstoff bereits vollständig verdampft ist. Bei Brennstoffen, die

unter atmosphärischen Bedingungen flüssig sind (wie Benzin oder Methanol), dient der Flammpunkt als untere Temperaturgrenze für die Entzündbarkeit.

Tabelle 4. Die Angaben zum Flammpunkt

Kraftstoff	Flammpunkt
Wasserstoff	(< -253 °C; 20 K)
Methan	(-188 °C; 85 K)
Propan	(-104 °C; 169 K)
Benzin	Ungefähr (-43 °C; 230 K)
Methanol	(11 °C; 284 K)

2.1.4. Der Entflammbarkeitsbereich

Der Entflammbarkeitsbereich eines Gases wird durch seine untere Entflammbarkeitsgrenze (LFL) und seine obere Entflammbarkeitsgrenze (UFL) definiert. Die untere Entflammbarkeitsgrenze eines Gases ist die niedrigste Gaskonzentration, bei der eine sich selbst ausbreitende Flamme entsteht, wenn sie mit Luft gemischt und gezündet wird. Unterhalb der LFL ist nicht genügend Brennstoff vorhanden, um die Verbrennung zu unterstützen; das Brennstoff-Luft-Gemisch ist zu mager. Die UFL eines Gases ist die höchste Gaskonzentration, die eine sich selbst ausbreitende Flamme unterstützt, wenn sie mit Luft gemischt und gezündet wird. Oberhalb der UFL ist nicht genügend Sauerstoff vorhanden, um die Verbrennung zu unterstützen; das Kraftstoff-Luft-Gemisch ist zu fett. Zwischen den beiden Grenzwerten liegt der entflammbare Bereich, in dem Gas und Luft im richtigen Verhältnis zueinander stehen, um zu brennen, wenn sie gezündet werden.

Ein stöchiometrisches Gemisch liegt vor, wenn Sauerstoff- und Wasserstoffmoleküle in genau dem Verhältnis vorhanden sind, das für die Verbrennungsreaktion erforderlich ist. Wenn mehr Wasserstoff als Sauerstoff vorhanden ist, ist das Gemisch fett, so dass ein Teil des Kraftstoffs unumgesetzt bleibt, obwohl der gesamte Sauerstoff verbraucht wird. Wenn weniger Wasserstoff als Sauerstoff vorhanden ist, ist das Gemisch mager, so dass der gesamte Kraftstoff verbraucht wird, aber etwas Sauerstoff übrig bleibt.

Praktische Verbrennungs- und Brennstoffzellensysteme arbeiten in der Regel mager, da diese Situation die vollständige Reaktion des gesamten verfügbaren Kraftstoffs fördert. Eine Folge der UFL ist, dass gespeicherter Wasserstoff (ob gasförmig oder flüssig) während der Speicherung nicht entflammbar ist, da in den Zylindern kein Sauerstoff vorhanden ist. Der Kraftstoff wird nur in den Randbereichen eines Lecks entflammbar, wo sich der Kraftstoff in ausreichendem Maße mit der Luft vermischt.

Tabelle 5. Der Entflammbarkeitsbereich der einzelnen Gase

Gas	% Gas in Mixture With Air				
Acetone	2.6	12.8			
Benzene	1.4	8.8			
Carbon Monoxide	12.5	74.2			
Ethanol	3.3	19.0			
Ethylene	2.8	28.6			
Hydrogen	4.0	74.2			
Hydrogen Sulfide	4.3	45.5			
Methane	5.0	15.0			
Methanol	6.7	36.5			
Propylene	2.4	10.3			
	0	20	40	60	80

Die Entflammbarkeitsgrenzen steigen mit der Temperatur. Infolgedessen können selbst kleine Wasserstofflecks zu Verbrennungen oder Explosionen führen. Ausgelaufener Wasserstoff kann sich in einer geschlossenen Umgebung konzentrieren, wodurch sich die Verbrennungs- und Explosionsgefahr erhöht.

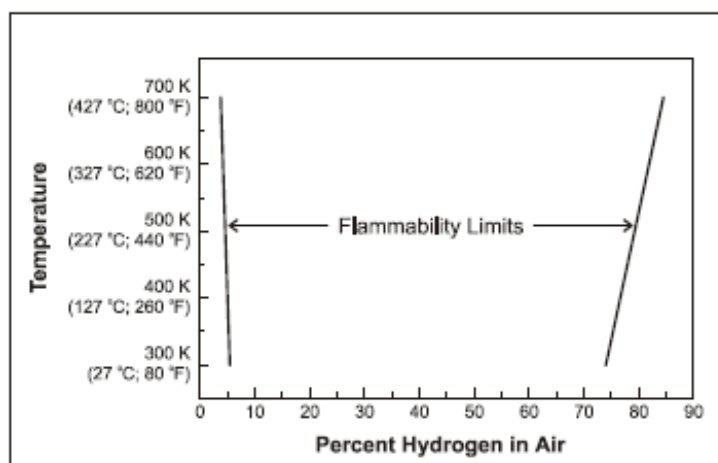


Abbildung 9. Das Diagramm der Entflammbarkeitsgrenzen

2.1.5. Explosionsgrenze

Zwei verwandte Begriffe sind die untere Explosionsgrenze (UEG) und die obere Explosionsgrenze (OEG). Die UEG ist die niedrigste Gaskonzentration, die eine Explosion auslöst, wenn sie mit Luft gemischt, eingeschlossen und gezündet wird. Analog dazu ist die UEL die höchste Gaskonzentration, die eine Explosion auslöst, wenn sie mit Luft gemischt, eingeschlossen und gezündet wird.

Eine Explosion unterscheidet sich von einem Brand dadurch, dass die Verbrennung eingedämmt werden muss, damit Druck und Temperatur so weit ansteigen können, dass die Eindämmung gewaltsam zerstört wird. Aus diesem Grund ist es weitaus gefährlicher, Wasserstoff in einem geschlossenen Raum (z. B. einem Gebäude) freizusetzen, als ihn direkt ins Freie zu bringen.

Wasserstoff ist in einem sehr weiten Konzentrationsbereich in Luft brennbar (4 - 75 %) und in einem weiten Konzentrationsbereich (15 - 59 %) bei atmosphärischer Standardtemperatur explosiv.

Die Entflammargrenzen steigen mit der Temperatur, wie in der nächsten Abbildung dargestellt. Infolgedessen können selbst kleine Wasserstofflecks zu Verbrennungen oder Explosionen führen. Ausgelaufener Wasserstoff kann sich in einer geschlossenen Umgebung konzentrieren, wodurch sich die Verbrennungs- und Explosionsgefahr erhöht. Gemische aus Wasserstoff und Luft sind potenziell entflammbar oder explosiv.

2.1.6. Selbstentzündungstemperatur

Die Selbstentzündungstemperatur ist die Mindesttemperatur, die erforderlich ist, um eine selbstunterhaltende Verbrennung in einem brennbaren Kraftstoffgemisch in Abwesenheit einer Zündquelle einzuleiten. Mit anderen Worten: Der Brennstoff wird erhitzt, bis er in Flammen aufgeht.

Jeder Brennstoff hat eine eigene Zündtemperatur. Bei Wasserstoff liegt die Selbstentzündungstemperatur mit 1085 °F (585 °C) relativ hoch. Daher ist es schwierig, ein Wasserstoff-Luft-Gemisch allein durch Wärme ohne eine zusätzliche Zündquelle zu entzünden.

Tabelle 6. Die Selbstentzündungstemperatur

Kraftstoff	Selbstentzündungstemperatur
------------	-----------------------------

Wasserstoff	(585 °C)
Methan	(540 °C)
Propan	(490 °C)
Methanol	(385 °C)
Benzin	(230 bis 480 °C)

2.1.7. Oktanzahl

Die Oktanzahl beschreibt die Klopfestigkeit eines Kraftstoffs bei Verwendung in einem Verbrennungsmotor. Klopfen ist eine sekundäre Detonation, die nach der Zündung des Kraftstoffs aufgrund eines Wärmestaus in einem anderen Teil des Verbrennungsraums auftritt. Wenn die lokale Temperatur die Selbstzündungstemperatur übersteigt, tritt Klopfen auf.

Die Leistung des Kohlenwasserstoffs Oktan wird als Standard zur Messung der Klopfestigkeit verwendet und mit einer relativen Oktanzahl von 100 bewertet. Kraftstoffe mit einer Oktanzahl von über 100 haben eine höhere Selbstentzündungssicherheit als Oktan selbst. Wasserstoff hat eine sehr hohe Forschungsoktanzahl und ist daher selbst bei einer Verbrennung unter sehr mageren Bedingungen klopfest. Die Oktanzahl hat keine besondere Bedeutung für die Verwendung in Brennstoffzellen.

Tabelle 7. Die Selbstentzündungstemperatur

Kraftstoff	Oktan-Zahl
Wasserstoff	130+ (magere Verbrennung)
Methan	125
Propan	105
Oktan	100
Benzin	87
Diesel	30

2.1.8. Zündenergie

Die Zündenergie ist die Menge an externer Energie, die aufgebracht werden muss, um ein brennbares Kraftstoffgemisch zu entzünden. Obwohl Wasserstoff eine höhere Selbstentzündungstemperatur als Methan, Propan oder Benzin hat, ist seine Zündenergie mit 0,02 mJ etwa eine Größenordnung niedriger und daher leichter zündbar.

Wasserstoff hat die zusätzliche Eigenschaft einer geringen elektrischen Leitfähigkeit, so dass der Fluss oder die Bewegung von Wasserstoffgas oder -flüssigkeit elektrostatische Ladungen erzeugen kann, die zu Funkenbildung führen. Aus diesem Grund müssen alle wasserstofffördernden Geräte sorgfältig geerdet werden. Entflammbare Gemische aus Wasserstoff und Luft können leicht entzündet werden.

Tabelle 8. Vergleich der sicherheitstechnischen Eigenschaften von Wasserstoff und Methan

Comparison of safety-related properties for hydrogen and methane (ISO/TR 15916 , 2015), (Rigas, 2012).

Property	Hydrogen	Methane	Consequences for hydrogen safety
Gas density at NTP	0.0827 kg/m ³	0.659 kg/m ³	Can be positive for outdoor dispersion due to buoyancy, but only for passive clouds. High-pressure jet dispersion is dominated by momentum not buoyancy. Also negative because LFL may extend further for hydrogen jet than for methane.
Flammability range (25 °C, 101.3 kPa)	4-75 vol%	5-17 vol%	Negative, causing larger flammable cloud volume. LFL – 4% only for upward propagating H ₂ flames, 8% is the lean limit of hydrogen combustion for practical applications.
Autoignition temperature	585 °C	537 °C	Neutral.
Minimum ignition energy	0.017 mJ	0.27 mJ	Negative. The ignition energy varies significantly with gas concentration (see Figure 4.1). For hydrogen concentrations up to 60%, the ignition energy is less than that of methane, with the absolute minimum being more than an order of magnitude less.
Boiling point	-253 °C	-161 °C	More challenging than CH ₄ . LH ₂ can condense oxygen in air and cause unknown effects due to concentrated oxygen. Cryogenic effects different from LNG.
Amount of energy, heat of combustion (lower heating value)	120 kJ/g	50 kJ/g	For high-pressure gas releases at the same pressure and through the same hole size, the energy released for hydrogen is about 85% of that for methane.
Maximum burning velocity in NTP air (cm/s)	265-325	37-45	Negative. Results in much greater flame acceleration in congested areas and higher pressures in confined spaces due to the greater difficulty in venting the explosion fast enough. Rapid flame acceleration will give high explosion pressures in small clouds.
Detonability measured in minimum mass of tetryl (Bull, 1979)	0.8 g	16 000 g	Negative. Given greater flame acceleration with hydrogen (see above), DDT is a realistic if unlikely possibility. This is not the case for methane. A hydrogen detonation can propagate through the full cloud and increase the explosion severity significantly.
Laminar diffusion coefficient at NTP (cm ² /s)	0.61	0.16	Negligible effect on dispersion which is dominated by turbulent diffusion. Other effects are more important, such as flow speed and low density causing longer momentum jets.
Speed of sound at NTP (m/s)	1 294	446	Negative, contributes to larger volumetric flowrates from leaks. Hydrogen has higher speed of sound and lower density. These cancel each other out, resulting in similar jet momentum for releases with the same pressure and hole size.
Compressibility factor Z average 0 to 300 barg	01. Jan	0.9	Minor effect of non-ideal gas. Causes a reduced mass leak rate for H ₂ compared to using ideal gas law. For higher pressure, real gas effects are larger.
Joule-Thomson effect when pressure is relieved	Causes a small temperature increase	Causes a temperature decrease	Negligible since the temperature increase effect on hydrogen is only a few Kelvins. Requirement to limit CH ₄ temperature in storage tanks restricts filling rates (relevant for CH ₄ bunkering).
Adiabatic flame temperature	2 045 °C	1 875 °C	Hydrogen flames can be hotter.
Heat radiated from flame to surroundings	17-25%	23-33%	These ranges are indicative and vary with release rate. Smaller hydrogen flames are invisible. At large release rates, a hydrogen fire can have the same radiation level as methane. There is very limited large-scale hydrogen data.

Comments give positive or negative safety effects for hydrogen compared with methane or natural gas systems. (NTP – Normal Temperature and Pressure, 20 °C and 101.3 kPa.)

2.1.9. Merkmale der Flamme

Wasserstoffflammen sind bei Tageslicht fast unsichtbar. Die Einsatzkräfte verwenden Maisbesen, um Wasserstoffflammen zu erkennen.



Abbildung 10. Visuelle Aufnahme der Wasserstoffflamme

Wasserstoffbrände können nur in dem Bereich eines Lecks entstehen, in dem sich reiner Wasserstoff in ausreichender Konzentration mit Luft vermischt. Bei turbulenten Lecks erreicht die Luft die Mittellinie des Leckstrahls innerhalb von etwa fünf Durchmessern eines Lecklochs, und der Wasserstoff wird innerhalb von etwa 500 bis 1000 Durchmessern auf nahezu die Zusammensetzung von Luft verdünnt.

Wasserstoffbrände sind in vielerlei Hinsicht sicherer als Benzinbrände. Wasserstoffgas steigt aufgrund seines hohen Auftriebs und seiner Diffusionsfähigkeit schnell nach oben. Daher sind Wasserstoffbrände vertikal und sehr lokal begrenzt. Wenn eine Wasserstoffflasche in einem Auto bricht und sich entzündet, brennt das Feuer vom Auto weg, und der Innenraum wird normalerweise nicht sehr heiß.

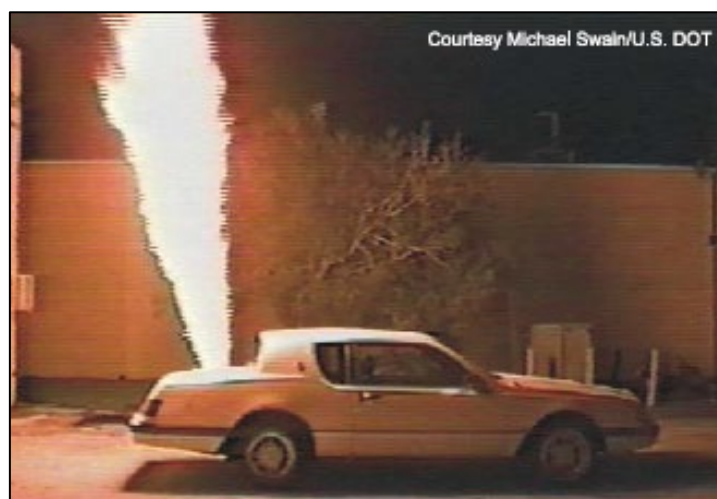


Abbildung 11. Visuelles Bild des Feuers aus dem Wasserstoff-Flaschenwagen

2.1.10. Wasserstoffversprödung

Die ständige Einwirkung von Wasserstoff führt bei vielen Werkstoffen zu einem Phänomen, das als Wasserstoffversprödung bekannt ist. Wasserstoffversprödung kann zu Leckagen oder katastrophalen Ausfällen in metallischen und nichtmetallischen Komponenten führen. Es gibt viele Faktoren, die die Geschwindigkeit und den Schweregrad der Wasserstoffversprödung beeinflussen.

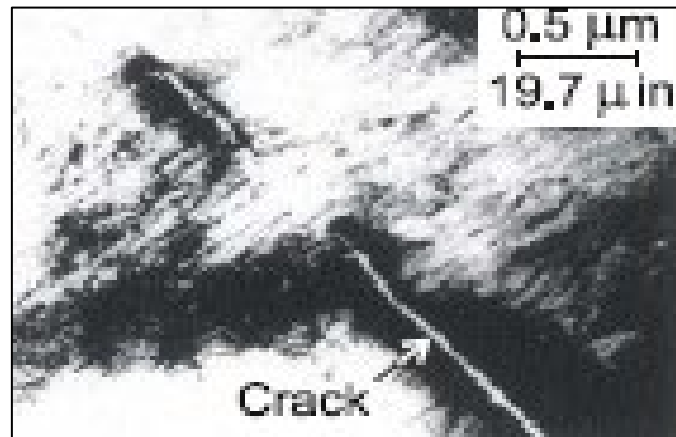


Abbildung 11. Bild der Wasserstoffversprödung

2.1.11. Entzündlichkeit von Wasserstoff in Luft

Bei 4 % bis 75 % Wasserstoff ist sehr wenig Energie erforderlich, um Wasserstoff zu entzünden. Die Geschwindigkeit eines Wasserstofffeuers liegt bei zehn Fuß pro Sekunde bis 4600 mph.

- 4% Kaum brennen und selbst dann nur aufwärts
- 5% Feuer beginnt seitlich zu brennen
- 18% Feuer brennt jetzt schneller als die Schallgeschwindigkeit
- 45% Verbrennung bei 4600 mph - einschließlich Stoßwelle
- 74% Brennen kaum 75% Brennen nicht - keine Luft

Die Mischgeschwindigkeit von Sauerstoff und Wasserstoff beträgt etwa 8000 mph. Die Schallgeschwindigkeit beträgt 1050 Fuß pro Sekunde.

2.1.12. Entflammbarkeit Sicherheitsvorkehrungen

- Beseitigung von Zündquellen
- RAUCHVERBOT! KEINE OFFENEN FLAMMEN!

- Verwenden Sie nur funkenfreie Werkzeuge
- Keine synthetische Kleidung (Nylon, etc.)
- Elektrische Geräte - explosionsgeschützt, eigensicher oder gespült
- Verklebung und Erdung

2.1.13. Wasserstoffbrände

Eine Wasserstoffflamme ist unter vielen Bedingungen unsichtbar. Wasserstoffflammen verursachen kaum Strahlungsschäden. Wasserstoffflammen können bei starkem Wind brennen und sich mehrere Meter von ihrer Quelle entfernen. Jede Entlüftung sollte sorgfältig durchgeführt werden, um eine Ansammlung in Taschen zu vermeiden, die ein explosives Gemisch verursachen können.

2.1.14. Brandbekämpfung mit Wasserstoff

Folgende Vorkehrungen sollten getroffen werden, um einen Wasserstoffbrand zu vermeiden oder unter Kontrolle zu bringen.

- Schalten Sie die Quelle aus und lassen Sie das Feuer ausbrennen.
- Tageslichtbrände können durch Hitzewellen oder einen Besen entdeckt werden
- Wenn das Feuer gelöscht wird, bevor das gesamte Gas verbrannt ist, achten Sie auf Taschen, die sich plötzlich wieder entzünden können.
- Sehr kleine Brände können mit Kohlendioxid und Wassersprühstrahl bekämpft werden.
- Größere Brände können mit Dampf und/oder Stickstoff bekämpft werden.
- Tanks, die Wasserstoff enthalten, sollten in der Nähe eines Feuers mit Wasser gekühlt werden.
- Wasserstoffentlüftungsschachtbrände können durch Abschalten der Quelle und Löschen mit Stickstoff oder Helium gelöscht werden.
- WASSER DARF NIEMALS AUF ODER IN DIE NÄHE EINES ABLUFTKAMINS GESPRITZT WERDEN!!!
- Stellen Sie sicher, dass die Stickstoff- oder Dampfleitung sicher befestigt ist.

2.2. Wege der Wasserstoffproduktion

Nahezu der gesamte in den Vereinigten Staaten verwendete Wasserstoff (95 %) wird durch ein Verfahren namens Methandampfreformierung hergestellt. Bei diesem Verfahren wird Methan (CH_4), ein Kohlenwasserstoff, in Wasserstoff und Kohlendioxid (CO_2) aufgespalten.

Das im Erdgas enthaltene Methan reagiert mit Wasser (in Form von Hochtemperaturdampf) und erzeugt Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Gase werden in einem Prozess, der als Wasserverschiebungsreaktion bezeichnet wird, erneut mit Wasser umgesetzt, um mehr Wasserstoff und CO_2 zu erzeugen.

2.2.1. Vergasung

Vergasungsprozesse umfassen eine Reihe von chemischen Reaktionen, bei denen Kohle oder Biomasse mit Hilfe von Wärme und Dampf "vergas" (d. h. in gasförmige Bestandteile umgewandelt) wird. Durch eine Reihe chemischer Reaktionen wird dann ein Synthesegas (ein Gasmisch, das unterschiedliche Mengen an Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält) erzeugt, das mit Wasserdampf umgesetzt wird, um weiteren Wasserstoff zu erzeugen.

Die Erzeugung von Wasserstoff durch Kohlevergasung ist wesentlich effizienter als die Verbrennung von Kohle zur Erzeugung von Strom, der dann in der Elektrolyse verwendet wird. Obwohl die Vergasungstechnologie kommerziell verfügbar ist, besteht die Herausforderung darin, die CO_2 -Emissionen des Prozesses zu senken, um die vorgelagerten Emissionen bei der Nutzung von FCEVs zu verringern.

Die Kohlevergasung mit Kohlenstoffabscheidung und -bindung (CCS) oder die Biomassevergasung können Wasserstoff mit sehr geringen oder gar keinen Netto-Treibhausgasemissionen erzeugen, obwohl sich diese beiden Technologien erst in der Anfangsphase der kommerziellen Nutzung befinden.

2.2.2. Elektrolyse

Bei der Elektrolyse wird Wasser mithilfe von elektrischem Strom in Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten. Die Elektrolyse befindet sich in einem fortgeschrittenen Stadium der technologischen Entwicklung und könnte kurz- bis mittelfristig eine wichtige Rolle spielen. Die Netto-THG-Emissionen der Elektrolyse zur Wasserstofferzeugung hängen von der Quelle des verwendeten Stroms ab. Wenn der Strom aus kohlenstoffarmen Quellen stammt (d. h. erneuerbare Technologien, Kernkraft, Strom oder fossile Brennstoffe in Verbindung mit CCS), verursacht das Verfahren nur geringe bis gar keine Treibhausgasemissionen.

Bei der nuklearen Hochtemperaturelektrolyse erhöht sich die Effizienz des Prozesses. Bei dieser Art der Elektrolyse wird die Wärme aus dem Kernreaktor genutzt, um die Wassertemperatur zu erhöhen und dadurch die für die Elektrolyse benötigte Strommenge zu verringern.

2.2.3. Thermochemische Wasserspaltung bei hohen Temperaturen

Hierbei handelt es sich um eine weitere Methode der Wasserspaltung, bei der hohe Temperaturen aus Kernreaktoren oder Solarkonzentratoren (Linsen, die das Sonnenlicht bündeln und intensivieren) genutzt werden, um eine Reihe chemischer Reaktionen zu erzeugen, die Wasser spalten und Wasserstoff erzeugen.

Das Verfahren befindet sich noch in einem frühen Entwicklungsstadium, gilt aber als potenzielle langfristige Technologie, da es mit Technologien betrieben wird, die keine Treibhausgase ausstoßen, und einen sehr kohlenstoffarmen Wasserstoffkraftstoff liefert.

2.2.4. Photobiologische und photoelektrochemische Prozesse

Diese Verfahren nutzen die Energie des Sonnenlichts zur Erzeugung von Wasserstoff, wobei sich beide Verfahren noch in einem frühen Stadium der Forschung befinden. Bei photobiologischen Verfahren kommen Mikroben wie Grünalgen und Cyanobakterien zum Einsatz. Wenn diese Mikroben in Gegenwart von Sonnenlicht Wasser verbrauchen, entsteht Wasserstoff als Nebenprodukt ihrer Stoffwechselprozesse. Mit Hilfe spezieller Halbleiter und Sonnenlicht erzeugen photoelektrochemische Systeme ebenfalls Wasserstoff aus Wasser.

2.3. Wasserstoff-Verteilung

Derzeit gibt es keine Infrastruktur für die Verteilung von Wasserstoff, wie sie für fossile Brennstoffe besteht. Da Wasserstoff weniger Energie pro Volumeneinheit hat, sind die Vertriebskosten höher als die für Benzin oder Diesel. Der meiste Wasserstoff wird entweder vor Ort oder in der Nähe des Verbrauchsortes hergestellt, in der Regel in großen Industrieanlagen. Anschließend wird er über Pipelines, Hochdruckrohranhänger oder Flüssigwasserstofftankwagen verteilt. Die Pipeline ist die kostengünstigste Art der Verteilung von Wasserstoff; die beiden letztgenannten sind zwar teurer, können aber mit verschiedenen Verkehrsmitteln transportiert werden - per Lkw, Eisenbahn, Schiff oder Lastkahn.

Der Aufbau eines Netzes von Pipelines und Tankstellen für FCVs würde hohe Anfangskapitalkosten erfordern. Eine mögliche Lösung besteht darin, Wasserstoff regional oder lokal zu produzieren, um Probleme bei der Verteilung zu vermeiden.

Eine zweite Möglichkeit wäre ein schrittweiser Ansatz: Zunächst könnte der Wasserstoffvertrieb (und der Verkauf von FCVs) auf einige wenige Schlüsselgebiete konzentriert werden. In der nächsten Phase würde das Vertriebsnetz in bestimmten geografischen Korridoren ausgebaut und dann schrittweise auf andere Regionen ausgedehnt. Dieser stufenweise Ansatz würde den Bedarf an Stationen im ganzen Land zu Beginn beseitigen und einen langsameren und erschwinglichen Aufbau der Anzahl der Stationen und der bedienten Gebiete im Laufe der Zeit ermöglichen.

Empfohlene Lektüre und Diskussion →

KONTINUIERLICHE BEWERTUNG 2:

----- Ende von Block 2 -----

Referenzen

Industrielle Metallurgen, L. (2016, SEPTEMBER 15). Hydrogen Embrittlement of Steel. Abgerufen von imetllc.com: <https://www.imetllc.com/hydrogen-embrittlement-steel/#:~:text=Wasserstoff%20versprödung%20ist%20ein%20Metall,Streckgrenze%20von%20dem%20Metall.>

Pfeifer, M. (2022, Januar 24). Eine Einführung in die Wasserstoffversprödung. Abgerufen von <https://www.corrosionpedia.com/>: <https://www.corrosionpedia.com/an-introduction-to-hydrogen-embrittlement/2/2568>

TZIMAS, E., FILIOU, C., PETEVES, S., & VEYRET, J. (2003). WASSERSTOFFSPEICHERUNG: STAND DER TECHNIK UND ZUKUNFTSPERSPEKTIVE. Luxemburg: Amt für amtliche Veröffentlichungen der Europäischen Gemeinschaften.

Wikipedia. (2022, März 06). Wasserstoffversprödung. Abgerufen von [de.wikipedia.org: https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_embrittlement#cite_note-31](https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_embrittlement#cite_note-31)

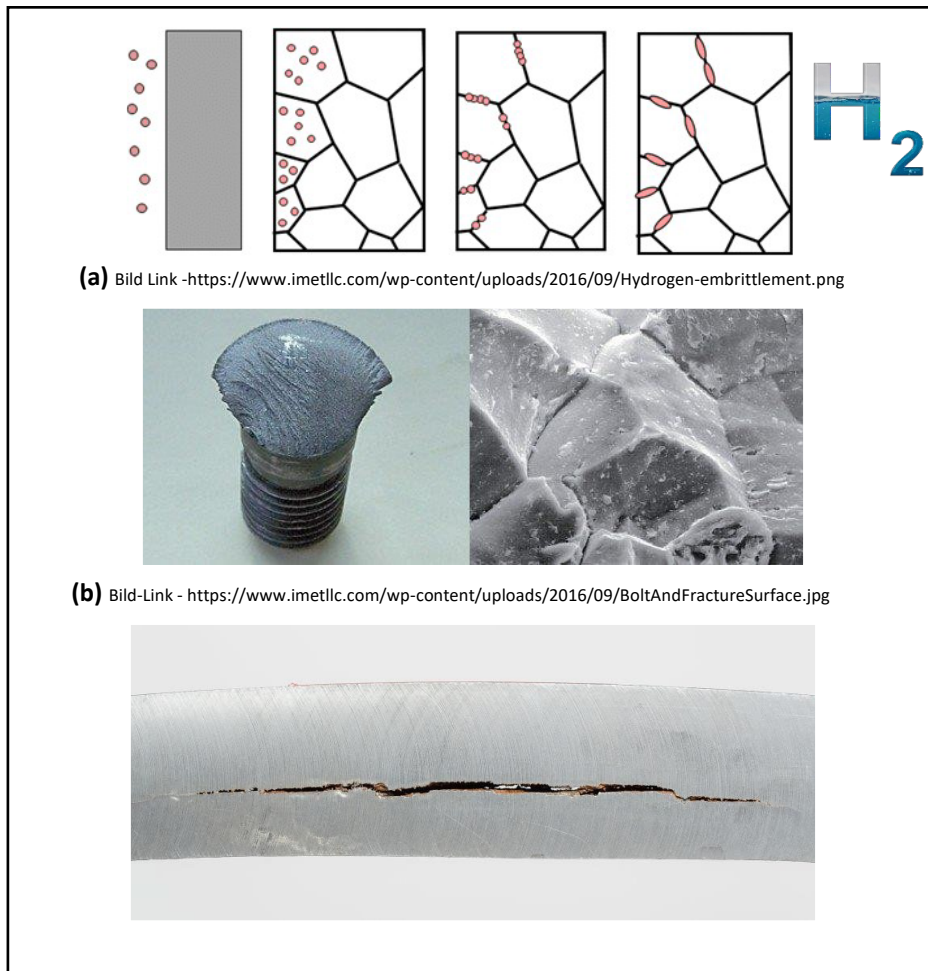
Auf Abbildungen und Tabellen wird gegebenenfalls in der Überschrift verwiesen.

----- BLOCK 3 -----

3.1. Wasserstoffversprödung

Wasserstoffversprödung (HE), auch bekannt als wasserstoffunterstützte Rissbildung oder wasserstoffinduzierte Rissbildung, ist der Prozess, den ein Material durchläuft, wenn es mit Wasserstoff in Kontakt kommt. Durch diesen Prozess verliert das Material an Duktilität, wird spröde und neigt zur Ausbreitung von Brüchen und Rissen im Material. Wasserstoff kann das mechanische Verhalten von metallischen Werkstoffen, die in der Wasserstoffinfrastruktur (z. B. Speichertanks, Rohrleitungen usw.) verwendet werden, verschlechtern und zu deren Versagen führen.

Durch diese Risse kann auch Wasserstoff durch die Materialoberfläche in die Umgebung eindringen, was in einigen Systemen ein Sicherheitsrisiko und eine Verunreinigung darstellen kann.



(C) Bild-Link - <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/99/Steel-with-Hydrogen-Induced-Cracks-01.jpg>

Bild 1. Wasserstoffversprödung in (a), Bolzen und Bruchfläche in (b), Stahl mit wasserstoffinduzierten Rissen in (c)

3.1.1. Probleme mit Wasserstoffversprödung

Die Wasserstoffversprödung wird klassischerweise in zwei Typen unterteilt:

- **Innere Wasserstoffversprödung:** Sie tritt auf, wenn Wasserstoff in geschmolzenes Metall eindringt, das unmittelbar nach der Erstarrung mit Wasserstoff übersättigt wird.
- **Umweltbedingte Wasserstoffversprödung:** Sie entsteht durch die Absorption von Wasserstoff durch feste Metalle. Sie kann bei Wärmebehandlungen bei höheren Temperaturen und im Betrieb bei der Galvanisierung, beim Kontakt mit Wartungschemikalien, bei Korrosionsreaktionen, beim kathodischen Schutz und beim Betrieb mit Hochdruckwasserstoff auftreten.

Durch die Materialrisse kann Wasserstoff durch die Materialoberfläche in die Umgebung gelangen, was in einigen Systemen ein Sicherheitsrisiko und eine Kontaminierung darstellen kann.

Im Jahr 2007 wird im Kraftwerk Muskingum River eine Wasserstoffexplosion festgestellt. Aufgrund einer defekten Berstscheibe an einem Speicherbehälter trat eine große Menge Wasserstoff aus und sammelte sich unter einem Dach, bevor sie sich entzündete und einen Menschen tötete und 10 weitere verletzte.

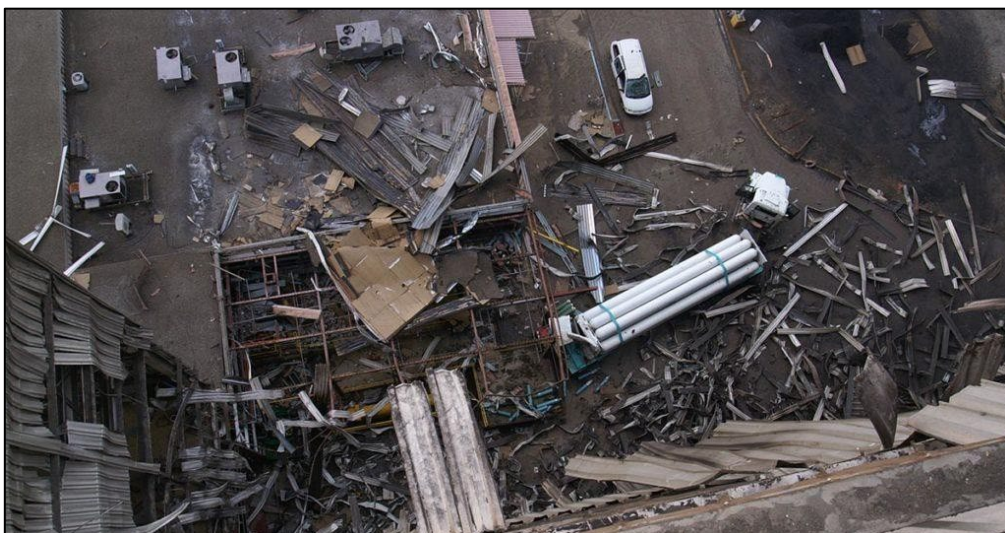


Bild-Link - <https://wha-international.com/wp-content/uploads/2020/09/Muskingum-Power-Plant-Explosion-1024x536.jpg>

Abbildung 2. Muskingum-Kraftwerk-Explosion

3.1.2. Prozess der Wasserstoffversprödung

Die Gründe, die dazu führen, werden in der Wissenschaft immer noch diskutiert. Kurz gesagt, die Anhäufung von Wasserstoff in einem festen Metall führt zu einer Verringerung der Duktilität, wodurch die Wahrscheinlichkeit eines Sprödbruchs erhöht wird.

Wasserstoff kann Versprödung verursachen, wenn er in einem Metall oder einer Legierung in atomarer Form und nicht als Molekül vorliegt. Gelöste Wasserstoffatome in Metallen neigen dazu, sich in Defekten der Kristallstruktur (u. a. Versetzungen und Korngrenzen) zu konzentrieren und eine Barriere für die Bewegung von Versetzungen zu bilden, wodurch das plastische Fließen des Materials effektiv behindert wird. Infolgedessen nimmt die Duktilität des Metalls ab und das Material wird spröde.

Ein Beispiel für ein Versagen aufgrund von Wasserstoffversprödung ist in der nachstehenden Abbildung dargestellt. Die linke Abbildung zeigt eine makroskopische Ansicht eines gebrochenen, verchromten Stahlbolzens und die rechte Abbildung eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Bruchfläche. Das facettierte Aussehen der Bruchfläche deutet auf einen intergranularen Bruch hin. Der Bolzen ist während des Verchromungsprozesses versprödet.



Bild-Link - <https://www.imetllc.com/wp-content/uploads/2016/09/BoltAndFractureSurface.jpg>

Abbildung 3. Bolzen und Bruchfläche

3.1.3. Faktoren für die Wasserstoffversprödung

Wasserstoff versprödet eine Vielzahl von Metallen, darunter Stahl, Aluminium (nur bei hohen Temperaturen) und Titan. Daher ist die Versprödung von Materialien, die in wasserstoffbezogenen Anwendungen eingesetzt werden, ein wichtiges praktisches Problem.

Hochfester Kohlenstoffstahl und niedrig legierte Stähle sind die für Wasserstoffversprödung am meisten anfälligen Legierungen. Stähle mit einer Zugfestigkeit von weniger als 1000 MPa

oder einer Härte von weniger als 30 HRC gelten im Allgemeinen nicht als wasserstoffversprödungsanfällig.

Es gibt drei Faktoren, die für ein Versagen aufgrund von Wasserstoffversprödung erforderlich sind:

- Ein empfindliches Material
- Exposition gegenüber einer Umgebung, die Wasserstoff enthält.
- Das Vorhandensein von Zugspannung aufgrund von Eigenspannung und/oder angewandter Spannung.

3.2. Prozesse, die zur Wasserstoffversprödung führen

Bei der Herstellung kann Wasserstoff durch Verfahren wie Phosphatieren, Beizen, Galvanisieren, Gießen, Karbonisieren, Oberflächenreinigung, elektrochemische Bearbeitung, Schweißen, Warmwalzen und Wärmebehandlungen in das Bauteil gelöst werden. Während der Nutzung kann Wasserstoff durch Nasskorrosion, durch falsche Anwendung von Schutzmaßnahmen wie kathodischem Schutz sowie durch chemische Reaktionen des Metalls mit Säuren oder anderen Chemikalien in das Metall gelöst werden.

Atomarer Wasserstoff kann über mehrere Mechanismen in das Metall gelangen:

- durch Auflösen während des Schweißens, während das Metall lokal schmilzt und Wasserstoff aus Wasser oder anderen Verunreinigungen löst.
- durch elektrochemische Prozesse wie Oberflächenbehandlung (z. B. Galvanisieren oder Säurebeizen) oder wässrige Korrosion, bei der molekularer Wasserstoff in Atome dissoziiert, die in das Metall diffundieren, oder durch Chemisorption, die sich aus Van-der-Waals-Kräften zwischen einer Metalloberfläche und Wasserstoffmolekülen ergibt und ebenfalls zur Dissoziation der Wasserstoffmoleküle in Atome führt.

In Gegenwart von Wasserstoff können beanspruchte Bauteile durch wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion versagen. Unter dieser Schadensart versteht man die Bildung von Rissen durch Zugspannung in Gegenwart einer korrosiven Wasserstoffatmosphäre.

3.3. Verhinderung von Wasserstoffversprödung

Die Wasserstoffversprödung kann durch verschiedene Methoden vermieden oder verhindert werden, die alle darauf abzielen, den Kontakt zwischen dem Metall und dem Wasserstoff zu minimieren:

- **Kontrolle des Spannungsniveaus (Restspannung oder Belastung) und der Härte.** Bei Anwendungen, bei denen es während des Betriebs eines Bauteils zu einer Wasserstoffabsorption kommt, sind die Verwendung von Stählen mit geringerer Festigkeit und die Verringerung der Rest- und Belastungsspannungen Möglichkeiten zur Vermeidung von Brüchen aufgrund von Wasserstoffversprödung.
- **Vermeiden der Wasserstoffquelle.** Es ist wichtig, die Wasserstoffquellen während der Herstellung oder des Betriebs zu kennen, um zu vermeiden, dass sich Wasserstoff im Material auflöst.
- **Einbrennen (wasserstoffarmes Glühen) zur Entfernung von Wasserstoff.** Die Wasserstoffversprödung von galvanisierten Bauteilen kann verhindert werden, indem sie innerhalb weniger Stunden nach dem Galvanisierungsprozess bei 190 bis 220 °C (375 bis 430 °F) gegläht werden. Beim Backen diffundiert der Wasserstoff aus dem Metall.
- **Die Auswahl der Materialien** ist eine weitere Möglichkeit, dieses Problem zu vermeiden. Bestimmte Metalle oder Legierungen sind sehr anfällig für dieses Problem, so dass die Wahl eines Materials, das nur minimal beeinträchtigt wird und gleichzeitig die gewünschten Eigenschaften beibehält, ebenfalls eine optimale Lösung darstellt.

3.4. Bewertung auf Wasserstoffversprödung

Bei den meisten Analysemethoden für Wasserstoffversprödung werden die Auswirkungen von internem Wasserstoff aus der Produktion und/oder externen Wasserstoffquellen wie dem kathodischen Schutz bewertet.

Es gibt Tests, die durchgeführt werden können, um festzustellen, ob die Verarbeitung zu Wasserstoffversprödung führt:

- ASTM-Normen. Es gibt zahlreiche ASTM-Normen zur Prüfung auf Wasserstoffversprödung, wie z. B. ASTM F519 "Standard Test Method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating Processes and Service Environments" oder ASTM F1940 "Standard Test Method for Process Control Verification to Prevent Hydrogen Embrittlement in Plated or Coated Fasteners".
- NACE TM0284-2003 (NACE International) Beständigkeit gegen wasserstoffinduzierte Rissbildung

- ISO 11114-4:2005 (ISO) Prüfverfahren zur Auswahl metallischer Werkstoffe, die gegen Wasserstoffversprödung beständig sind.

Aufgaben für die Diskussion →

- Suche nach anderen Methoden zur Verhinderung von Wasserstoffversprödung. Erläutern Sie, wo diese eingesetzt werden und diskutieren Sie deren Vor- und Nachteile.
- Untersuchen Sie andere Tests, die durchgeführt werden können, um festzustellen, ob die Verarbeitung zu Wasserstoffversprödung führt.

STÄNDIGE BEWERTUNG 1:

----- Ende von Block 1 -----

----- BLOCK 4 -----

4.1. Eigenschaften der Wasserstoffkompression

Wenn Wasserstoff in gasförmiger Form genutzt wird, muss er in der Regel auf einen hohen Druck verdichtet werden, der eine zufriedenstellende Energiedichte ermöglicht. Dazu muss dem Gas Arbeit zugeführt werden. Die Wasserstoffverdichtung wird durch mechanische oder nicht-mechanische Kompressoren erreicht. Mechanische Kompressoren sind die heute am weitesten verbreiteten Kompressoren und beruhen auf der direkten Umwandlung von mechanischer Energie in Gasenergie.

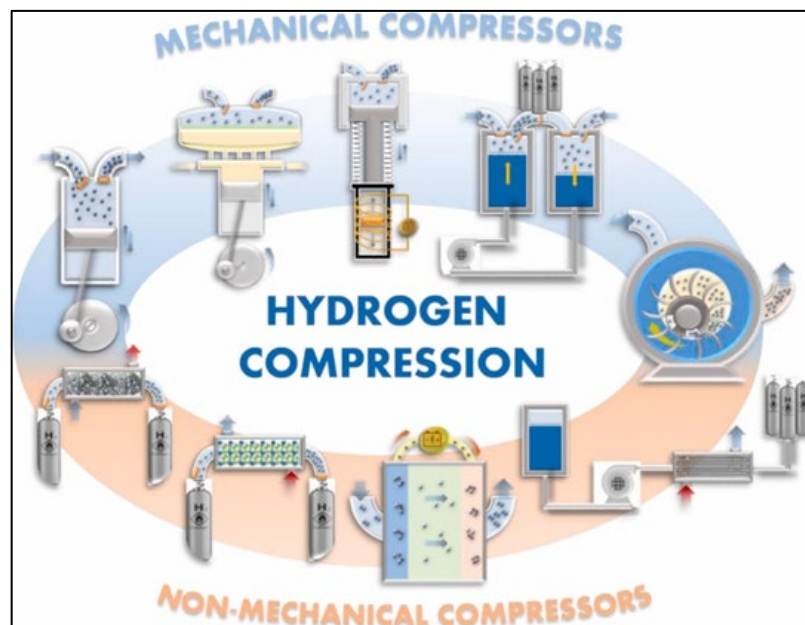


Bild-Link - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr1_lrg.jpg

Abbildung 4. Wasserstoffverdichtung durch mechanische und nichtmechanische Prozessoren

Es gibt verschiedene Arten von Wasserstoffkompressoren:

- Hubkolbenkompressor
- Kolbenkompressor mit ionischer Flüssigkeit
- Elektrochemischer Kompressor
- Metallhydrid-Wasserstoff-Kompressor
- Kolben-Metall-Membrankompressor
- Adsorptionsverdichter

wurden mehrere Verbesserungen erzielt, z. B. die Umstellung auf nichtmetallische Ring- und Ventilwerkstoffe, die Verwendung einer Wolframkarbidbeschichtung der Kolbenstange und die Einführung kontinuierlicher Überwachungssysteme zur Vorhersage möglicher Ausfälle. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Vor- und Nachteile von Kolbenkompressoren zusammengefasst.

Tabelle 1. Vor- und Nachteile der Hubkolbenkompressoren

Vorteile	Benachteiligungen
<ul style="list-style-type: none"> • Ausgereifte Technologie • Anpassungsfähigkeit an einen großen Bereich von Durchflussraten • Hohe Auslassdrücke 	<ul style="list-style-type: none"> • Verunreinigung durch Schmieröle (falls verwendet) • Versprödungserscheinungen • Mehrere bewegliche Teile • Komplexität der Fertigung • Eine wirksame Wartung ist schwierig. • Schwierigkeiten bei der Verwaltung der Wärmeübertragung. • Vorhandensein von Vibrationen und Lärm

4.1.2. Membrankompressoren

Die Funktionsweise eines Membrankompressors beruht auf der Hin- und Herbewegung eines Kolbens im Inneren des Zylinders. Das Gas ist vollständig vom Kolben isoliert, da seine Bewegung auf eine Hydraulikflüssigkeit übertragen wird, die wiederum die Bewegung auf eine dünne Metallmembran überträgt, die "Membran" genannt wird und den Wasserstoff vom hydraulischen Teil isoliert.

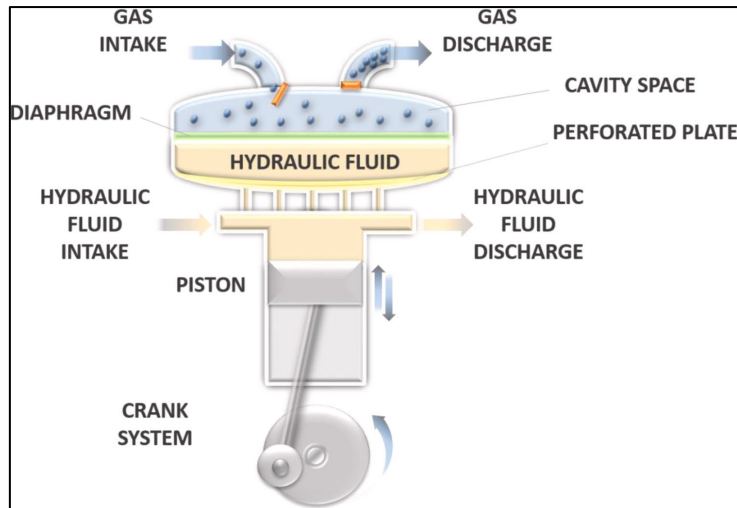


Bild-Link - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr3_lrg.jpg

Abbildung 6. Membrankompressor

Die Bewegung der Membrane in den Hohlraum, in dem das Gas eingeschlossen ist, verringert das verfügbare Volumen und erhöht so den Gasdruck.

➤ **Membrankompressoren - Vor- und Nachteile:**

Obwohl Membrankompressoren mehrere Vorteile aufweisen, bleibt eines der wichtigsten Ziele die Optimierung der Membrankonstruktion, um das Ausfallrisiko zu verringern. Die folgenden Tabellen 2 fassen die wichtigsten Vor- und Nachteile von Membrankompressoren zusammen.

Tabelle 2. Vor- und Nachteile der Membrankompressoren

Vorteile	Benachteiligungen
<ul style="list-style-type: none"> • Hoher Durchsatz • Geringer Stromverbrauch • Geringer Kühlungsbedarf • Ideal für den Umgang mit reinen Gasen oder Sprengstoffen. 	<ul style="list-style-type: none"> • Versagen der Membran • Komplexes Design

4.1.3. Linearkompressoren

Linearkompressoren werden vor allem in kryogenen Anwendungen eingesetzt, die von Stirling-Kühlern angetrieben werden und mit Wasserstoff und Heliumgas arbeiten, aber auch in der Haushaltskühlung.

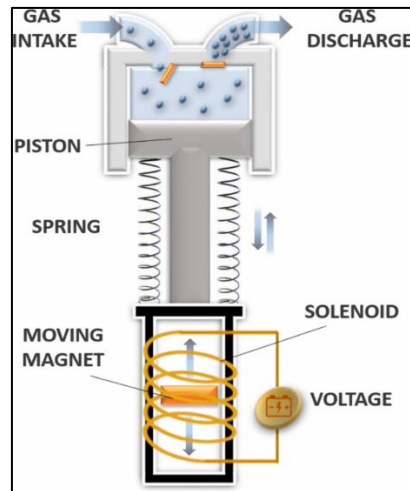


Bild-Link - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr2_lrg.jpg

Abbildung 7. Linearkompressor

Im Vergleich zu den früheren mechanischen Kompressoren ist der Kolben direkt mit einem Linearmotor verbunden, der mit einem Resonanzfedersystem gekoppelt ist, wodurch die Anzahl der beweglichen Einheiten reduziert wird, da keine Stangen-Kurbel-Einheit benötigt wird, was die Konstruktion einfacher und kostengünstiger macht. Die Linearmotoren, die üblicherweise für den Antrieb des Kolbens verwendet werden, sind magnetische Motoren, insbesondere solche mit Drehspule und mit beweglichem Magneten. Ein klarer Vorteil bei der Verwendung von Linearkompressoren ist, dass der Kolben und der Zylinder durch ein Gaslagersystem getrennt sind.

➤ **Linearkompressoren - Vor- und Nachteile:**

Heutzutage werden Linearkompressoren vor allem zur Kühlung von Elektronikgeräten eingesetzt, da sie in der Lage sind, niedrige Temperaturen in Chips und Miniaturgeräten aufrechtzuerhalten. Die Forschung untersucht jedoch ein neuartiges Konzept, um ihre Anwendbarkeit für Wasserstoffanwendungen in großem Maßstab zu verbessern, das darin besteht, einen Permanentmagnetkolben in einem hermetisch abgedichteten Kompressorzylinder durch elektromagnetische Wicklungen anzutreiben. In den folgenden Tabellen 3 sind die wichtigsten Vor- und Nachteile der Linearkompressoren zusammengefasst.

Tabelle 3. Vor- und Nachteile der Linearkompressoren

Vorteile	Benachteiligungen
<ul style="list-style-type: none"> • Kompaktheit • Hohe Zuverlässigkeit • Hohe Effizienz • Geringe Vibration und geringer Lärm • Lange Betriebsdauer • Wenige bewegliche Teile 	<ul style="list-style-type: none"> • Notwendigkeit der Kontrolle des Kolbenhubs. • Notwendigkeit, unter Resonanzbedingungen zu arbeiten. • Oszillierender Druck

4.1.4. Flüssigkolbenkompressoren

Flüssigkeitskompressoren sind besonders für Wasserstoffanwendungen geeignet. Es handelt sich um Verdrängergeräte, die Flüssigkeiten zur direkten Verdichtung eines Gases verwenden und ohne mechanische Gleitdichtungen arbeiten.

Genauer gesagt, bewegt sich eine Flüssigkeitssäule in einem Zylinder vor und zurück und komprimiert dabei das in den Zylinderkopf eingeleitete Gas. Die Flüssigkeitsbewegung wird von einer Pumpe angetrieben, die in den meisten Fällen mit zwei Zylindern verbunden ist, und auf einen Kompressionsschritt folgt kontinuierlich ein Expansionsschritt. Die interne Flüssigkeitssprühkühlung wird häufig in Kolbenkompressoren eingesetzt und kann sogar eine sinnvolle Alternative sein, um den Temperaturanstieg im Kompressionsraum weiter zu begrenzen.

Außerdem profitieren Flüssigkolbenkompressoren mehr als ihre Pendanten mit Hubkolben von dieser Kühlmethode, da der Rückstand des Sprays nach unten in die flüssige Phase fällt. Um eine effektive Steigerung der Verdichtungseffizienz zu erreichen, muss jedoch noch ein optimales Sprühprofil ermittelt werden.

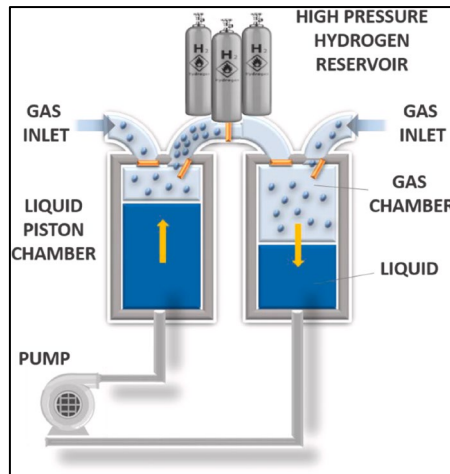


Bild-Link - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr7_lrg.jpg

Abbildung 8. Flüssigkolbenkompressor

4.1.5. Flüssigkeits-Rotationskompressoren

Flüssigkeitsrotationskompressoren werden insbesondere zur Verdichtung von Gasen mit hohem Flüssigkeitsanteil eingesetzt.

Diese Konstruktion besteht aus einem Laufrad, das exzentrisch in einem Statorrahmen angeordnet ist und aus einer Reihe von Schaufeln besteht, die sich radial von ihm erstrecken. Das Laufrad zwingt die Flüssigkeit zu einer oszillierenden Gesamtbewegung, die einen Ring bildet, der das Gas komprimiert, das durch eine in der Mitte des Rotors angebrachte Tür eingeleitet wird.

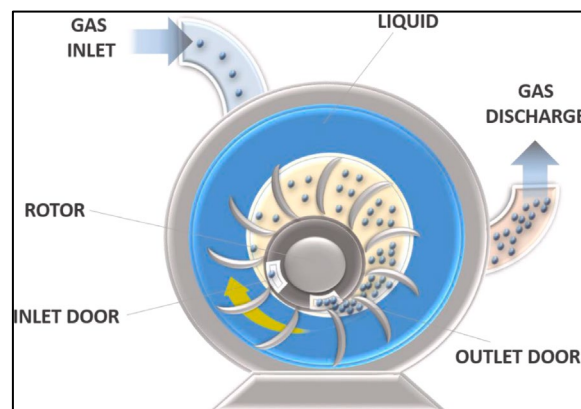


Bild-Link - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr8_lrg.jpg

Abbildung 9. Flüssigkeitsrotationskompressor

Diese Art von Kompressor eignet sich besonders für Anwendungen, bei denen ein Vakuum herrscht oder gesättigte Gase gefördert werden müssen. Wegen ihres geringen Gesamtwirkungsgrades von etwa 50 % sind sie jedoch nicht weit verbreitet.

4.1.6. Ionenflüssigkeitskompressoren

Das Grundprinzip besteht darin, den herkömmlichen Metallkolben durch eine ionische Flüssigkeit zu ersetzen. Kompressoren mit ionischen Flüssigkeiten wurden speziell entwickelt, um die Verdichtungseffizienz bei der Verwendung von Wasserstoff zu erhöhen. Ionische Flüssigkeiten sind Salze mit niedrigem Schmelzpunkt und befinden sich daher bei Raumtemperatur im geschmolzenen Zustand. Sie weisen eine gute thermische und chemische Stabilität, eine hohe ionische Leitfähigkeit, Brandhemmung, mäßige Viskosität, hohe Polarität und vernachlässigbare Flüchtigkeit auf und haben keine negativen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit, während sie gleichzeitig eine geringe Kompressibilität und hervorragende Schmiereigenschaften bieten, insbesondere für Hochdruckeranwendungen.

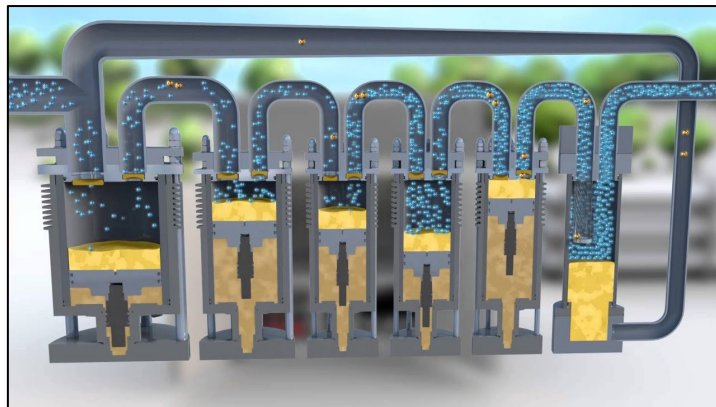


Bild-Link - <https://i.ytimg.com/vi/usaQrCDORFY/maxresdefault.jpg>

Abbildung 10. Kompressor für ionische Flüssigkeiten

Bei Kompressionsanwendungen können ionische Flüssigkeiten durch den Ersatz des festen Kolbens in einer Verdrängervorrichtung sowie in Rotationskonfigurationen sehr gute Leistungen erzielen. Die Wasserstofflöslichkeit in vielen ionischen Flüssigkeiten ist vernachlässigbar gering, so dass sehr hohe volumetrische Wirkungsgrade und hohe Verdichtungsverhältnisse erreicht werden können. Ionische Flüssigkeitskompressoren, die in Wasserstofftankstellen eingesetzt werden, haben sich als leistungsstarke Lösung für die Verbesserung der Wasserstoff-Wertschöpfungskette erwiesen.

➤ **Ionische Flüssigkeitskompressoren - Vor- und Nachteile:**

Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten für die Wasserstoffverdichtung gewährleistet außerdem einen geringen Energieverbrauch, eine lange Lebensdauer, niedrige Materialkosten und eine geringe Geräuschemission. Dennoch bleibt das Korrosionsrisiko hoch, was zu einer Verringerung der Gesamteffizienz führt, da die Festigkeit der verwendeten Materialien sinkt und die Möglichkeit einer Verunreinigung durch Korrosionsprodukte steigt. In Tabelle 4 sind die wichtigsten Vor- und Nachteile der Membrankompressoren zusammengefasst.

Tabelle 4. Vor- und Nachteile der Kompressoren mit ionischer Flüssigkeit

Vorteile	Benachteiligungen
<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Effizienz • Hohe Kompressionsfaktoren • Niedriger Energieverbrauch • Geringerer Verschleiß und lange Lebensdauer. • Niedrige Materialkosten • Niedrige Geräuschemission • Ziemlich isothermische Kompression • Keine Gasverunreinigung • Sehr geringe Anzahl von beweglichen Teilen 	<ul style="list-style-type: none"> • Auslaufende Flüssigkeiten • Kavitationserscheinungen • Korrosion

4.2. Komprimierungsarbeit

Wenn Wasserstoff in gasförmiger Form verwendet wird, muss er in der Regel auf einen hohen Druck verdichtet werden, ein Prozess, der erhebliche Energiemengen erfordert, um genügend Gas zu komprimieren. Die tatsächliche Verdichtungsarbeit, die ein mechanischer Wasserstoffkompressor leistet, beträgt fast ein Drittel der Energiemenge, die in dem entstandenen komprimierten Gas gespeichert ist. Die genaue Berechnung der Verdichtungsarbeit von Wasserstoff erfordert jedoch die Kenntnis einer geeigneten Zustandsgleichung und einer Brennwertgleichung, Informationen, die nicht allgemein verfügbar sind.

Um die Berechnungen zu vereinfachen, betrachten viele Forscher die Verdichtung von Wasserstoff als einen isentropen (adiabatischen) Prozess, d. h. sie nehmen an, dass während der Verdichtung kein Wärmeaustausch zwischen dem Kompressor und der Umgebung stattfindet und der Prozess reversibel (ideal) ist.

Die Arbeit, die erforderlich ist, um den Druck eines Gases, P , zu erhöhen, beträgt: $W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$ wobei V das Volumen des Gases ist.

Ausgehend von der Annahme, dass sich Wasserstoff wie ein ideales Gas verhält, ist die Arbeit der isentropen (adiabatischen) Kompression für 1 Mol Wasserstoff (oder 2,02 g) vom Druck

P_1 zum Druck P_2 ($P_1 < P_2$) gegeben durch: $W_{ideal} = \frac{\gamma}{\gamma-1} RT_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$ wobei T_1 die

Temperatur des Wasserstoffs bei P_1 ist und γ das spezifische Wärmeverhältnis des Gases ist, das den Wert 1,4 hat, und R die universelle Gaskonstante ist.

Da die adiabatische Verdichtung von Wasserstoff kein reversibler Prozess ist, wird die Abweichung vom idealen Verhalten durch die Einführung eines isentropen Verdichterwirkungsgrads berücksichtigt, wobei η der isentrope Wirkungsgrad des Prozesses ist, der in der Regel in der Größenordnung von 75-85 % liegt.

4.3. Kryogenische Kompression

Die Kryokompression kombiniert Wasserstoffverflüssigung und -kompression mit den Vorteilen und Herausforderungen beider Speichermethoden. Sie beruht auf dem Erreichen hoher Drücke bei sehr niedrigen Temperaturen. Anstatt Wasserstoff im gasförmigen Zustand zu komprimieren, wird flüssiger Wasserstoff unter Druck gesetzt und in Kryokompressionssystemen gespeichert, die aus einem Druckbehälter bestehen, der in einen isolierten Mantel integriert ist, um die Wärmeübertragung zwischen dem kalten Wasserstoff und der Umgebung erheblich zu reduzieren.

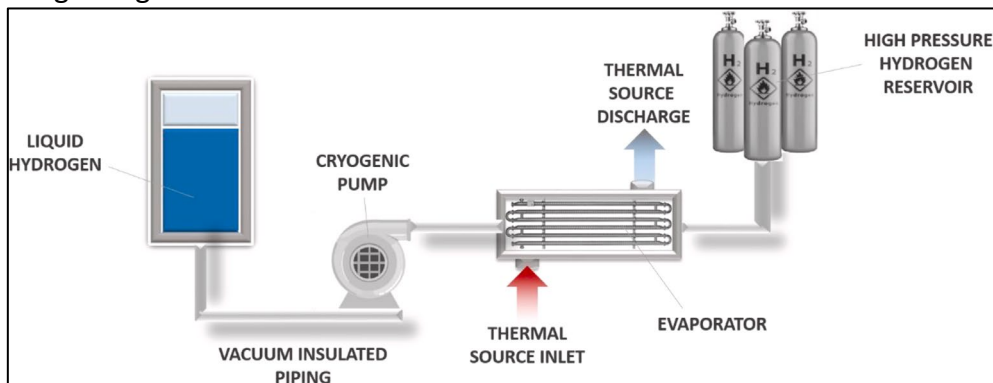


Bild-Link - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr2_lrg.jpg

Abbildung 11. Kryogenische Kompression

Die Konstruktion solcher Wasserstoffkompressionssysteme ist sehr anspruchsvoll und besteht aus mehreren nacheinander angeordneten modularen Elementen - einem Tank, der flüssigen Wasserstoff bei niedrigem Druck speichert, einer Kryopumpe und kryokomprimierten Behältern. Der flüssige Wasserstoff wird über vakuumisolierte Rohrleitungen in eine Kryopumpe eingespeist, die den flüssigen Wasserstoff auf den gewünschten Druckwert bringt. Der Kryopumpe können Verdampfer nachgeschaltet werden, um gasförmigen Wasserstoff unter hohem Druck zu erhalten.

➤ Kryogene Kompression - Pro und Kontra:

Trotz der vorgenannten Vorteile der Kryokompression von Wasserstoff gegenüber der herkömmlichen Verdichtung sind die für die Verflüssigung von Wasserstoff erforderlichen

Energiekosten bekanntlich ein eindeutiger Nachteil, da nur 30 % der chemischen Energie gespeichert werden, basierend auf dem unteren Heizwert von Wasserstoff (LHV). In Tabelle 5 sind die wichtigsten Vor- und Nachteile der Linearkompressoren zusammengefasst.

Tabelle 5. Vor- und Nachteile der kryogenen Kompression

Vorteile	Benachteiligungen
<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Wasserstoffdichte • Hoher volumetrischer Wirkungsgrad • Hohe gravimetrische und volumetrische Kapazitäten 	<ul style="list-style-type: none"> • Niedrige Temperaturen • Schwierige Handhabung der Wärmedämmung. • Energiekosten für die Verflüssigung • Probleme mit der Vakuumstabilität

4.4. Metallhydrid-Kompressoren

Metallhydridkompressoren gewährleisten eine effiziente Wasserstoffverdichtung ohne bewegliche Teile wie feste oder flüssige Kolben oder Membranen. Sie werden gemeinhin auch als "thermisch angetriebene" Kompressoren bezeichnet, da sie die Eigenschaften von hydridbildenden Metallen, Legierungen oder intermetallischen Verbindungen nutzen, um Wasserstoff einfach durch Wärme- und Stoffübertragung im Reaktionssystem zu absorbieren und zu desorbieren.

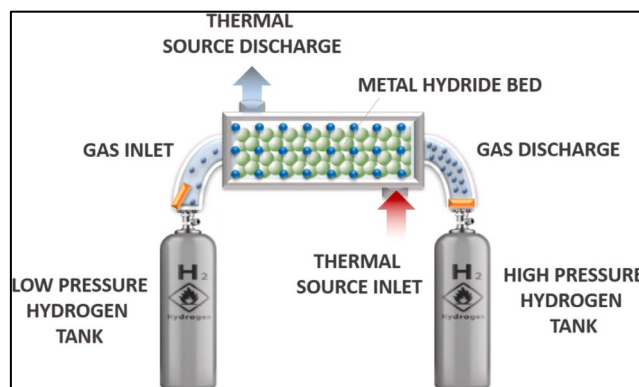


Bild-Link - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr10_lrg.jpg

Abbildung 12. Metallhydrid-Kompressor

Ein Metallhydrid ist eine binäre Kombination aus Wasserstoff und einem Metall (elementares Metall, Legierung oder intermetallische Verbindung), wobei letzteres reversibel mit Wasserstoff reagiert. Wasserstoff wird zunächst im Metallhydrid bei niedrigem Versorgungsdruck und niedriger Temperatur gespeichert; der Wasserstoff verbleibt im Hydrid, bis er durch einen Temperaturanstieg oder Druckabfall freigesetzt wird; dann verlässt der gespeicherte Wasserstoff das Hydrid. Wenn der Temperaturanstieg ausreicht und das endgültige Speichervolumen kleiner ist als das Versorgungsvolumen, verlässt der Wasserstoff

das Metallhydrid mit einem Druck, der etwa das 3-10fache des ursprünglichen Versorgungsdrucks beträgt.

➤ **Metallhydrid-Kompressoren - Vor- und Nachteile:**

Der eigentliche Vorteil von Metallhydrid-Kompressoren besteht darin, dass das System mit industrieller Abwärme anstelle von Strom oder einer erneuerbaren Energiequelle, insbesondere Solarenergie, betrieben werden kann. Der Wirkungsgrad eines Wasserstoff-Metallhydrid-Kompressors liegt im Allgemeinen unter 25 % bei 423 K und hängt streng von der Kompressionsrate und der dem System zugeführten Wärmemenge ab; er kann als das Verhältnis von Kompressionsarbeit zu Wärmezufuhr definiert werden. In Tabelle 6 sind die wichtigsten Vor- und Nachteile der Metallhydridkompressoren zusammengefasst.

Tabelle 6. Vor- und Nachteile des Metallhydridkompressors

Vorteile	Benachteiligungen
<ul style="list-style-type: none"> • Thermisch angetriebene Kompression • Abwesenheit von beweglichen Teilen • Kompakte Bauweise • Sicherheit • Abwesenheit von Lärm • Hochreiner Wasserstoff 	<ul style="list-style-type: none"> • Begrenzte Wärmeübertragung • Notwendigkeit der Verwendung geeigneter Legierungen • Geringe Effizienz • Gewicht • Kosten für Behälter/Kompressionselemente

4.5. Elektrochemische Wasserstoffkompressoren

Ein elektrochemischer Wasserstoffkompressor, auch bekannt als "elektrochemische Wasserstoffpumpe", ist ein innovatives Gerät, das zur Komprimierung von Wasserstoff mit hohen Rückgewinnungsraten von bis zu 95 % und in Anwendungen eingesetzt werden kann, die geringe Gasmengen bei sehr hohem Druck erfordern. Er basiert auf denselben Grundprinzipien wie eine Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (PEMFC).

Unter niedrigem Druck stehender Wasserstoff wird in die Anode einer elektrochemischen Zelle eingespeist, wo er sich nach der folgenden Reaktion in Protonen und Elektronen aufspaltet: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$. Die Protonen fließen elektrochemisch durch einen festen Polymerelektrolyten, während die Elektronen einem externen Weg folgen, der durch das dem System zugeführte Potentialgefälle gesteuert wird. Sobald die Protonen und Elektronen die Kathode erreichen, rekombinieren sie und bilden erneut Wasserstoffmoleküle, was zu einem erhöhten Druck führt: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$.

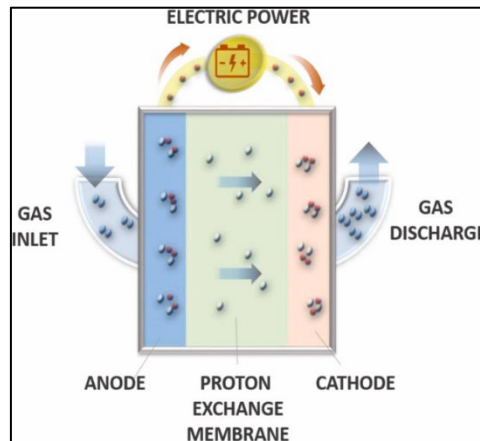


Bild-Link - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr12_lrg.jpg

Abbildung 13. Elektrochemischer Wasserstoffkompressor

Die derzeit in elektrochemischen Wasserstoffkompressoren verwendeten Membranen basieren auf Perfluorkohlenstoffsulfonatpolymeren, z. B. Nafion® 117. Um eine optimale Kompressionsleistung zu gewährleisten, ist ein guter Hydratationsgrad der Membran erforderlich, da ihre Protonenleitfähigkeit verbessert wird, wenn die Membran mit Wasser gesättigt ist. Ein geeignetes Design einer elektrochemischen Zelle ermöglicht eine lange Lebensdauer bei der Speicherung von Wasserstoff unter hohem Druck, typischerweise zwischen 20 und 35 MPa.

➤ **Elektrochemische Wasserstoffkompressoren - Pro und Kontra:**

Elektrochemische Wasserstoffkompressoren weisen einen hohen Wirkungsgrad auf, wenn der Auslassdruck moderat ist. Da elektrochemische Kompressoren auch bei niedrigerem Druck weniger Energie verbrauchen, können sie am Ausgang eines Elektrolyseurs zur Erzeugung von Wasserstoff bei sehr hohem Druck eingesetzt werden, was die Effizienz des gesamten Systems erhöht. In Tabelle 7 sind die wichtigsten Vor- und Nachteile der Metallhydrid-Kompressoren zusammengefasst.

Tabelle 7. Vor- und Nachteile des elektrochemischen Wasserstoffkompressors

Vorteile	Benachteiligungen
----------	-------------------

<ul style="list-style-type: none"> • Kostengünstiger Betrieb • Herstellung von hochreinem Wasserstoff • Keine beweglichen Teile • Sehr hohe Verdichtungseffizienz • Verwendung als Wasserstoffreiniger 	<ul style="list-style-type: none"> • Schwierigkeit bei der Herstellung der Zellenbaugruppe. • Schwierigkeit, eine perfekte Versiegelung zu erreichen. • Hohe Zellbeständigkeit • Rückdiffusion von Wasserstoff
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

4.6. Adsorptionskompressoren

Die Adsorptionsverdichtung ist eine neue, aufkommende Technologie zur Wasserstoffverdichtung, die auf Adsorption beruht und durch Änderungen der Systemtemperatur ohne mechanisch bewegte Einheiten erfolgt. Ein Wasserstoff-Adsorptionskompressor kann als thermodynamischer Motor beschrieben werden, bei dem die Verdichtung durch Wärmeübertragungen zwischen dem Verdichtungsreservoir und der Systemumgebung gesteuert wird. Wasserstoff wird unter niedrigem Druck in einen geschlossenen Behälter eingespeist, der mit einem Feststoffbett gefüllt ist, das aus einem porösen Material mit einer großen Oberfläche und somit einem hohen Adsorptionspotenzial besteht. Bei bestimmten Temperatur- und Druckbedingungen findet die Adsorption ausschließlich an der Oberfläche des porösen Materials statt. Nach der Adsorption wird dem System Wärme zugeführt, was zu einer Temperaturerhöhung führt, die eine Wasserstoffdesorption bewirkt.

Als unmittelbare Folge nimmt die Dichte der Wasserstoff-Bulkphase zu, und man erhält Wasserstoff unter hohem Druck. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Wasserstoff in einem begrenzten Tankvolumen von der adsorbierten Phase, die dichter ist, in die Gasphase übergeht, wenn die Temperatur steigt. Das potenziell erreichbare Druckniveau hängt daher streng von der Endtemperatur, dem für die Gasphase im Tank verfügbaren Volumen und der Masse des Adsorptionsmittels ab.

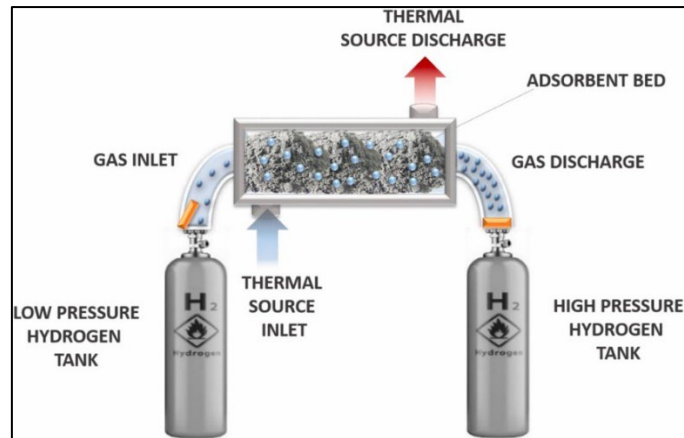


Bild-Link - https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S1364032118307822-gr13_lrg.jpg

Abbildung 14. Adsorptionsverdichter

➤ **Adsorptionskompressoren - Pro und Kontra:**

Wichtige Voraussetzungen für einen gut funktionierenden Adsorptionsprozess sind eine große Oberfläche und eine ausgeprägte Porosität des Adsorptionsmittels, da die netto adsorbierte Wasserstoffmenge von der gesamten Bettfläche abhängt. Wasserstoffadsorptionskompressoren werden durch mehrere thermische Effekte beeinflusst. Während der Adsorption wird Wärme erzeugt, während zur Freisetzung von Wasserstoff durch Desorption Wärme benötigt wird. In Tabelle 8 sind die wichtigsten Vor- und Nachteile der Adsorptionskompressoren zusammengefasst.

Tabelle 8. Vor- und Nachteile des Adsorptionskompressors

Vorteile	Benachteiligungen
<ul style="list-style-type: none"> • Thermisch angetriebene Kompression • Keine beweglichen Teile, keine Vibrationen, kein Lärm • Versiegelung nicht erforderlich • Niedrige Kosten des Adsorptionsmittels 	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Wärmeleitfähigkeit von Adsorbentien • Schwierigkeiten beim Wärmemanagement • Betrieb bei niedrigen Temperaturen

Aufgaben für die Diskussion →

- Suche nach Möglichkeiten zur Überwindung der Nachteile der einzelnen Arten von Wasserstoffkompressoren. Diskutieren Sie diese Verbesserungen.
- Versuchen Sie herauszufinden, welche Wasserstoffkompressoren am häufigsten verwendet werden. Diskutieren Sie die Gründe dafür.
- Untersuchen Sie die Wasserstoffkompressoren, die in Tankstellen in Europa eingesetzt werden, und geben Sie deren Typen an.

KONTINUIERLICHE BEWERTUNG 2

----- Ende von Block 4 -----

----- BLOCK 5 -----

5.1. Flüssigwasserstoff

Flüssiger Wasserstoff (LH₂ oder LH₂) ist der flüssige Zustand des Elements Wasserstoff. Wie bei jedem Gas benötigt die Lagerung von Wasserstoff in flüssigem Zustand weniger Platz als die Lagerung in gasförmigem Zustand bei normaler Temperatur und normalem Druck. Um als Flüssigkeit zu existieren, muss H₂ unter seinen kritischen Punkt von 33 K abgekühlt werden. Um jedoch bei Atmosphärendruck in einem vollständig flüssigen Zustand zu sein, muss H₂ auf 20,28 K (-252,87 °C; -423,17 °F) abgekühlt werden. Um solche niedrigen Temperaturen zu erreichen, gibt es viele verschiedene Wege, die besprochen werden können. Flüssiger Wasserstoff wird in der Regel als konzentrierte Form der Wasserstoffspeicherung verwendet. Sobald er verflüssigt ist, kann er in druckbeaufschlagten und wärmeisolierten Behältern als Flüssigkeit aufbewahrt werden.



Bild-Link - https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_hydrogen#/media/File:Liquid_Hydrogen_pour.jpg

Abbildung 15. Einfüllen von flüssigem Wasserstoff in einen Behälter in einer geschlossenen Umgebung



Bild-Link - https://h2stationmaps.com/sites/default/files/Linde-liquide-hydrogen-tank_edit.jpg

Abbildung 16. Flüssigwasserstoff-Speichertank



Bild-Link - https://ehs.princeton.edu/sites/g/files/toruqf5671/files/media_files/wysiwyg/liquid%20nitrogen%20cylinder.jpg

Abbildung 17. Flüssigwasserstoff-Zylinder

5.2. Kühlung für die Verflüssigung

Kryogene (eiskalte) Verflüssiger basieren auf dem thermodynamischen Konzept, dass der Kühleffekt durch adiabatische Expansion eines Fluids aus einem geeigneten Ausgangszustand erzielt wird. Die adiabatische Expansion kann entweder mit oder ohne mechanischen Energieentzug aus der zu expandierenden Flüssigkeit durchgeführt werden. Die Expansion ohne Energieentzug, die ein isenthalpischer Prozess ist, wird durch ein Drosselventil realisiert, während die Expansion mit Energieentzug, die idealerweise ein isentroper Prozess ist, durch eine Expansionsmaschine realisiert wird. Da Verflüssiger auf der Expansion eines Fluids beruhen, benötigen sie einen Kompressionsprozess, um den Zyklus aus der Sicht des Drucks zu schließen. Diese Verdichtung erfolgt bei Umgebungstemperatur und in der Regel mit Zwischenkühlung. Außerdem benötigen Verflüssiger Wärmetauscher, um den Kreislauf aus der Sicht der Temperatur zu schließen.

Im Allgemeinen führt die Drosselung eines jeden Fluids zu einer spürbaren Temperaturänderung, entweder positiv oder negativ. Der theoretische Hintergrund der Verflüssigung wird nun kurz erläutert, während die Merkmale der erforderlichen Ausrüstung (Kompressoren, Expander und Wärmetauscher) in Block 2 behandelt werden.

5.3. Der Joule-Thomson-Effekt (J-T)

In der Thermodynamik beschreibt der Joule-Thomson-Effekt (auch Joule-Kelvin-Effekt oder Kelvin-Joule-Effekt genannt) die Temperaturänderung eines realen Gases oder einer Flüssigkeit, wenn diese durch ein Ventil oder einen porösen Stopfen gepresst wird, während sie isoliert bleibt, so dass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Dieses Verfahren wird als Drosselungsprozess oder Joule-Thomson-Prozess bezeichnet.

1852 führte Joule in Zusammenarbeit mit William Thomson (dem späteren Lord Kelvin) ein Experiment durch, bei dem sie Gas mit gleichmäßiger Geschwindigkeit durch ein Bleirohr pumpten, das zu einer Konstruktion verengt war. Auf der stromaufwärts gelegenen Seite der Verengung stand das Gas unter einem höheren Druck als auf der stromabwärts gelegenen Seite der Verengung. Auch die Temperatur des Gases wurde auf beiden Seiten der Konstruktion sorgfältig überwacht. Sie beobachteten, dass sich das Gas abkühlte, während es sich von einem Hochdruckbereich zu einem Bereich mit niedrigerem Druck ausdehnte. Diese experimentelle Arbeit war äußerst wichtig und führte zu einem gemeinsamen Design moderner Kühlschränke.

Es ist auch festzustellen, dass nicht alle Gase bei der Ausdehnung eine abkühlende Wirkung haben. Einige Gase, wie Wasserstoff und Helium, erwärmen sich bei der Ausdehnung unter Bedingungen nahe der Raumtemperatur und des Drucks. Die Richtung der Temperaturänderung kann durch Messung des Joule-Thomson-Koeffizienten bestimmt werden, μ_{JT} . Dieser Koeffizient hat die folgende Definition:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

T: Temperatur K, p: Druck Pa, und H: Enthalpie J/K

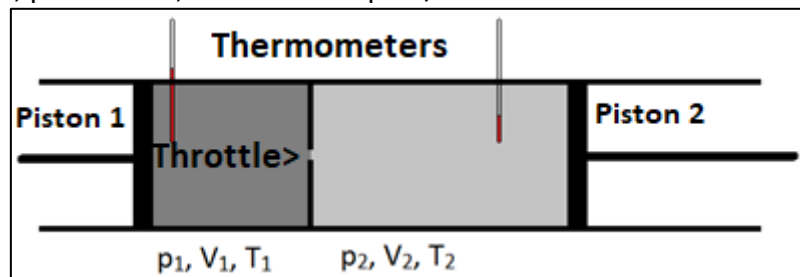


Bild-Link - <https://chem.libretexts.org/@api/deki/files/113330/pic1.png?revision=1>

Abbildung 18. Joule-Thomson-Verfahren

Stromaufwärts von der Drosselklappe im Hochdruckbereich kann der Gasstrom mit der Arbeit gleichgesetzt werden, die der gedachte Kolben links gegen den Widerstand der Drosselklappe am Gas verrichtet. Die von Kolben 1 geleistete Kraft-Weg-Arbeit entspricht dem Druck-Volumen-Produkt $p_1 V_{11}$ des Gases.

Stromabwärts der Drosselklappe im Niederdruckbereich kann der Gasstrom mit der Arbeit gleichgesetzt werden, die das Gas gegen den Widerstand des konzeptionellen Kolbens rechts verrichtet, der unter niedrigerem Druck steht (atmosphärischer Druck im ursprünglichen Joule-Thomson-Experiment). Die von Kolben 2 geleistete Kraft-Weg-Arbeit entspricht dem Druck-Volumen-Produkt $p_2 V_{22}$ des Gases.

Die an der gegebenen Gasmasse geleistete Nettoarbeit W beträgt daher $W = p_1 V_1 - p_2 V_2$

Wendet man den ersten Hauptsatz der Thermodynamik auf diesen Übergang an, bei dem das Gas keine Wärme gewinnt oder verliert ($Q=0$): $\Delta U = Q + W \rightarrow U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \rightarrow U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$.

$U+pV$ ist eine thermodynamische Zustandsfunktion, genannt Enthalpie (H). $\rightarrow \rightarrow H_2 = H_1$ (Konstante Enthalpie). Das Joule-Thomson-Experiment beinhaltet daher eine Expansion mit konstanter Enthalpie oder isenthalpisch.

Man beachte, dass die Abkühlung, die beobachtet wird, wenn ein Gas unter (reversiblen) adiabatischen Bedingungen externe Arbeit verrichtet, eine Expansion mit konstanter Entropie oder Isentropie ist. In den ersten Experimenten, die Joule und Thomson mit ihrer Apparatur durchführten, variierten sie den Druck und die Temperatur in der Zuleitung, während der Druck in der Ableitung immer atmosphärisch war, da das Ende des Rohrs zur Luft hin offen war. Später stellte man fest, dass man brauchbarere Ergebnisse erhält, wenn man den Druck und die Temperatur auf der Anströmseite konstant hält und den Druck auf der Abströmseite bei mehreren abnehmenden Werten hält, bei denen jeweils die Temperatur auf der Abströmseite gemessen wird.

5.3.1. Der Joule-Thomson-Koeffizient (J-T)

Beim Joule-Thomson (J-T)-Experiment werden der Druck und die Temperatur auf der Anströmseite konstant gehalten, während der Druck auf der Abströmseite bei mehreren abnehmenden Werten gehalten wird, bei denen jeweils die Temperatur auf der Abströmseite gemessen wird. Die Daten werden dann in einem Temperatur-Druck-Diagramm aufgezeichnet. Jeder Punkt auf dem Diagramm stellt einen Zustand dar, bei dem die Enthalpie gleich der anfänglichen (stromaufwärts gelegenen) Enthalpie ist. Verbindet man die Punkte, erhält man eine Linie mit konstanter Enthalpie oder eine isenthalpische Kurve. Die Steigung an jedem Punkt der Isenthalpiekurve wird als Joule-Thomson-Koeffizient bezeichnet, μ_{JT} .

Der Maximalpunkt der Kurve, an dem der Koeffizient Null ist, wird als Inversionspunkt für die betreffende isenthalpische Kurve bezeichnet. Verbindet man die Inversionspunkte auf jeder isenthalpischen Kurve, erhält man eine **Inversionskurve**. In dem Bereich innerhalb der Inversionskurve, in dem μ_{JT} positiv ist, kommt es zu einer Abkühlung. In dem Bereich außerhalb der Inversionskurve, in dem μ_{JT} negativ ist, findet eine Erwärmung statt. Der obere Schnittpunkt der Inversionskurve mit der drucklosen Linie gibt die maximale Inversionstemperatur für das jeweilige Gas an. Oberhalb dieser Temperatur kann der Joule-Thomson-Effekt bei keinem Druck eine Abkühlung bewirken.

Dieser Joule-Thomson-Koeffizient, μ_{JT} hat die Definition:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

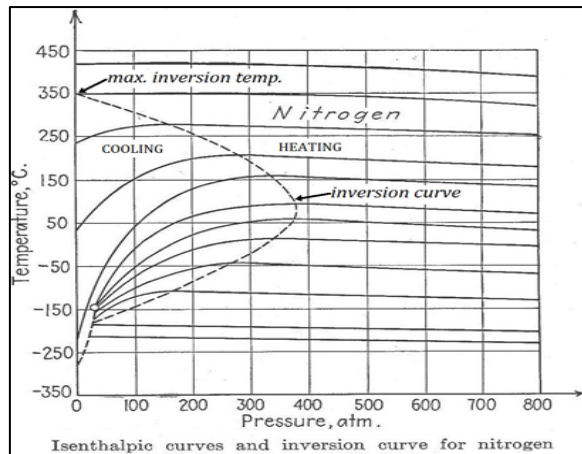


Bild-Link - <https://carnotcycle.files.wordpress.com/2014/04/jtgraph021.jpg>

Abbildung 19. Isenthalpische Kurven und Inversionskurven für Stickstoff

Dieser Joule-Thomson-Koeffizient hat die folgende Definition: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$. Da der Anfangsdruck beim Joule-Thomson-Experiment immer größer ist als der Enddruck, ist der Koeffizient ∂p immer negativ. Daher bedeutet eine positive Steigung ($\mu_{JT} > 0$) auf der isenthalpischen Kurve bedeutet also, dass ∂T ebenfalls negativ ist, d. h., dass eine Abkühlung eintritt. Umgekehrt bedeutet eine negative Steigung ($\mu_{JT} < 0$) auf der isenthalpischen Kurve bedeutet, dass ∂T positiv ist, d. h., dass eine Erwärmung stattfindet.

Der obere Schnittpunkt der Inversionskurve mit der drucklosen Linie gibt die maximale Inversionstemperatur für das betreffende Gas an. Oberhalb dieser Temperatur kann der Joule-Thomson-Effekt bei keinem Druck eine Abkühlung bewirken. Für Wasserstoff liegt die maximale Inversionstemperatur bei 195,37 K. Das heißt, Wasserstoff kühlt bei der Expansion nur ab, wenn er bereits kalt ist. Um als Flüssigkeit zu existieren, muss Wasserstoff unter seine kritische Temperatur von 33 K abgekühlt werden. Um bei Atmosphärendruck in einem vollständig flüssigen Zustand zu sein, muss Wasserstoff auf 20,28 K abgekühlt werden.

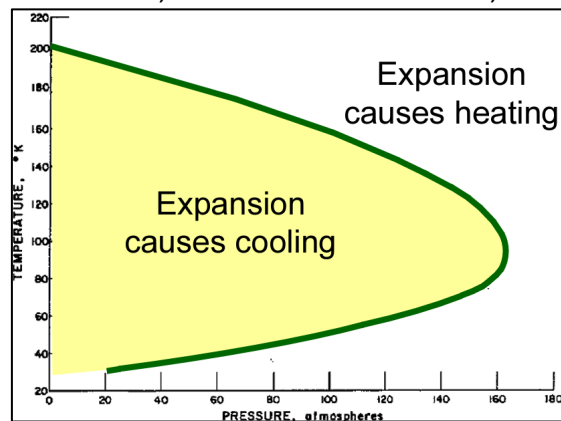


Abbildung 20. Die J-T-Inversionskurve für Wasserstoff

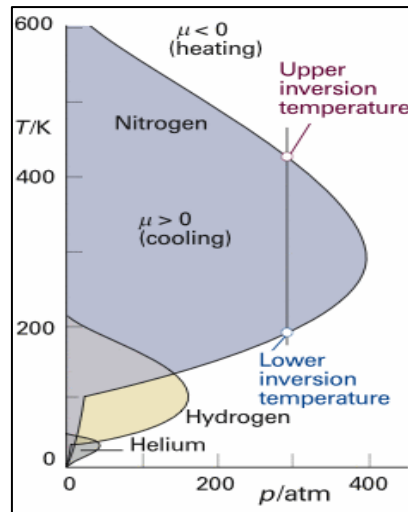


Bild-Link - http://faculty.chem.queensu.ca/people/faculty/mombourquette/Chem221/3_FirstLaw/2_32_big.gif

Abbildung 21. Inversionstemperaturen

Tabelle 9. Maximale Inversionstemperatur einiger Gase

Gas	Maximale Inversionstemperatur (K)
Stickstoff	620.93
Luft	603.15
Wasserstoff	195.37
Helium	23.15

Es ist schwierig, sich physikalisch vorzustellen, was der Joule-Thomson-Koeffizient bedeutet, μ_{JT} darstellt. Außerdem wird bei modernen Bestimmungen von μ_{JT} nicht nach der ursprünglichen Methode von Joule und Thomson, sondern messen eine andere, eng verwandte Größe. Daher ist es nützlich, Beziehungen zwischen μ_{JT} und anderen, einfacher zu messenden Eigenschaften abzuleiten.

Der erste Schritt zur Erlangung dieser Ergebnisse besteht darin, festzustellen, dass der Joule-Thomson-Koeffizient die drei Variablen T, p und H umfasst. Ein nützlich Ergebnis ergibt sich unmittelbar aus der Anwendung der Kettenregel, die in Bezug auf diese drei Variablen wie folgt geschrieben werden kann $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -1$.

Jede der drei partiellen Ableitungen in diesem Ausdruck hat eine bestimmte Bedeutung:

$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \mu_{JT}$ ist der Joule-Thomson-Koeffizient.

$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$ ist die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck.

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \mu_T$ ist der isothermische Joule-Thomson-Koeffizient, der einfacher zu messen ist als μ_{JT} .

$\mu_{JT} = -\frac{\mu_T}{C_p}$ aus der Maxwell'schen Beziehung $\mu_T = -TV\alpha + V$ wobei α der kubische Wärmeausdehnungskoeffizient ist.

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1)$$

Dies liefert einen Ausdruck für den Joule-Thomson-Koeffizienten in Form der allgemein verfügbaren Eigenschaften Wärmekapazität, molares Volumen und Wärmeausdehnungskoeffizient.

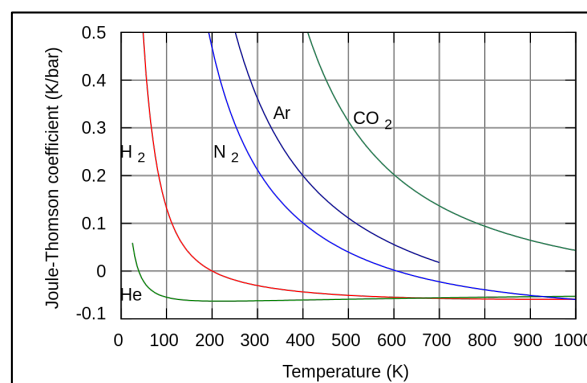


Bild-Link - https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8f/Joule-Thomson_curves_2.svg/400px-Joule-Thomson_curves_2.svg.png

Abbildung 22. Joule-Thomson-Kurven

5.4. Wasserstoffkühlung für die Verflüssigung

Bei Wasserstoff liegt die maximale Inversionstemperatur bei 195,37 K. Das heißt, Wasserstoff kühlt bei der Expansion nur ab, wenn er bereits kalt ist. Daher muss Wasserstoff unter die maximale J-T-Inversionstemperatur (204,15 K, -69°C) vorgekühlt werden, und zwar bei einem Druck, der einem Punkt auf der Inversionskurve entspricht. Die Expansion von diesem Druck auf Umgebungsdruck führt zu einer maximalen Abnahme der Wasserstofftemperatur, die jedoch nicht ausreicht, um den Wasserstoff zu verflüssigen.

Das durch die Drosselung abgekühlte Gas wird jedoch zur Kühlung des einströmenden Gases verwendet, wodurch die Gastemperatur noch weiter gesenkt wird. Nach aufeinanderfolgenden Kühlzyklen ist die Temperatur des Gases so weit abgesenkt, dass sich nach der Drosselung eine Flüssigkeit bildet. Die Vorkühlung erfolgt in der Regel mit kaltem oder flüssigem Stickstoff. In einem nächsten Schritt wird der Wasserstoff in einer oder

mehreren Stufen weiter abgekühlt, wobei je nach Verflüssigungsverfahren Neon, Helium oder Wasserstoff selbst als Arbeitsmedium verwendet wird.

Schließlich wird das Gas mit Hilfe eines JT-Ventils (in kleinen Anlagen) oder einer kryogenen Turbine (in größeren Anlagen) entspannt, um die Verflüssigungstemperatur zu erreichen. Die am häufigsten verwendeten Verflüssigungsverfahren sind der Linde-Zyklus und der Claude-Zyklus. Es ist jedoch aufschlussreich, zunächst den Fall des idealen Verflüssigungsprozesses zu betrachten, ein theoretischer Prozess, der im Vergleich zu realen Zyklen die geringste Energie für die Verflüssigung verbraucht und daher als Maßstab für den Vergleich der Effizienz von Verflüssigungsprozessen verwendet wird.

5.5. Der ideale Verflüssigungsprozess

Der Prozess umfasst eine isotherme Kompression, gefolgt von einer reversiblen isentropen Expansion, um das Gas abzukühlen und in eine Flüssigkeit umzuwandeln.

Der ideale Verflüssigungsprozess: gasförmiger Wasserstoff (GH₂) wird zunächst komprimiert und dann in einem J-T-Ventil entspannt, wodurch seine Temperatur unter den Siedepunkt sinkt und flüssiger Wasserstoff (LH₂) entsteht. Die für diesen theoretischen Prozess erforderliche Arbeit wird als ideale Verflüssigungsarbeit bezeichnet und wurde von W.A. Amos mit 11,620 MJ/kg und von M.T. Syed mit 11,88 MJ/kg berechnet.

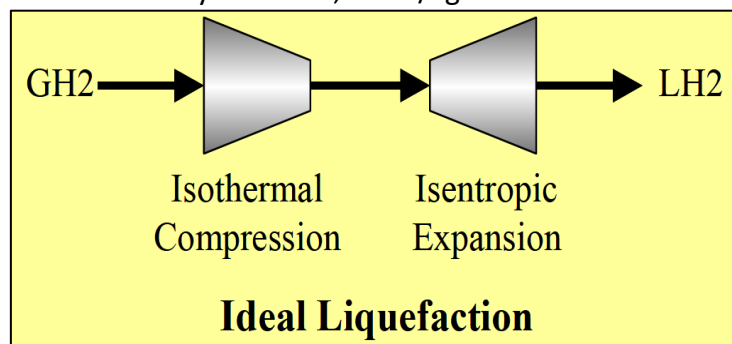


Abbildung 23. Ideale Verflüssigung

Die ideale Verflüssigungsarbeit berücksichtigt die Energie, die erforderlich ist, um die Temperatur des Gases auf seinen Siedepunkt zu senken, die Energie für die Phasenumwandlung von Gas in Flüssigkeit und die Energie für die Umwandlung von ortho- in parawasserstoff während der Abkühlung. Im Vergleich dazu ist die ideale Arbeit der Stickstoffverflüssigung etwa 15 Mal geringer als die ideale Arbeit der Wasserstoffverflüssigung. Die Arbeit der idealen Verflüssigung hängt vom Anfangsdruck und der Anfangstemperatur des Gases sowie von der Anfangs- und Endkonzentration des Parawasserstoffs ab.

5.5.1. Das Linde-Verflüssigungsverfahren

Viele Gase werden mit Hilfe des Joule-Thomson-Effekts verflüssigt. Dieser Ansatz ist im Linde-Verflüssigungsprozess enthalten. Eine schematische Darstellung der Ausrüstung ist in Abb. 24 (a) zu sehen, während die thermodynamischen Prozesse in Abb. 24(b) dargestellt sind. Das Linde-Verfahren ähnelt einem Kühlschranks, der nach dem Dampfkompansionsverfahren arbeitet (d. h. dem typischen Kältekreislauf), mit dem Unterschied, dass es einen Wärmetauscher enthält, um Energie in Höhe von Q_A und Q_B vom Arbeitsmedium mit hoher Temperatur auf das bereits durch Drosselvorgänge abgekühlte Medium zu übertragen.

Das Gas wird im Zustand 1 einem Kompressor zugeführt und im Zustand 11, der dem Zustand 1 entspricht, wird Zusatzgas zugeführt. Dieses wird dann in einem mehrstufigen Kolbenkompressor mit Zwischenkühlung auf einen hohen, überkritischen Druck (der mehrere hundert Atmosphären betragen kann) verdichtet. Das Gas erreicht schließlich den Zustand 2 und wird dann durch einen Wärmetauscher geleitet, der es auf den Zustand 3 abkühlt. An diesem Punkt wird es zum ersten Mal gedrosselt und durch den Joule-Thomson-Effekt auf den Zustand 4 abgekühlt und in einen Behälter geleitet. Ein Teil des in den Sammelbehälter eintretenden Gases wird über den Wärmetauscher zurück zum Kompressor geleitet, der Rest wird durch eine zweite Drossel geleitet, bis er den Zustand 6 erreicht.

In diesem Stadium befindet es sich im Flüssigkeits-Dampf-Bereich des Zustandsdiagramms, und das Flüssiggas kann bei Zustand 9 entnommen werden. Die Ausbeute an Flüssiggas ist y , definiert durch die Qualität von Zustandspunkt 6 im T-s-Diagramm.

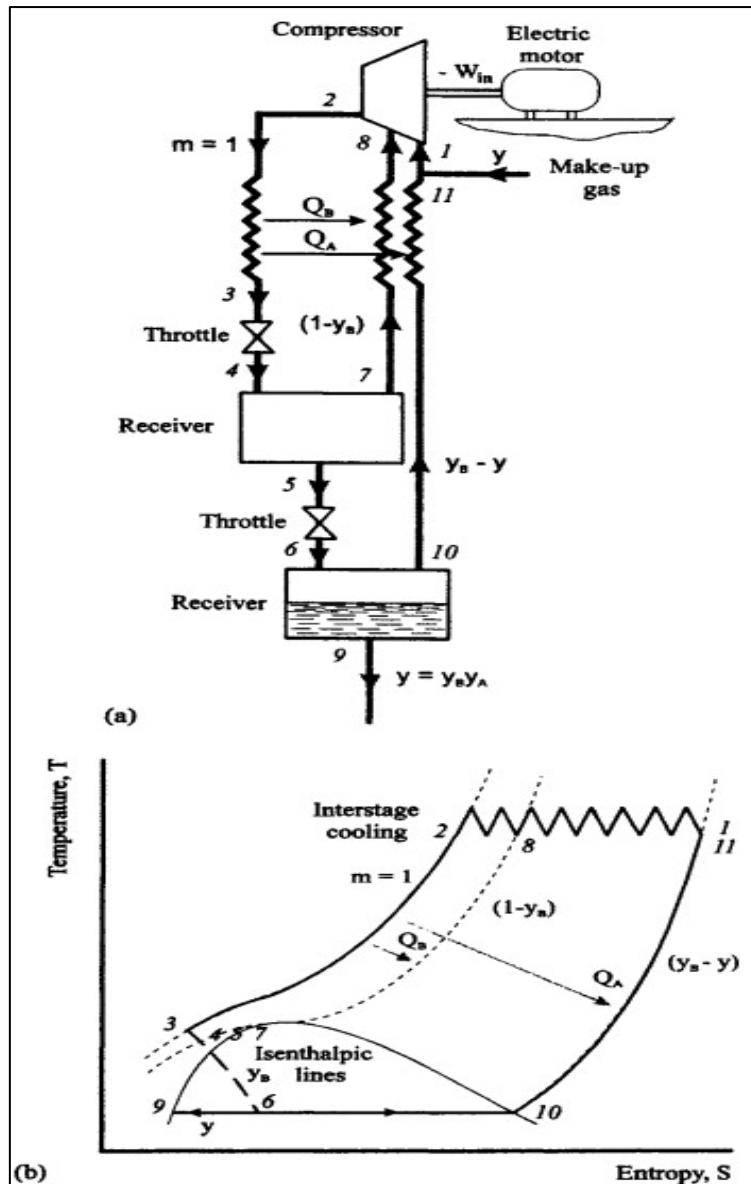


Bild-Link - <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/joule-thomson-effect>

Abbildung 24. Linde-Verflüssigungsprozess - Joule-Thomson-Effekt

5.5.2. Der Verflüssigungsprozess von Claude

Moderne großvolumige Verflüssigungsanlagen nutzen den Claude-Zyklus, eine Mischung aus dem Linde- und dem Brayton-Zyklus, bei dem Wärmetauscher und mechanische Expander eingesetzt werden, um den komprimierten und vorgekühlten Wasserstoff unter seine Inversionstemperatur abzukühlen. Durch die Einführung eines Expansionsmotors in den Claude-Prozess kann eine niedrigere Temperatur vor der isenthalpischen Expansion (wie beim Linde-Prozess) erreicht werden. Da das Expansionsaggregat die Hauptkältequelle ist, ist die Kühlung mit flüssigem Stickstoff nicht unbedingt erforderlich. Der komprimierte gasförmige

Wasserstoff wird durch mehrere Reihen von Wärmetauschern gekühlt, wobei zwischen den Wärmetauschern ein Expansionsmotor installiert ist. Ein Teil des komprimierten Gases wird dem Expansionsmotor zugeführt und zur Kühlung des restlichen Gases verwendet.

Theoretisch werden die isothermische Kompression und die isenthalpische Expansion eingesetzt. Die Expansionsmaschine kann praktisch nicht für die Kondensation verwendet werden, da die verflüssigte Substanz diese Expansionsmaschine beschädigen könnte. Bei dieser Expansionsmaschine wird ein Teil des unter hohem Druck stehenden Wasserstoffs entspannt, um eine niedrigere Temperatur des Wasserstoffs zu erzeugen. Anschließend wird er mit kaltem Wasserstoff bei niedriger Temperatur gemischt, der dann im Wärmetauscher (HE2) mit dem Hochdruckwasserstoff wärmegetauscht wird.

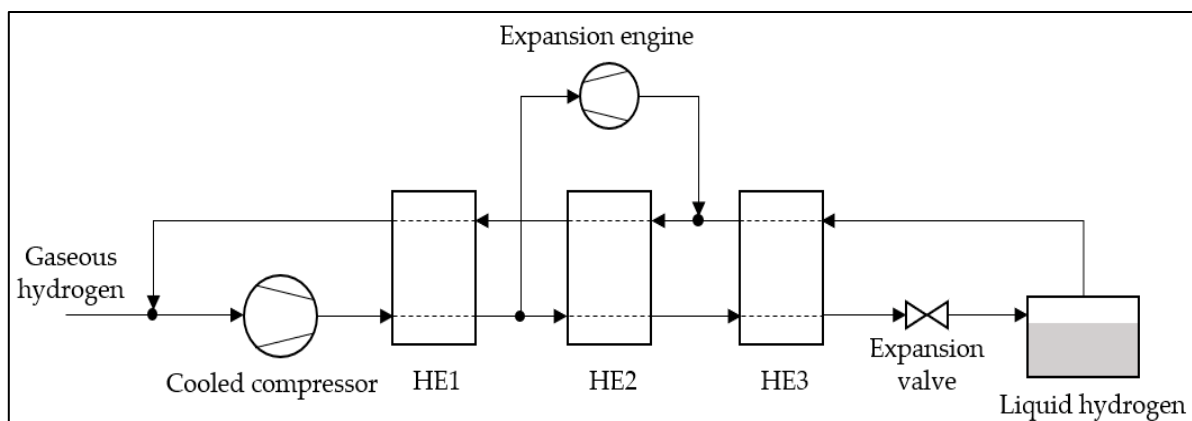


Abbildung 25. Erweiterungs motor

Aufgaben für die Diskussion →

- Suche nach anderen Verflüssigungsverfahren. Diskutieren Sie deren Vor- und Nachteile.
- Suchen Sie nach Erweiterungen für die Verflüssigungsverfahren von Linde und Claude. Diskutieren Sie deren Vor- und Nachteile.
- Erkunden Sie die Verflüssigungsanlagen in Europa und geben Sie deren Verflüssigungsverfahren an.

KONTINUIERLICHE BEWERTUNG 3:

----- Ende von Block 5 -----

----- BLOCK 6 -----

6.1. Technologien zur Wasserstoffspeicherung

Damit Wasserstoff als Energieträger erfolgreich eingesetzt werden kann, muss er ebenso effizient wie fossile Brennstoffe über variable Zeiträume sicher gespeichert werden können, während gleichzeitig eine einfache Handhabung und niedrige Kosten gewährleistet sein sollten. Die Speicherung ist ein anspruchsvolles Thema, das die Produktion, die Lieferung und die Endanwendung von Wasserstoff als Energieträger betrifft. Sie ist eine Schlüsseltechnologie für die Verwirklichung einer wasserstoffbetriebenen Wirtschaft.

Unter normalen Temperatur- und Druckbedingungen nimmt 1 kg Wasserstoff ein Volumen von 12,15 m³ und einen Energiegehalt von 33,5 kWh ein, während Benzin bei gleichem Energiegehalt ein Volumen von 0,0038 m³ einnimmt. Damit Wasserstoff ein wettbewerbsfähiger Energieträger werden kann, muss seine Volumendichte also erhöht werden.

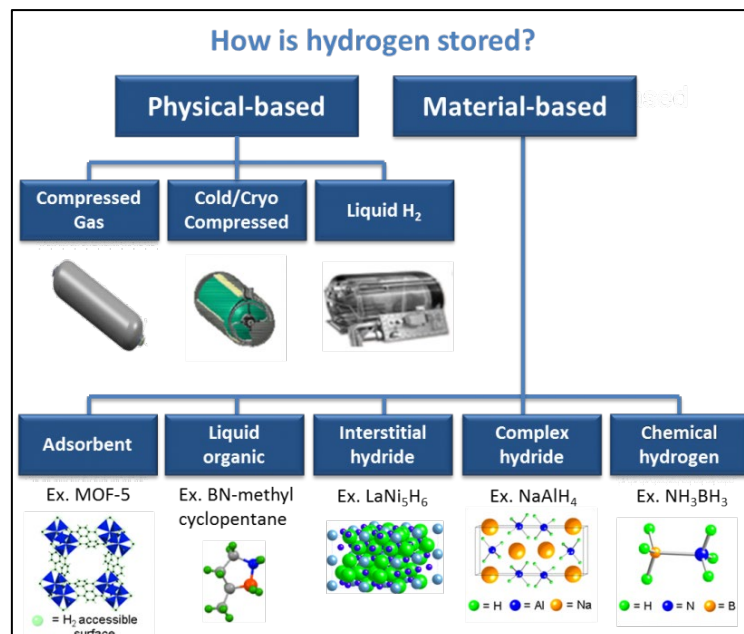


Bild-Link - https://www.energy.gov/sites/default/files/styles/full_article_width/public/fcto_storage_tree_chart2.png?itok=bbg2lBYZ

Abbildung 26. Technologien zur Wasserstoffspeicherung

Daher kann Wasserstoff auf eine der drei Hauptarten gespeichert werden:

- Komprimiertes Gas, das unter hohem Druck entsteht.
- Flüssige Form bei kryogenen Temperaturen.

- Wasserstoffspeicherung in anderen Medien, an der Oberfläche oder im Inneren fester und flüssiger Materialien.

6.2. Wasserstoffspeicherung in gasförmiger Form

Die Speicherung von komprimiertem Wasserstoff in gasförmigem Zustand ist die am weitesten verbreitete Wasserstoffspeichertechnologie; sie beinhaltet die physische Speicherung von komprimiertem Wasserstoffgas in Hochdruckbehältern (Tanks). Dies ist derzeit eine der einfachsten, gebräuchlichsten und effizientesten Speichertechnologien, die es gibt. Bei den Hochdruckbehältern handelt es sich um dickwandige Tanks (hauptsächlich in zylindrischer oder quasi-konformer Form) aus hochfesten Materialien, die eine lange Lebensdauer gewährleisten.

Die Hochdruck-Wasserstoffspeicher können in vier Standardtypen eingeteilt werden:

- Typ I: Ganzmetallflaschen.
- Typ II: Tragfähiger Metall-Liner-Reifen, umwickelt mit harzgetränktem Endlosfilament.
- Typ III: nicht tragende Metallummantelung, axial und umlaufend, umwickelt mit harzprägnierten Endlosfasern.
- Typ IV: nicht tragende nichtmetallische Auskleidung, axial und umlaufend, umwickelt mit harzprägnierten Endlosfasern.

Im Jahr 2010 entwickelte Composites Technology Development Inc. (USA) einen Behälter ohne Innenbehälter aus Verbundwerkstoff, den so genannten Typ V. Obwohl er deutlich leichter ist als Behälter des Typs IV, arbeiten die Behälter des Typs V nicht bei einem Druck, der hoch genug ist, um ausreichende Mengen Wasserstoff für die Verwendung außerhalb von Labors zu speichern.

6.2.1. Wasserstoffsammelbehälter: Typ I

Wasserstoffgasbehälter (Tanks) des Typs I sind Ganzmetallbehälter (in der Regel aus Stahl) und damit die schwersten, die typischerweise in der Industrie für den stationären Einsatz verwendet werden. In diesen Wasserstoffgasbehältern des Typs I werden nur 1 bis 2 % des Wasserstoffs im Vergleich zur Flaschenmasse bei 200-300 bar gespeichert. Das Verhältnis von gespeicherter Wasserstoffmasse zu Flaschenmasse ist also sehr gering.

Wasserstoffgasbehälter des Typs I sind in der Herstellung am kostengünstigsten und können in riesigen Dimensionen gebaut werden. Diese Wasserstoffgasbehälter des Typs I sind aufgrund ihrer geringen Wasserstoffspeicherdichte, ihres hohen Gewichts und auch wegen des Problems der Wasserstoffversprödung für Fahrzeuganwendungen ungeeignet. Die nachstehende Abbildung 27 zeigt die typischen Komponenten, die in den meisten Wasserstoffbehältern zu finden sind.

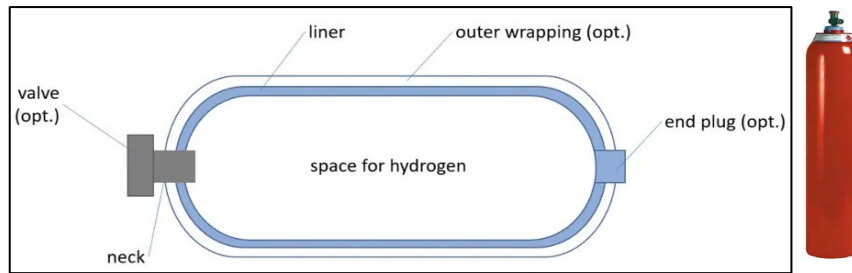


Abbildung 27. Typische Komponenten der meisten Wasserstoffbehälter.

6.2.2. Wasserstoffsammelbehälter: Typ II

Wasserstoff-Gasbehälter (Tanks) des Typs II sind mit harzprägnierten Endlosfasern umwickelte tragende Metall-Liner. Diese Gasbehälter (Tanks) wiegen weniger als Behälter des Typs I. Wasserstoffgasbehälter des Typs II speichern im Vergleich zur Flaschenmasse bei 200-300 bar nur 1 bis 2 % Wasserstoff. Das Verhältnis von gespeicherter Wasserstoffmasse zu Flaschenmasse ist also sehr gering.



Abbildung 28. Wasserstoffgasbehälter Typ II

Wasserstoffgasbehälter des Typs II wie des Typs I sind aufgrund ihrer geringen Wasserstoffspeicherdichte, ihres hohen Gewichts und auch wegen der Problematik der Wasserstoffversprödung für Fahrzeuganwendungen nicht geeignet.

6.2.3. Wasserstoffsammelbehälter: Typ III

Wasserstoffgasbehälter (Tanks) des Typs III bestehen aus einem vollständig ummantelten Verbundzylinder mit einer Metallauskleidung, die als Wasserstoffpermeationsbarriere dient. Die Metallauskleidung besteht aus Aluminium (Al), wodurch das Problem der Versprödung gelöst wird, und trägt zu >5 % zur mechanischen Festigkeit bei. Die Ummantelung aus Verbundwerkstoff (in der Regel in Harz eingebettete Kohlenstofffasern) fungiert vollständig als tragende Komponente.

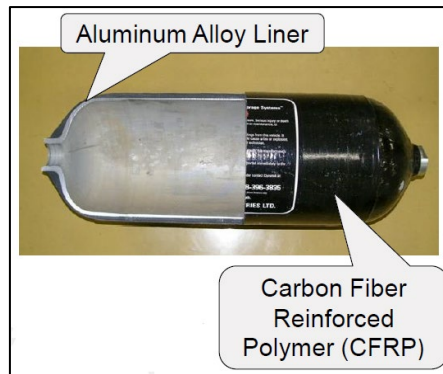


Abbildung 29. Wasserstoffgasbehälter Typ III

Wasserstoffgasbehälter (Tanks) des Typs III bieten im Vergleich zu den Typen I und II einen Massengewinn von 25-75 %, wodurch sie sich besser für Fahrzeuganwendungen eignen; sie sind jedoch teurer. Diese Behälter haben sich auch bei einem Druck von bis zu 450 bar als zuverlässig erwiesen, aber es gibt noch Probleme bei Druckwechseltests bei 700 bar.

6.2.4. Wasserstoffsammelbehälter: Typ IV

Wasserstoffgasbehälter (Tanks) des Typs IV bestehen aus einem vollständig umhüllten Verbundstoffzylinder mit einer Kunststoffauskleidung (in der Regel Polyethylen hoher Dichte), die ausschließlich als Wasserstoffpermeationsbarriere dient. Die Umhüllung aus Verbundwerkstoff dient als tragende Struktur und besteht in der Regel aus Kohlefaser- oder Kohle/Glasfaser-Verbundwerkstoff in einer Epoxidmatrix.

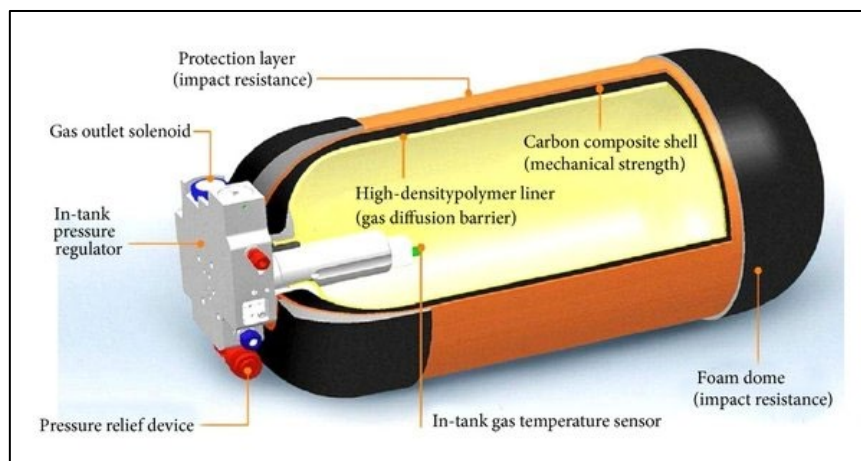


Abbildung 30. Wasserstoffgasbehälter Typ IV

Gefäße des Typs IV sind die leichtesten unter den Druckbehältern, weshalb sie sich am besten für Fahrzeuganwendungen eignen, und sie können hohen Drücken bis zu 1.000 bar standhalten. Allerdings sind sie aufgrund des erheblichen Kostenanteils der Kohlenstofffasern

zu kostspielig. Kostenprognosen zeigen, dass die Kosten für die Kohlenstofffasern etwa 75 % der Kosten für die Speicherbehälter ausmachen, wenn man die hohen Produktionsmengen berücksichtigt. Die Behälter der Typen III und IV sind in der Wasserstofffahrzeugindustrie derzeit weit verbreitet.

6.3. Wasserstoff-Kompression: Druck-Dichte

Um die Wasserstoffkompression zu verstehen, muss man die detaillierte Analyse des Druck-Dichte-Diagramms für Wasserstoff verstehen, wie es in der nachstehenden Abbildung dargestellt ist. Bei niedrigeren Drücken (bis zu 15 bar) ist der Druck nahezu proportional zur Dichte (gerade Linie). Bei hohen Drücken nimmt die Wasserstoffdichte nicht linear mit dem Druck zu. Eine Wasserstoffdichte von fast 20 kg/m³ wird bei 300 bar (30 MPa) und einer Temperatur von 30 °C erreicht. Bei einem Druck von 800 bar (80 MPa) kann die Dichte auf etwa 41 kg/m³ erhöht werden.

Die Hochdruckspeicherung von Wasserstoff ermöglicht eine Volumenreduzierung von 5 kg auf 0,125 m³ bei 700 bar. Komprimierter Wasserstoff in Wasserstofftanks mit 350 bar (5.000 psi) und 700 bar (10.000 psi) wird derzeit für Wasserstofftanksysteme in Fahrzeugen verschiedener Hersteller wie Honda und Nissan verwendet. Unter Verwendung der idealen und kombinierten Gasgesetze kann das Druck-Dichte-Diagramm für Wasserstoff entwickelt werden, wobei Wasserstoff als ideales Gas angenommen wird.

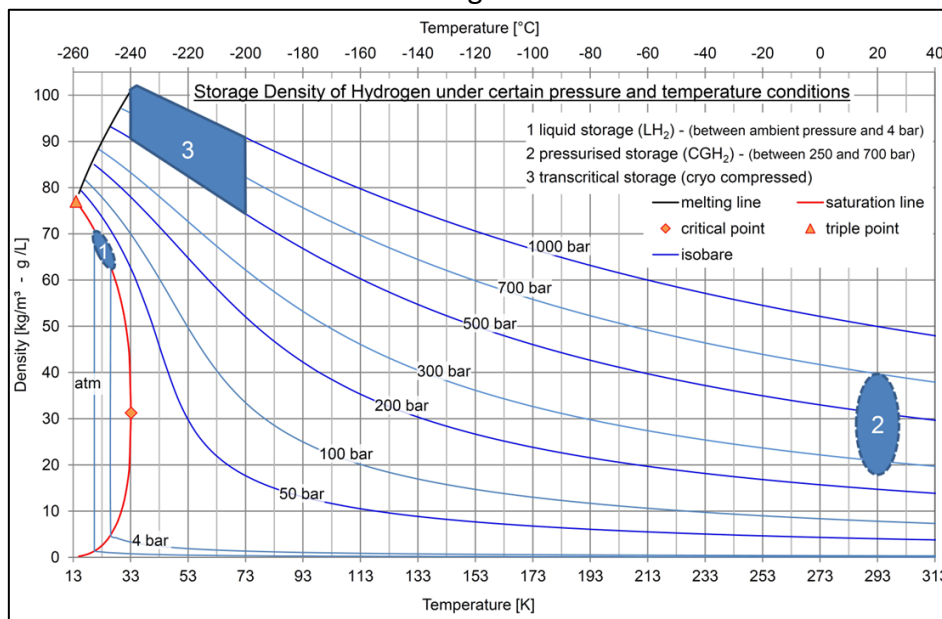


Bild-Link - https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/9/90/Storage_Density_of_Hydrogen.jpg/1024px-Storage_Density_of_Hydrogen.jpg

Abbildung 31. Speicherdichte von Wasserstoff

6.4. Perfekte Gasgesetze

6.4.1. Perfekte Gasgesetze: Charles'sches Gesetz

"Das Volumen einer gegebenen Masse eines idealen Gases ist direkt proportional zu seiner Temperatur auf der absoluten Temperaturskala (in Kelvin), wenn der Druck und die Gasmenge konstant bleiben; das heißt, das Volumen des Gases nimmt um denselben Faktor zu oder ab wie seine Temperatur."

Mathematisch lässt sich das Charles'sche Gesetz wie folgt darstellen:

$$V \propto T \text{ or } \frac{V}{T} = \text{Constant} \rightarrow V_1 T_2 = V_2 T_1$$

Das Charles'sche Gesetz erklärt, wie sich ein Gas ausdehnt, wenn die Temperatur steigt; umgekehrt führt eine Temperaturabnahme zu einer Volumenabnahme. Die Gleichung zeigt, dass mit steigender absoluter Temperatur auch das Volumen des Gases proportional zunimmt.

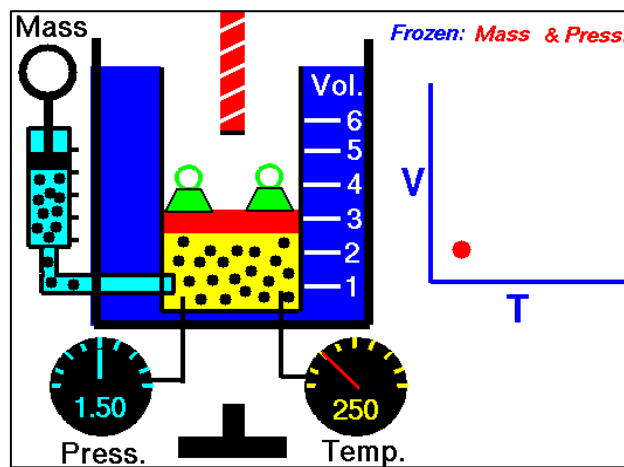


Bild-Link - <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/airplane/Animation/gaslab/Images/gastil.gif>

Abbildung 32. Ergebnisse des Experiments nach dem Charles'schen Gesetz

6.4.2. Perfekte Gasgesetze: Boyle'sches Gesetz

"Der absolute Druck, der von einer bestimmten Masse eines idealen Gases ausgeübt wird, ist umgekehrt proportional zum Volumen, das es einnimmt, wenn die Temperatur und die Gasmenge in einem geschlossenen System unverändert bleiben."

Mathematisch lässt sich das Boyle'sche Gesetz wie folgt darstellen:

$$p \propto \frac{1}{V} \text{ or } pV = \text{Constant} \rightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2$$

Das Boyle'sche Gesetz wird verwendet, um das Ergebnis einer Änderung des Volumens und des Drucks im Ausgangszustand einer festen Gasmenge bei konstanter Temperatur vorherzusagen. Die Gleichung zeigt, dass mit zunehmendem Volumen der Druck des Gases im gleichen Verhältnis abnimmt. Ebenso steigt der Druck des Gases, wenn das Volumen abnimmt.

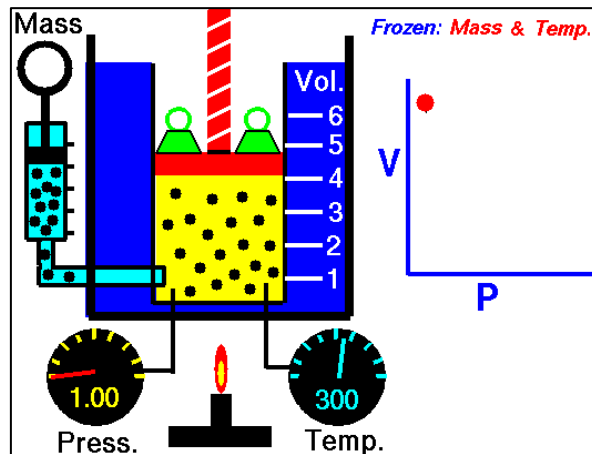


Bild-Link - <https://www.grc.nasa.gov/www/k-12/airplane/Animation/gaslab/Images/gastil.gif>

Abbildung 33. Ergebnisse des Experiments zum Boyle'schen Gesetz

6.4.3. Perfekte Gasgesetze: Gay-Lussac's Gesetz

"Der Druck eines Gases mit fester Masse und festem Volumen ist direkt proportional zur absoluten Temperatur des Gases."

Mathematisch lässt sich das Gay-Lussac'sche Gesetz wie folgt darstellen:

$$p \propto T \text{ or } \frac{p}{T} = \text{Constant} \rightarrow p_1 T_2 = p_2 T_1$$

Dieses Gesetz gilt, weil die Temperatur ein Maß für die durchschnittliche kinetische Energie eines Stoffes ist; wenn die kinetische Energie eines Gases zunimmt, stoßen seine Teilchen schneller mit den Behälterwänden zusammen und üben dadurch einen höheren Druck aus.

6.4.4. Perfekte Gasgesetze: Avogadro'sches Gesetz

"Gleiche Volumina aller Gase haben bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die gleiche Anzahl von Molekülen".

Mathematisch lässt sich das Avogadro'sche Gesetz wie folgt ausdrücken:

$$V \propto n \text{ or } \frac{V}{n} = \text{Constant} \rightarrow V_1 n_2 = V_2 n_1$$

Dabei ist n die Stoffmenge des Gases (gemessen in Molen), die (Anzahl der Moleküle geteilt durch die Avogadro'sche Zahl) ist. Dieses Gesetz erklärt, wie unter den gleichen Temperatur- und Druckbedingungen gleiche Volumina aller Gase die gleiche Anzahl von Molekülen enthalten. Die Gleichung zeigt, dass mit zunehmender Anzahl der Gasmoleküle auch das Volumen des Gases proportional zunimmt. Verringert sich die Anzahl der Gasmoleküle, so verringert sich auch das Volumen. Die Anzahl der Moleküle oder Atome in einem bestimmten

Volumen eines idealen Gases ist also unabhängig von ihrer Größe oder der molaren Masse des Gases.

6.4.5. Das kombinierte und das ideale Gasgesetz

"Das Verhältnis zwischen dem Druck-Volumen-Produkt und der Temperatur eines Systems bleibt konstant".

Das kombinierte Gasgesetz ist ein Gasgesetz, das das Charles'sche Gesetz, das Boyle'sche Gesetz und das Gay-Lussac'sche Gesetz kombiniert. Mathematisch lässt sich das kombinierte Gasgesetz wie folgt ausdrücken:

$$pV = KT \rightarrow \frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2}$$

Dabei ist K eine Konstante

Mit der Hinzufügung des Avogadro'schen Gesetzes wird das kombinierte Gasgesetz zum idealen Gasgesetz:

$$pV = n\tilde{R}T = mRT \rightarrow pv = RT \quad \text{or} \quad P = \rho RT$$

Dabei ist n die Stoffmenge des Gases (gemessen in Molen) und R die spezifische Gaskonstante (R für H₂ ist 4124,2 J/kg K).

Aufgaben für die Diskussion →

- Suche nach neuesten Forschungsergebnissen, die auf die Entwicklung neuer Methoden für die Zuverlässigkeitsauslegung und Sicherheitsqualifizierung dieser Hochdruckspeichersysteme ausgerichtet sind. Diskutieren Sie diese.
- Erforschen Sie die nächste Generation von Druckwasserstoff-Speichersystemen: Tanks mit komplexen Formen, optimaler Materialverwendung und hohem Sicherheitsniveau.

KONTINUIERLICHE BEWERTUNG 4:

----- Ende von Block 6 -----

----- BLOCK 7 -----

7.1. Wasserstoffspeicherung in flüssiger Form

Die physikalische Speicherung von Wasserstoff kann in Form einer kryogenen Flüssigkeit bei atmosphärischem Druck erfolgen. Wasserstoff in flüssiger Form hat eine wesentlich höhere Energiedichte als in gasförmigem Zustand, was ihn zu einem attraktiven Speichermedium macht.

Die theoretische Volumendichte von flüssigem Wasserstoff (LH₂) beträgt 70 g/L beim Siedepunkt von Wasserstoff (-253°C) und atmosphärischem Druck, während sie für komprimierten Wasserstoff bei 350 bzw. 700 bar und Raumtemperatur 24 g/L bzw. 40 g/L beträgt.

Diese Wasserstoffspeichertechnologie ist recht effektiv, hat aber auch Nachteile:

- Der größte Nachteil ist der höhere Energieaufwand für den Verflüssigungsprozess.
- Eine strenge Kontrolle der Temperaturstabilität des Behälters ist erforderlich, um jedes Risiko eines Überdrucks zu vermeiden.
- Außerdem werden kryogene Behälter benötigt, und es kommt zu Wasserstoffverlusten durch Verdampfung aus den Behältern.

7.2. Flüssigwasserstoff-Speichergefäße

Die erforderliche kryogene Temperatur macht es erforderlich, dass LH₂-Behälter thermisch isoliert sind. Daher sind Behälter für kryogenen Wasserstoff in der Regel vakuumisoliert; es handelt sich um doppelwandige Behälter, bei denen das Vakuum für die Wärmeisolierung zwischen der Innen- und der Außenwand sorgt. Um Wärmeverluste zu minimieren oder gar zu vermeiden, müssen die Auswirkungen von Wärmestrahlung, Wärmekonvektion und Wärmeleitung bei der Konstruktion der Behälter berücksichtigt werden.

Die erforderliche kryogene Temperatur macht es erforderlich, dass LH₂-Behälter thermisch isoliert sind. Daher sind Behälter für kryogenen Wasserstoff in der Regel vakuumisoliert; es handelt sich um doppelwandige Behälter, bei denen ein Vakuum für die thermische Isolierung zwischen der inneren und der äußeren Wand sorgt. Der komplexe Aufbau eines Flüssigwasserstoffbehältersystems ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

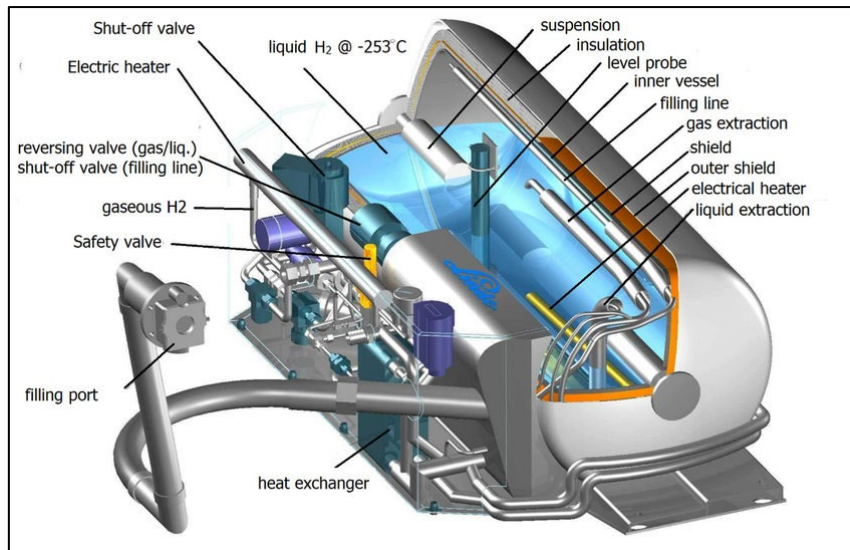


Abbildung 34. Schematische Darstellung eines kryogenen Wasserstofftanks (Quelle: Linde®)

7.3. Verluste bei der Speicherung von Flüssigwasserstoff

Unabhängig von der Effizienz des LH₂-Speicherbehälters sind Verdampfungsverluste aufgrund des Wärmeflusses von der Umgebung zum LH₂ und der Wärmeleitung durch andere Komponenten unvermeidlich. Die Verdampfungsrate hängt nicht nur von der Wärmedämmung, sondern auch von der Größe und Form des Behälters ab; sie kann bis zu 0,4 % pro Tag betragen. Sie kann bis zu 0,4 % pro Tag betragen. Boil-Off-Verluste können zu Sicherheitsbedenken führen, wenn sich der Behälter in einem geschlossenen Raum befindet, z. B. wenn ein Fahrzeug mit einem kryogenen Wasserstofftank mehrere Tage lang in einer geschlossenen Garage abgestellt wird.

Weitere Probleme im Zusammenhang mit flüssigem Wasserstoff sind die Betankungsanlagen und die Übertragungsleitungen, die zur Vermeidung von Verlusten gut isoliert sein müssen. Aufgrund der Nachteile der Verflüssigung, der Kosten und des unvermeidlichen Verdampfens bei der Speicherung von kryogenem Wasserstoff ist die potenzielle Anwendung auf Bereiche beschränkt, in denen eine hohe Energiedichte erforderlich ist und der Wasserstoff innerhalb eines kurzen Zeitraums verbraucht wird, so dass die Kosten kaum ins Gewicht fallen.

7.4. Speicherung von kryokomprimiertem Wasserstoff

Die kryokomprimierte Wasserstoffspeicherung ist eine Kombination der Eigenschaften der komprimierten Wasserstoffspeicherung und der kryogenen Wasserstoffspeicherung. Die kryokomprimierte Speicherung dient dazu, den Nachteil der komprimierten Wasserstoffspeicherung, die große Mengen und hohe Drücke erfordert, und den Nachteil der kryogenen Wasserstoffspeicherung, die unvermeidlichen Abdampfverluste, zu verringern.

Der isolierte Behälter, der zur Speicherung von kryokomprimiertem Wasserstoff verwendet wird, kann kryogenen Temperaturen und hohen Drücken standhalten. Die Fähigkeit des isolierten Behälters, hohen Drücken standzuhalten, ermöglicht einen höheren Druckanstieg innerhalb des Tanks als bei der kryogenen Speicherung und verlängert die Ruhephase, was zu einer höheren Speicherdichte und geringeren Verdampfungsverlusten führt. Außerdem können die niedrigeren Drücke bei der Speicherung von kryokomprimiertem Wasserstoff (typischerweise <math><300\text{ bar}</math>) im Vergleich zur Speicherung von komprimiertem Wasserstoff (700 bar) den Bedarf an teureren Kohlefaserverbundwerkstoffen verringern.

Ein Beispiel für einen Kryobehälter der Generation 2 für kryokomprimierte Lagerung ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

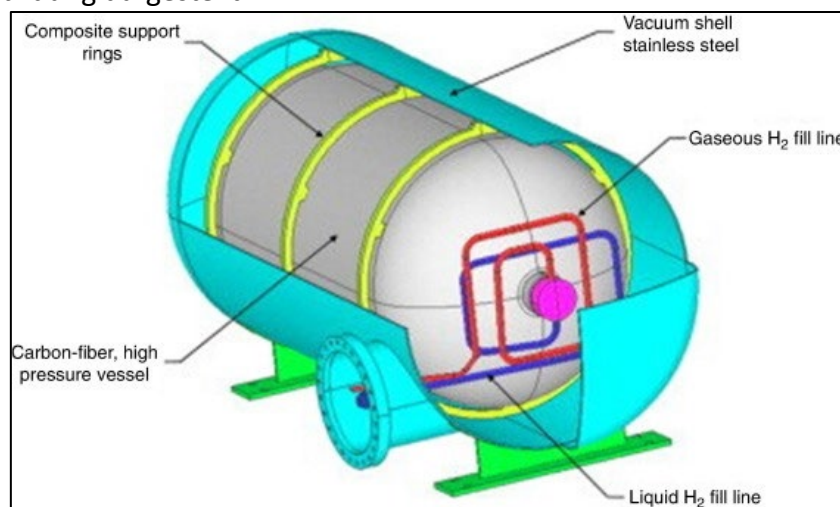


Abbildung 35. Kryo-fähiger Druckbehälter der Generation 2

Der Behälter besteht aus einem Innenbehälter, der aus einem mit Kohlefaserverbundstoff (Typ III) ummantelten Al-Liner besteht und in einem Vakuumraum eingeschlossen ist, der Platten aus hochreflektierendem metallisiertem Kunststoff enthält, um die Wärmeübertragung von der Umgebung auf den Behälter zu begrenzen, sowie aus einem Außenmantel aus Edelstahl.

Aufgaben für die Diskussion →

- Suche nach neuesten Forschungsergebnissen, die auf die Entwicklung neuer Methoden für die Zuverlässigkeitsauslegung und Sicherheitsqualifizierung dieser kryogenen Speichersysteme ausgerichtet sind. Diskutieren Sie diese.
- Untersuchen Sie die mit LH₂ verbundenen Probleme und erklären Sie, warum die "kryogene Kopplung" das schwächste Glied im gesamten Prozess der LH₂-Betankungsanlagen und -Übertragungsleitungen ist.

KONTINUIERLICHE BEWERTUNG 5:

----- Ende von Block 7 -----

----- BLOCK 8 -----

8.1. Wasserstoffadsorptionsspeicher

Viele verschiedene Materialien wurden auf ihre potenzielle Verwendung für die Speicherung von Wasserstoff durch Adsorption untersucht. Dazu gehören poröse Materialien, die von klassischen Materialien wie Zeolithen und Aktivkohle (AC) bis hin zu Kohlenstoffnanoröhren, Fullerenen, Zeolith-Kohlenstoffen und neuerdings auch relativ neue Materialklassen wie metallorganische Gerüste (MOF), kovalente organische Gerüste (COF) und Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIM) reichen.

Bei der Adsorptionsspeicherung von Wasserstoff werden Wasserstoffmoleküle durch eine physikalische Wechselwirkung (Physisorption), bei der schwache van-der-Waals-Kräfte wirken, an die Oberfläche der Poren der Materialien gebunden. Die Speicherung auf der Grundlage von Physisorption hat gegenüber der Speicherung auf der Grundlage von Chemisorption mehrere Vorteile: schnelle Kinetik der Wasserstoffadsorption/-desorption, vollständige Reversibilität und hohe Stabilität über viele Zyklen. Die sehr geringe Wechselwirkungsenergie bei der Physisorption (typischerweise 4-10 kJ mol⁻¹) macht den Prozess vollständig reversibel und führt zu einer geringeren Wärmeentwicklung als bei der Chemisorption. Im Allgemeinen hängt die Wasserstoffspeicherkapazität in porösen Materialien stark von der Oberfläche und dem Porenvolumen der Materialien ab, die für die Wasserstoffmoleküle zugänglich sind. Aufgrund der schwachen Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffmolekülen und der Oberfläche dieser Materialien können hohe Wasserstoffspeicherkapazitäten nur bei kryogenen Temperaturen (normalerweise 77 K) und hohen Drücken erreicht werden. Bei Umgebungstemperatur und -druck sind die Wasserstoffadsorptionskapazitäten sehr gering (in der Regel <1 Gew.-%).

Von den verschiedenen Klassen poröser Materialien, die untersucht wurden, sind die folgenden ausgiebig untersucht worden: MOFs, Materialien auf Kohlenstoffbasis und poröse organische Polymere (POPs). Auf diese wird nun näher eingegangen.

8.1.1. Metall-organische Gerüste

MOFs bilden eine umfangreiche Klasse kristalliner poröser Materialien, die auch als Koordinationspolymere bezeichnet werden. Sie bestehen aus Metallknoten (Ionen oder Clustern), die an organische Moleküle koordiniert sind, was zu einem Netz von Poren und Kanälen führt. MOFs haben eine extrem große Oberfläche (bis zu 10.000 m² g⁻¹) und eine sehr hohe permanente Porosität. Darüber hinaus lassen sich die Topologie des Gerüsts, die Porengröße und die innere Oberfläche leicht auf bestimmte Anwendungen abstimmen.

In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Eigenschaften erforscht: die Wirkung offener Metallzentren, die Oberfläche und das Porenvolumen, die Porengröße, die Funktionalisierung von Liganden, die Dotierung mit Metallionen, der Einbau von Nanopartikeln (NPs) und die

Bildung von Verbundstoffen. Die Entfernung koordinierter Lösungsmittelmoleküle trägt dazu bei, offene Metallstellen in MOFs zu schaffen, die die Bindung von Wasserstoffmolekülen an die MOFs verbessern können. Eine Verbesserung der isosterischen Adsorptionswärme, die die Stärke der Wasserstoffwechselwirkung mit einem MOF widerspiegelt, kann auch durch die Abstimmung der Porengröße des MOFs erreicht werden. Wenn die Poren groß sind, ist die Wechselwirkungsenergie der Wasserstoffmoleküle mit der Porenoberfläche gering; sie kann jedoch in kleinen Poren erhöht werden, wenn die Überlappung der Potenzialfelder von gegenüberliegenden Wänden begünstigt wird. Die Funktionalisierung von Liganden kann die elektronische Umgebung für die Wasserstoffwechselwirkung verändern und die Wasserstoffadsorption von MOFs beeinflussen. Bei niedrigem Druck korreliert die Wasserstoffadsorption mit der Porengröße und folglich mit der Adsorptionswärme, bei moderatem Druck hängt sie von der Oberfläche ab, während sie bei hohem Druck mit dem Porenvolumen zusammenhängt.

Um die Auswirkungen der Oberfläche und des Porenvolumens auf die Wasserstoffaufnahme systematisch zu untersuchen, wird häufig die Länge der Liganden von MOFs mit der gleichen Topologie variiert.

Die postsynthetische Modifizierung von MOFs durch Dotierung mit Alkalimetallen hat sich als ein guter Ansatz zur Verbesserung der Wasserstoffspeicherkapazität von MOFs erwiesen. Die Bildung von Verbundwerkstoffen aus MOFs mit anderen Materialien, insbesondere Kohlenstoffmaterialien, verbessert nachweislich die Wasserstoffaufnahme. Es wurden viele Studien durchgeführt, in denen Metall-NP, wie Pd- und Pt-NP, in MOFs eingearbeitet wurden, wobei die Wasserstoffspeicherkapazität bei Raumtemperatur erheblich gesteigert werden konnte. In diesen Berichten wurde die Verbesserung auf ein Phänomen zurückgeführt, das als Spillover-Effekt bekannt ist und die Dissoziation von Wasserstoffmolekülen an den Metall-NP und die anschließende Wanderung der Atome an die Oberfläche des MOFs beinhaltet. Die Verbesserung der Wasserstoffspeicherung durch Spillover-Effekte ist jedoch umstritten, und die behaupteten beträchtlichen Verbesserungen konnten nicht unabhängig reproduziert werden.

Obwohl in der Literatur häufig über gravimetrische Wasserstoffspeicherkapazitäten berichtet wird, ist die volumetrische Wasserstoffspeicherkapazität ebenso wichtig, insbesondere in Bezug auf Wasserstoffspeicheranwendungen an Bord. Jede weitere Vergrößerung der Oberfläche zur Verbesserung der

Die gravimetrische Aufnahme führte zu einer geringeren volumetrischen Aufnahme.

Eine weitere Beziehung zwischen der absoluten volumetrischen Wasserstoffaufnahme und der volumetrischen Oberfläche ergab einen linearen Verlauf. Um die volumetrische Wasserstoffspeicherkapazität von MOFs zu verbessern, wurde die Verdichtung von MOF-Pulvern vorgeschlagen. Kürzlich wurde über einen seltenen Fall berichtet, in dem UiO-66, das unter hohem Druck (~7000 bar) pelletiert wurde, bei 77 K und 100 bar eine noch nie dagewesene volumetrische Gesamtkapazität von bis zu 74 g L⁻¹ (im Vergleich zu 29 g L⁻¹ für das Pulver) erreichte, und zwar ohne Beeinträchtigung der für das MOF-Pulver erzielten gravimetrischen Gesamtaufnahme. Diese Eigenschaften sind für die praktische Wasserstoffspeicherung von Vorteil.

8.1.2. Materialien auf Kohlenstoffbasis

Viele verschiedene Materialien auf Kohlenstoffbasis sind als potenzielle Wasserstoffspeicher untersucht worden. Beispiele sind Kohlenstoff-Nanoröhren/Nanofasern, Fullerene, Graphen, AC, Kohlenstoff-Aerogele und Schablonenkohlenstoffe. Im Allgemeinen haben kohlenstoffbasierte Materialien aufgrund ihrer großen Oberfläche, ihrer chemischen Stabilität, ihrer thermischen Stabilität, ihrer relativ geringen Kosten und ihres geringen Gewichts große Aufmerksamkeit für die Wasserstoffspeicherung erlangt. Die ersten optimistischen Ergebnisse zur Wasserstoffspeicherung in Kohlenstoff-Nanoröhren/Nanofasern wurden jedoch kontrovers diskutiert. Später wurde festgestellt, dass Messfehler und schlechte Probenqualität bzw. das Vorhandensein von Verunreinigungen die gemeldeten Ergebnisse stark beeinflusst haben.

Eine der am meisten untersuchten Arten von Kohlenstoffmaterialien für die Wasserstoffspeicherung ist AC. Er kann aus einer Vielzahl von kohlenstoffbasierten Ausgangsstoffen wie Biomasse, Braunkohlenkoks, Kohle, kohlenstoffreichen Polymeren und Abfallstoffen gewonnen werden. Diese Vielseitigkeit bei den Ausgangsmaterialien ermöglicht eine relativ kostengünstige Herstellung dieser Kohlenstoffe und impliziert, dass AC mit einer Reihe von strukturellen Eigenschaften hergestellt werden kann. Bei moderaten Drücken (~10-100 bar) und 77 K liegt die in der Literatur beschriebene Wasserstoffaufnahme für ACs im Allgemeinen im Bereich von 2-7 Gew.-%, wobei eine hohe Wasserstoffaufnahme in der Regel auf günstige strukturelle Eigenschaften zurückgeführt wird, z. B. eine große Oberfläche, ein großes Mikroporenvolumen und eine enge Porengrößenverteilung.

Templated Carbons werden unter Verwendung anderer poröser Materialien (wie Siliziumdioxid, Zeolithe) hergestellt,

Tone und MOFs) als Schablonen. Mit dem Templating-Ansatz können Kohlenstoffmaterialien mit geordneten porösen Strukturen erzeugt werden, und die porösen Strukturen der Kohlenstoffprodukte lassen sich leicht im Voraus steuern. Daher können geordnete mikroporöse, mesoporöse oder hierarchische poröse Kohlenstoffe auf der Grundlage der Art der Vorlage, der Kohlenstoffquelle und der verwendeten Synthesebedingungen hergestellt werden. Unter den zahlreich berichteten Templat-Kohlenstoffen haben sich Zeolith-Templat-Kohlenstoffe (ZTC) als vielversprechende Wasserstoffspeicher erwiesen, da sie im Allgemeinen eine große Oberfläche und ein großes Porenvolumen mit einer beträchtlichen Mikroporosität aufweisen. Um die Wasserstoffspeicherkapazität von ZTCs zu erhöhen, wurde über die Aktivierung mit verschiedenen Mitteln (z. B. KOH) berichtet. Andere Strategien wie die Heteroatomdotierung (z. B. mit Stickstoff) haben gezeigt, dass die N-Dotierung nur bei geringer Bedeckung (geringe Wasserstoffaufnahme) von Vorteil ist; bei höherer Bedeckung (hohe Wasserstoffaufnahme) ist sie nachteilig.

Ein weiteres potenzielles kohlenstoffhaltiges Wasserstoffspeichermaterial sind Materialien auf Graphenbasis. Graphen besteht aus einer einzigen Schicht von Atomen in einem zweidimensionalen hexagonalen Gitter. Ein einzelnes Graphenblatt ist jedoch für die Wasserstoffspeicherung nicht geeignet; daher werden mehrere Graphenblätter verwendet. Darüber hinaus ist eine Funktionalisierung zur Verbesserung der Wasserstoffspeicherleistung

erforderlich. Es wurden Anstrengungen unternommen, Graphen mit Elementen wie Bor und Stickstoff, Alkali-, Erdalkali- und Übergangsmetallen zu dotieren; es wurden jedoch Probleme im Zusammenhang mit der Tendenz zur Clusterbildung der dekorierten Atome und der geringen Wasserstoffadsorptionskapazität festgestellt.

In Graphen ist der molekulare Wasserstoff zwischen den Schichten der Graphenblätter gespeichert. Daher wurden Studien durchgeführt, um den Abstand zwischen den einzelnen Graphenschichten zu vergrößern, indem Nanomaterialien wie Kohlenstoffnanoröhren als Separatoren eingesetzt wurden. Poröses Graphen, auch bekannt als löchriges Graphen, wurde sowohl rechnerisch als auch experimentell untersucht. Später wurde vorhergesagt, dass durch die Schaffung winziger regelmäßiger Löcher in Graphen die Oberfläche auf $5100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ verbessert und eine hohe Wasserstoffaufnahme von bis zu 6,5 Gew.-% bei 77 K mit dem löchrigen Graphen erreicht wurde. Bei Experimenten zeigte sich jedoch, dass das synthetisierte löchrige Graphen nur eine Oberfläche von $2900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und eine Wasserstoffaufnahme von 5,5 Gew.-% bei 77 K aufwies.

Auch Graphenoxid wurde für den Einsatz bei der Wasserstoffspeicherung vorgeschlagen. Graphenoxid besitzt eine Vielzahl von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, wie z. B. Carboxyl-, Hydroxyl- und Epoxidgruppen, die für die Verbesserung der Wasserstoffspeicherung genutzt werden können.

8.1.3. Poröse organische Polymere

POPs können durch eine Reihe von organischen Reaktionen synthetisiert werden. POPs enthalten keine schweren Elemente, was bedeutet, dass sie eine sehr geringe Dichte haben. Außerdem sind sie bei Umgebungsluft stabil und leicht zu handhaben, was sie für Wasserstoffspeicheranwendungen attraktiv macht. Es gibt mehrere Kategorien von POPs.

COFs, eine Klasse von POPs, sind kristalline Materialien, die den MOFs ähneln, aber keine Metallknoten enthalten; stattdessen sind die Gerüste durch starke organische kovalente Bindungen miteinander verbunden. Ihr geringes Gewicht, ihre hohe Stabilität und ihre große Oberfläche machen sie vielversprechend für die Wasserstoffspeicherung. Mit COFs wurde eine hohe Wasserstoffaufnahme von 7,24 Gew.-% bei 77 K und 35 bar erreicht. Es wurden Modifikationen zur Verbesserung der Wasserstoffspeichereigenschaften vorgenommen und zahlreiche theoretische Studien durchgeführt.

Eine andere Kategorie von POPs, die hypervernetzten Polymere (HCPs), sind Copolymere, die aus vernetzten polymeren Ausgangsstoffen synthetisiert werden. Die textuellen Eigenschaften der starren Netzwerke können durch die Wahl der Monomere maßgeschneidert werden, was zu einer engen Porenstruktur, einem hohen Mikroporenvolumen und einer großen Oberfläche führt, was HCPs zu vielversprechenden Materialien für die Wasserstoffspeicherung macht. Kürzlich wurden HCPs aus chloriertem Polypropylen (CPP), das mit Polyethylenimin (PEI) gepfropft wurde, durch eine hydrothermale Aminierungsreaktion synthetisiert [26]. Es wurden sehr hohe Wasserstoffspeicherkapazitäten von 11,26 Gew.-% bei 77 K und 50 bar und 2,47 Gew.-% bei 300 K und 50 bar berichtet, aber die Form der Kurven folgte nicht der normalen Form, die für poröse Materialien bei 77 K

beobachtet wird. Die isothermische Adsorptionswärme wurde für eine der Proben mit 38,79 kJ mol⁻¹ berechnet. Ein solch hoher Enthalpiewert ist wahrscheinlich mit Chemisorption verbunden, obwohl behauptet wurde, dass der Adsorptionsprozess von CPP-g-PEI eine reversible physikalische Adsorption war.

Konjugierte mikroporöse Polymere (CMP) sind amorphe Polymere, die aus dreidimensionalen Netzwerkstrukturen bestehen, die aus aromatischen Verbindungen mit Konjugationsbindungen aufgebaut sind. Sie verfügen über ein hohes Mikroporenvolumen und eine große Oberfläche, wodurch sie sich potenziell für die Wasserstoffspeicherung eignen. Es wurden mehrere Studien durchgeführt, um die textuellen Eigenschaften von CMPs einzustellen, um ihre Wasserstoffspeicherkapazität zu verbessern. So wurde beispielsweise über die Variation der Struktur der Monomere berichtet, um die Porengröße und die Oberfläche zu verändern. Ähnlich wie bei MOFs und kohlenstoffbasierten Materialien wurde auch bei CMPs eine Dotierung mit Metallen (z. B. Pd, Li und Ca) und anderen Heteroatomen (z. B. N) vorgenommen, um ihre Wasserstoffspeicherkapazitäten zu verbessern - über einige Verbesserungen wurde berichtet.

Polymere mit intrinsischer Mikroporosität bestehen vollständig aus verschmolzenen Ringuntereinheiten, die so konzipiert sind, dass sie gleichzeitig starr und verformt sind, um den Raum ineffizient zu füllen. Dies führt zu einem kontinuierlichen Netzwerk von miteinander verbundenem freiem Volumen mit einer zugänglichen inneren Oberfläche von bis zu 2000 m² g⁻¹, was sie zusammen mit ihrer Verarbeitbarkeit in Lösung, ihrer chemischen Homogenität, ihrer Stabilität und ihrem geringen Gewicht für die Wasserstoffspeicherung attraktiv macht. Je nach Wahl der Monomere können die spezifischen Eigenschaften von PIMs maßgeschneidert werden. Es wurden Versuche unternommen, PIMs zu funktionalisieren, um ihre Wasserstoffadsorption zu verbessern, z. B. durch Substitution einer Untereinheit innerhalb des PIM-Netzwerks durch eine funktionelle Gruppe.

----- Ende von Block 8 -----

----- BLOCK 9 -----

9.1. Chemische Wasserstoffspeicherung

Bei der chemischen Wasserstoffspeicherung wird atomarer Wasserstoff chemisch in der Struktur eines Materials gebunden. Die Chemisorption kann zu relativ hohen Wasserstoffspeicherkapazitäten führen, aber die Kinetik der Wasserstoffaufnahme und -abgabe kann langsam sein; die Abgabe von Wasserstoff erfordert in der Regel hohe Temperaturen, wobei solche Materialien aufgrund der hohen Aktivierungsenergie eine irreversible Wasserstoffaufnahme aufweisen. Daher wurde der Verbesserung der

Thermodynamik, der Kinetik und der Zyklisierbarkeit der Wasserstoffaufnahme/-freisetzung bei chemischen Wasserstoffspeichern große Aufmerksamkeit gewidmet.

9.1.1. Metallhydride

Wasserstoff geht mit verschiedenen Metallen und Legierungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken eine Wechselwirkung ein und bildet Metallhydride. Eine der wichtigsten Eigenschaften, die Metallhydride für die Wasserstoffspeicherung attraktiv machen, ist ihre hohe volumetrische Speicherkapazität, die eine sicherere und kompaktere Speicherung ermöglicht als bei herkömmlichen Methoden der Druck- und LH₂-Speicherung. Metallhydride lassen sich in drei Gruppen einteilen: intermetallische Hydride, binäre Hydride und komplexe Metallhydride.

Intermetallische Hydride gelten als Niedertemperaturhydride, und die Wasserstoffspeicherkapazitäten von intermetallischen Legierungen des Typs AB₅, AB₂, A₂B und AB, bei denen keine Substitution durch andere Metalle stattfindet, sind aufgrund der Beschränkungen, die sich aus der Kristallstruktur und dem Einheitszellenvolumen ergeben, auf <2 Gew.-% begrenzt. Bei diesen Legierungen steht A für ein Element mit hoher Affinität zu Wasserstoff (in der Regel ein Erdalkali- oder Seltenerdmetall) und B für ein Element, das unter normalen Bedingungen kein stabiles Hydrid bildet (in der Regel ein Übergangsmetall). So kann beispielsweise LaNi₅, eine Legierung vom Typ AB₅, eine Wasserstoffspeicherkapazität von 1,4 Gew.-% erreichen, und FeTi, eine Legierung vom Typ AB, kann 1,9 Gew.-% Wasserstoff aufnehmen. Durch die teilweise Substitution mit anderen Metallen kann der Gleichgewichtsdruck eingestellt und die Stabilität kontrolliert werden, was ihre Praxistauglichkeit für die Wasserstoffspeicherung erhöhen würde. Die intermetallischen Hydride, die Wasserstoff in Zwischenräumen des Metallgitters speichern, weisen eine relativ schnelle Wasserstoffabsorptions-/Desorptionskinetik auf.

Auch die Bildung von Nanostrukturen wurde in großem Umfang genutzt, um die Eigenschaften von intermetallischen Hydriden zu verbessern. Aufgrund der geringen gravimetrischen Wasserstoffspeicherkapazität von interstitiellen Hydriden wurden andere Hydridtypen eingehend untersucht. Unter diesen ist das binäre Hydrid MgH₂ das am meisten untersuchte binäre Hydrid.

Magnesiumhydrid ist aufgrund seiner hohen theoretischen gravimetrischen (7,6 Gew.-%) und volumetrischen (110 g L⁻¹) Wasserstoffspeicherkapazitäten, seines geringen Gewichts und des hohen Vorkommens und der geringen Kosten von Mg-Metall für die Wasserstoffspeicherung attraktiv. Die Kinetik der Wasserstoffaufnahme und -abgabe ist jedoch langsam, und für die Wasserstoffdesorption sind hohe Temperaturen (typischerweise >300 °C bei 1 bar) erforderlich, was ihre Eignung und Effizienz für die praktische Wasserstoffspeicherung einschränkt. Ein weiteres binäres Hydrid, AlH₃, profitiert von den niedrigen Kosten und dem hohen Vorkommen von Al-Metall und hat außerdem eine hohe gravimetrische Wasserstoffspeicherkapazität von 10,1 Gew.-% H. Allerdings ist es schwierig, AlH₃ direkt aus seinen Bestandteilen zu synthetisieren, da dafür extreme Drücke (>1000 bar) und hohe Temperaturen erforderlich sind.

Komplexe Hydride (wie LiAlH_4 , NaAlH_4 , $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, LiBH_4 , $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ und $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$) haben aufgrund ihres hohen theoretischen gravimetrischen Wasserstoffgehalts viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Das Haupthindernis bei der Nutzung dieser Materialien für die Wasserstoffspeicherung ist jedoch ihre hohe Stabilität, die hohe Zersetzungstemperaturen erfordert, und ihre mangelnde Reversibilität. Um die mit diesen binären und komplexen Hydriden verbundenen Probleme zu überwinden, wurden verschiedene Strategien erforscht. Dazu gehören die Legierung mit anderen Elementen, die Zugabe von Katalysatoren, die Nanostrukturierung, das Nanokonfinement und die Bildung von Verbundwerkstoffen, um die Kinetik und Thermodynamik der Wasserstoffabgabe/-aufnahme zu verbessern. So wurde beispielsweise berichtet, dass Ti-dotiertes LiAlH_4 bis zu 7 Gew.-% Wasserstoff desorbieren kann, und zwar bereits bei Temperaturen von 80 °C. Das Material konnte unter außerordentlich milden Bedingungen fast auf seine ursprüngliche Desorptionsmenge aufgeladen werden, was die Verwendung von Dimethylether als Lösungsmittel erforderte. Die Nanostrukturierung verringert die Partikelgröße der Metallhydride, was zu einer verbesserten Oberfläche führen kann, die Anzahl der Keimbildungsstellen für Wasserstoffreaktionen erhöht und die Diffusionsdistanz für Wasserstoff verringert. Diese Eigenschaften würden wahrscheinlich zu einer schnelleren Kinetik führen und/oder die für die Wasserstoffdesorption erforderliche Enthalpie oder Aktivierungsenergie verringern. Die Nanokonzentration von Hydriden in porösen Materialien ermöglicht die Stabilisierung der NPs und verhindert, dass sie sich rekombinieren und Aggregate bilden - die Interaktion der Hydridpartikel mit der Porenoberfläche des Wirtsmaterials wird ebenfalls gefördert. Durch eine Kombination aus Nanokonzentration und Nanokatalyse wurden eine verbesserte Reversibilität der Wasserstoffspeicherung und eine niedrigere Dehydrierungs-Temperatur für nanokonzentriertes LiBH_4 im Vergleich zu LiBH_4 in Masse festgestellt. Offensichtlich wurden erhebliche Verbesserungen in Bezug auf die Verbesserung der Kinetik und/oder thermodynamischen Eigenschaften von Metallhydriden durch einzelne Ansätze oder eine Kombination von Strategien.

9.1.2. Flüssige organische Wasserstoffträger

Die Wasserstoffspeicherung in Form von flüssigen organischen Wasserstoffträgern (LOHC) ist in letzter Zeit auf großes Interesse gestoßen. Dies liegt einfach daran, dass LOHCs eine bequemere Art der Wasserstoffbereitstellung bieten. LOHCs können als organische Moleküle definiert werden, die Wasserstoff durch eine reversible katalytische Hydrierungsreaktion speichern und freisetzen können.

Wie in Abb. 9.1 gezeigt, wird ein wasserstoffarmes Molekül ($\text{H}_0\text{-LOHC}$) bei einem bestimmten Druck (z. B. 30 bar) und einer bestimmten Temperatur (z. B. 150 °C) in Gegenwart eines Katalysators hydriert, um ein wasserstoffreiches Molekül ($\text{H}_n\text{-LOHC}$) herzustellen. Das $\text{H}_n\text{-LOHC}$ -Molekül wird dann bei einer bestimmten Temperatur (z. B. 300 °C) und einem Druck von 1 bar in Gegenwart eines Katalysators dehydriert, um das $\text{H}_0\text{-LOHC}$ -Molekül und Wasserstoffgas zu erzeugen. Überschüssige Energie aus erneuerbaren Energiequellen (z. B.

Sonnen- oder Windenergie) kann zur Herstellung von grünem Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser verwendet werden. Dieser Wasserstoff kann durch Hydrierung des LOHC gespeichert werden - auf diese Weise wird die Logistik des Umgangs mit gasförmigem Wasserstoff vereinfacht. Darüber hinaus können auch grauer Wasserstoff (aus fossilen Brennstoffen) und blauer Wasserstoff (unter Einbeziehung der Kohlenstoffabscheidungstechnologie in die Produktion von grauem Wasserstoff) mit der LOHC-Methode gespeichert werden, sofern die gasförmigen Verunreinigungen nicht giftig für den Hydrierungskatalysator sind. Der hydrierte LOHC kann unter normalen Bedingungen (Umgebungstemperatur und -druck) über lange Zeiträume ohne Selbstentladung gespeichert werden, was möglicherweise eine saisonale Energiespeicherung ermöglichen könnte.

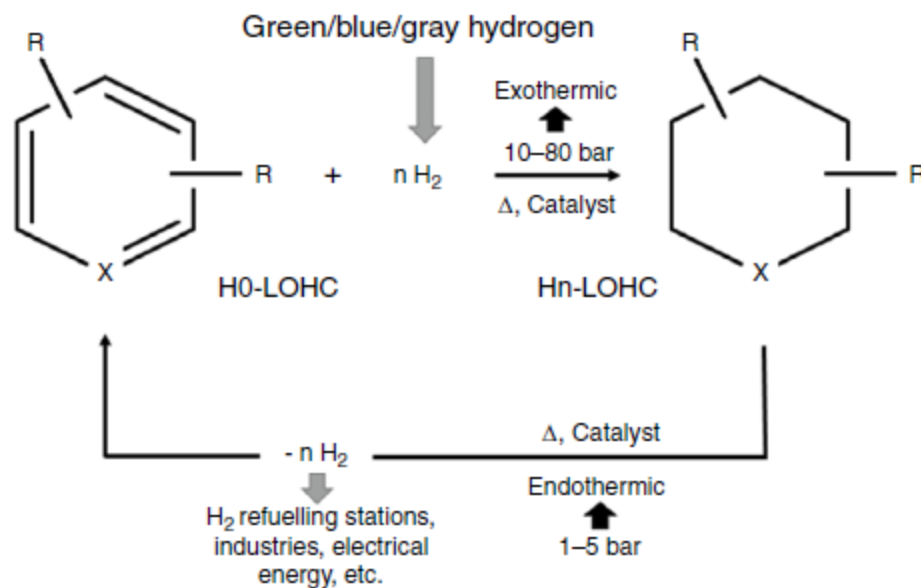


Abbildung 9.1 Das Konzept der Wasserstoffspeicherung mit LOHCs (R: Alkyl (z. B. Ethyl, Methyl) oder Aryl (z. B. Phenyl), X: Heteroatome (z. B. N), n: Anzahl der Moleküle).

Daher können LOHCs eine wichtige Rolle bei der Speicherung, dem Transport und dem Handel von Energie aus verschiedenen Quellen spielen. Darüber hinaus kann LOHC-Wasserstoff die Orte, an denen Wasserstoff erzeugt wird, mit den Orten, an denen er verbraucht wird, verbinden. So kann Wasserstoff beispielsweise als Ausgangsstoff für viele industrielle Prozesse (Chemie, Stahlverarbeitung, Lebensmittel, Glas usw.) und als Energiequelle für mobile und stationäre Stromanwendungen genutzt werden.

Die Reaktionsbedingungen für die Hydrierung und Dehydrierung hängen stark von den Eigenschaften des LOHC-Moleküls und dem verwendeten Katalysator ab. Einige Moleküle benötigen beispielsweise Temperaturen von ~300°C, um dehydriert zu werden, während andere bei <200°C dehydriert werden können. In diesem Fall gilt: Je höher die Reaktionsenthalpie des LOHC-Moleküls, desto höher die Dehydrierungstemperatur. Dies wird für LOHC-Moleküle später ausführlicher beschrieben. Die Verwendung von LOHCs für die Speicherung von Wasserstoff ist nicht neu. Die neuesten Entwicklungen auf diesem Gebiet

zeigen jedoch sehr einzigartige Eigenschaften von LOHCs, die ein breites Spektrum von Anwendungen abdecken.

9.1.3. Ammoniak

Ammoniak ist eine der vielversprechendsten chemischen Alternativen für die Speicherung von Wasserstoff (neben Druckgas und LH₂ selbst). Das Verfahren der Ammoniaksynthese (das Haber-Bosch-Verfahren) wird seit Anfang 1900 angewandt. Später in diesem Jahrhundert führte es zu einem erheblichen Anstieg der weltweiten Pflanzenproduktion, da Ammoniak als Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt wurde. Im Jahr 2019 wurde die weltweite jährliche Ammoniakproduktion auf ~170 Millionen Tonnen geschätzt. Obwohl Ammoniak ein kohlenstofffreies Molekül ist, ist der für seine Synthese benötigte Wasserstoff mit erheblichen Kohlenstoffemissionen verbunden, die durch die Reformierung von Erdgas und die Vergasung von Kohle entstehen - Verfahren, die auch heute noch für die Wasserstoffproduktion eingesetzt werden. Der Prozess der Ammoniaksynthese kann jedoch durch die Einführung der elektrolytischen Wasserstofferzeugung unter Verwendung erneuerbarer Energiequellen dekarbonisiert werden.

Ammoniak weist eine Wasserstoffdichte von 108,5 kg m⁻³ auf und verflüssigt sich bei einem Druck von 8,6 bara und einer Temperatur von 20 °C. Die beiden energieintensivsten Schritte zur Herstellung von Ammoniak sind zum einen die kryogene Destillation von Luft zur Erzeugung von reinem Stickstoff und zum anderen die Kompressionsstufen für Wasserstoff und Stickstoff, da das Haber-Bosch-Verfahren mit Reaktionsdrücken in der Größenordnung von 200 bar arbeitet. Bei der Synthesestufe werden in der Regel modifizierte Eisenkatalysatoren eingesetzt [59]. In jüngster Zeit wurden Anstrengungen unternommen, um Katalysatoren für die Niederdruck-Ammoniaksynthese zu entwickeln. Aus thermodynamischer Sicht begünstigt der Hochdruckbetrieb die Ammoniakproduktion, was bedeutet, dass die Anzahl der Recyclingschritte für nicht umgesetztes Gas im Niederdruckbetrieb deutlich erhöht werden muss. Ammoniak wird als Rohstoff für die Herstellung von Ammoniumnitrat- und Ammoniumsulfatdüngern (und als Vorprodukt von Sprengstoffen), Salpetersäure, Harnstoff, Hydrazin und Reinigungsmitteln verwendet.

Die erneuerbare Erzeugung von Ammoniak profitiert von mehreren positiven Faktoren. Im Gegensatz zu allen kohlenstoffbasierten Wasserstoffträgern ist für die Ammoniaksynthese kein Synthesegas oder Kohlendioxid (CO₂) erforderlich. Dies kommt Szenarien für die Ammoniakproduktion an Standorten wie Marokko zugute, wo es reichlich Sonnenenergie, aber nur wenige CO₂-produzierende Industrien gibt [60]. Hank et al. [60] haben unter bestimmten Modellannahmen für das Jahr 2030 nachgewiesen, dass Ammoniak die wirtschaftlichste Chemikalie (im Vergleich zu LH₂, NH₃, CH₃OH, LCH₄ und LOHC) für den Energieexport von Marokko nach Deutschland ist, wobei die Kosten für nach Deutschland gelieferten Ammoniak bei 124 € MWh_{LHV-1} liegen. Erneuerbarer Wasserstoff kann mit jeder nachhaltigen Energiequelle erzeugt werden, und die Stickstoffproduktion kann von kompakteren Technologien wie der Druckwechseladsorption profitieren. Es wurde berichtet, dass Ammoniak in Nordeuropa in einem Szenario, das vollständig auf erneuerbaren Energien

basiert, bis 2050 ein wettbewerbsfähiges Speicher- und Transportmedium für Windenergie sein wird, wobei die Ammoniakproduktionskosten voraussichtlich im Bereich von 431-528 € t⁻¹ (83-102 € MWhLHV⁻¹) liegen werden. In beiden genannten Beispielen sind die Kosten für erneuerbare Energien und die Kapitalinvestitionen für die Elektrolyse die Hauptkostenfaktoren.

Ammoniak für die Stromerzeugung findet Anwendung in Verbrennungsmotoren, Verbrennungsmotoren und Gasturbinen. Die Demonstration von Verbrennungsmotoren mit Ammoniak könnte eine künftige saubere Alternative für Dieselaggregate im industriellen Maßstab sein. Konventionelle Verbrennungsmotoren, die mit aus Ammoniak gewonnenem Wasserstoff betrieben werden, sind umfassend untersucht worden. Alkalische Verbrennungsmotoren sind besonders vielversprechend, da der gleichgewichtsbegrenzte Ammoniak-Reformierungsprozess Teile pro Million (ppm) an Restammoniak im wasserstoffreichen Strom erzeugt, die von der alkalischen Verbrennungstechnologie toleriert werden können. Bei PEM-BZ (<1 ppm NH₃ erforderlich) ist dies weniger der Fall, was auf den sauren Charakter der BZ-Membran zurückzuführen ist, die eine hohe Affinität für das alkalische Ammonium-Ion (NH₄⁺) aufweist.

Die Technologie der direkten Ammoniakverbrennung (alkalisch und Festoxid) ist weniger ausgereift. Die Verbrennung von Ammoniak mit Hilfe der Gasturbinentechnologie könnte als nachhaltige Alternative zu Erdgas erhebliche Lücken im Bereich der großen Stromerzeugungsanlagen (>100 MW) schließen. Sowohl Mitsubishi Hitachi Power Systems als auch Siemens haben über diesbezügliche Entwicklungen berichtet [64]. Die Nachrüstung von Brennkammern ist aufgrund der langsameren Verbrennung von Ammoniak erforderlich. Bei der Verbrennung von Ammoniak entstehen zusätzliche NO_x-Emissionen, aber eine anschließende Neutralisierung mit Ammoniak kann dieses Problem lösen, wobei Ammoniumnitrat entsteht. Auch die Verbrennung von Ammoniak-Erdgas-Gemischen wurde bereits demonstriert. Die Kombination dieser Aussichten auf künftige Endanwendungen in Verbindung mit der einfachen Herstellung von erneuerbarem Ammoniak unter Verwendung von elektrolytischem Wasserstoff und dem Ausbau der bestehenden Infrastruktur für die Lagerung und Verteilung von Ammoniak hat zu der Überzeugung geführt, dass Ammoniak in den kommenden Jahrzehnten die wichtigste chemische Alternative zu grünem Wasserstoff sein könnte.

9.1.4. Ameisensäure

Ameisensäure (FA), die einfachste Carbonsäure, hat aufgrund ihrer hohen Wasserstoffdichte (53,5 kg m⁻³) und ihres Vorkommens im flüssigen Zustand unter atmosphärischen Bedingungen großes Potenzial als Wasserstoffträger. FA findet breite Anwendung in der Leder- und Textilindustrie. Seine weltweite Produktionskapazität beträgt ~800.000 Tonnen pro Jahr. FA hat sowohl reaktive Carbonyl- als auch Hydroxylgruppen und ist daher ein wichtiger Baustein für die Herstellung verschiedener anderer Brennstoffe und Spezialchemikalien. FA wird in großem Maßstab durch die Hydrolyse von Methylformiat hergestellt, das seinerseits aus der Carbonylierungsreaktion von Methanol und Kohlenmonoxid (CO) bei erhöhtem Druck

hervorgeht. Von besonderem Interesse ist die direkte Synthese der Säure aus der Hydrierung von gelöstem CO₂ in Gegenwart eines homogenen Katalysators (z. B. RuCl₂(PTA)₄). Dimethylsulfoxid scheint ein gutes Lösungsmittel zu sein; im Vergleich zu Wasser als Lösungsmittel werden damit wesentlich höhere Ausbeuten an FA erzielt. Dieser Prozessweg bietet die Möglichkeit, erneuerbaren Wasserstoff und Abfall-CO₂ aus einer konzentrierten Punktquelle für die Wasserstoffspeicherung mit FA zu nutzen. Die Abtrennung und das Recycling von homogenen Katalysatoren und Lösungsmitteln erhöhen jedoch die Komplexität des Syntheseschrittes. Die Thermodynamik, die mit der FA-Synthese in einer Gasphasenreaktion verbunden ist, ist ungünstig. Außerdem sind die Korrosionseigenschaften von FA aufgrund seiner hohen Ionisationskonstante problematisch, wenn gängige Edeltähle wie SS304 und SS316 bei hohen Säurekonzentrationen oder erhöhten Temperaturen verwendet werden. Die Verwendung von Zirkoniumlegierungen hat sich als die wirtschaftlichste Alternative erwiesen, um die sauren Eigenschaften von FA zu tolerieren. Die Freisetzung von Wasserstoff (und CO₂) aus FA wird als seine Zersetzungsreaktion bezeichnet. Es kann eine Sekundärreaktion (eine unerwünschte Reaktion, zumindest für Niedertemperatur-FZ-Anwendungen) stattfinden, bei der CO und Wasser entstehen. Die CO-Vergiftung von Pt-haltigen PEM-FC-Anoden ist sehr besorgniserregend, wenn die Wasserstoffquelle aus der Reformierung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen stammt. Bis zu einem gewissen Grad wurden bimetallische Pt-Ru-FC-Katalysatoren entwickelt, die gegenüber CO toleranter sind. CO-haltige Wasserstoffströme haben zur Anwendung der Wassergasverschiebung und der Niedertemperatur-Methanisierungstechnologie in Reformierungssystemen geführt, um die CO-Konzentrationen auf akzeptable Werte (ppm) zu reduzieren. In jüngster Zeit hat die Demonstration neuer Katalysatoren wie Au/m-ZrO₂ eine hohe Selektivität für die Produktion von Wasserstoff (81,8 L gAu⁻¹ h⁻¹) und CO₂ aus FA in der wässrigen Phase bei Temperaturen von nur 80°C gezeigt. Es wurden CO-Gehalte von <9 ppm und die Wiederverwendbarkeit des Katalysators nachgewiesen. Bei der Anwendung von Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellen kann CO zusammen mit Wasserstoff als Brennstoffquelle verwendet werden. Diese Hochtemperatur-Brennstoffzellen befinden sich noch in der Entwicklung, scheinen aber eine vielversprechende Technologie zu sein. Das weltweit erste FA-basierte Kraftwerk wurde von der Eidgenössischen Technischen Hochschule und der GRT-Gruppe (Schweiz) entwickelt. Das Gerät basiert auf der Zersetzung von FA und nutzt einen PEM-BZ zur Erzeugung von bis zu 1 kW elektrischer Leistung mit einem Systemwirkungsgrad von 40-45 %. Direkte FA-Brennstoffzellen sind angesichts der hohen Energiedichte des Brennstoffs, des weltweiten Produktionsvolumens und des einfachen Transports vielversprechend. Die Elektrooxidation von FA ist jedoch nicht so einfach; die bei der Verwendung handelsüblicher Pt-Anoden gebildeten CO-Zwischenprodukte zeigen eine erhebliche Vergiftungswirkung. Pd ist anfällig für die Auflösung in starker Säure, und bimetallische Katalysatoren haben keine wesentliche Erhöhung der Aktivität und Haltbarkeit gezeigt. Nichtsdestotrotz werden die kontinuierlichen Entwicklungen auf dem Gebiet der Elektrokatalysatoren für direkte FA-FZ in den kommenden Jahren das Potenzial des Kraftstoffs als Energieträger für Wasserstoff sicherstellen.

9.1.5. Methanol

Neben FA ist Methanol ein weiteres C1-Molekül, das durch seine Synthese als Wasserstoffspeicher dienen kann. Methanol ist bei 20 °C und 1 atm flüssig, was seine Lagerung und seinen Transport in drucklosen Behältern vereinfacht, und es unterstützt eine Wasserstoffdichte von 100 kg m⁻³. Wie im Falle von FA kann die Herstellung von erneuerbarem Methanol durch die Kombination von CO₂-Emissionen aus einem bestehenden Prozess mit erneuerbarem Wasserstoff erfolgen. Die Methanolsynthese erfolgt in der Regel bei Reaktionstemperaturen von 200-300 °C und einem Druck von ~50 bar. Die Nutzung des Reaktanten ist aufgrund von Gleichgewichtsbeschränkungen unvollständig, daher ist ein Gasrecycling erforderlich.

Obwohl handelsübliche Methanolkatalysatoren CO/CO₂-Synthesegasgemische umwandeln, belastet die Verwendung von reinem CO₂ als Reaktant den Katalysator zusätzlich und beeinträchtigt seine Langlebigkeit aufgrund der Bildung von Wasser als Nebenprodukt. In der aktuellen Forschung auf dem Gebiet der sauberen Kraftstoffalternativen wurden zahlreiche Studien zur Katalysatormodifikation und -synthese für den direkten CO₂-zu-Methanol-Prozess durchgeführt, um die kinetischen Umsatzraten zu verbessern und die Lebensdauer des Katalysators zu erhöhen. Einer der Nachteile des CO₂-zu-Methanol-Verfahrens ist das höhere stöchiometrische Molverhältnis des erforderlichen Wasserstoffs - 3:1 (H₂:CO₂) - aufgrund der Bildung von Wasser als Nebenprodukt im Vergleich zum CO-Verfahren - 2:1 (H₂:CO). Dies hat zum Teil dazu geführt, dass alternative Synthesegasquellen wie die Vergasung von Biomasse, Abgase von Stahlwerken und die Pyrolyse/Vergasung von Siedlungsabfällen untersucht wurden.

In Italien hat das Öl- und Gasunternehmen Ente Nazionale Idrocarburi (ENI S.p.A.) einen Kraftstoff entwickelt, der 15 % Methanol und 5 % Bioethanol enthält und "A20" genannt wird. Der Kraftstoff ist mit Benzinfahrzeugen kompatibel, die ab 2001 hergestellt wurden. Weltweit gibt es zahlreiche Kraftstoffnormen zur Begrenzung des Sauerstoffgehalts in Kraftstoffen. Fahrzeuge, die mit reinem Methanol betrieben werden, sind eine große Chance. China, der weltweit größte Methanolproduzent, hat bis 2019 mehr als 10.000 mit Methanol betriebene Fahrzeuge (Pkw, Busse und Lkw) eingeführt. Mit Methanol betriebene Fahrzeuge weisen geringere Emissionen auf, und die Motoreffizienz steigt um bis zu 50 %, was auf ein höheres Druckverhältnis und ein niedrigeres stöchiometrisches Luft/Methanol-Verhältnis zurückzuführen ist. Methanol hat eine niedrige Cetanzahl (nicht für Selbstzündungsmotoren geeignet) und kann gut zur Herstellung von Dimethylether und Oxymethylenether als Dieselmotorkraftstoffalternativen verwendet werden. Der Handel und Transport von Methanol per Schiff könnte dazu führen, dass es weltweit als Schiffskraftstoff verwendet wird. Das erste kommerzielle Schiff, das Methanol verwendet hat, war 2015 die MS Stena Germanica, eine von Schweden betriebene Passagierfähre. Die Verbrennung von Methanol führt zu einer erheblichen Verringerung der SO_x-, NO_x-, CO_x- und Partikelemissionen im Vergleich zu Schwerölen und Destillaten für Schiffsantriebe.

Seit 2011 hat der Betrieb der Anlage für erneuerbares Methanol George Olah von Carbon Recycling International in Island große Aufmerksamkeit für die erneuerbare Herstellung von

Methanol erzeugt. Die Anlage produziert jährlich ~4000 Tonnen Methanol. Geothermische Energie für die Elektrolyse (6 MW) und emittiertes CO₂ (5500 Tonnen jährlich) aus dem geothermischen Kraftwerk Svartsengi werden als Input für die Produktionsanlage verwendet. In jüngster Zeit hat Carbon Recycling International seinen Fokus auf die Produktion von erneuerbarem Methanol im Rahmen der Projektkonsortien FReSMe und MefCO₂ auf das europäische Festland erweitert. Die Produktion von grünem Methanol wurde durch Unternehmen wie BioMCN (Niederlande), das Methanol aus Biogas herstellt, verstärkt.

Der in Methanol gespeicherte Wasserstoff kann durch Methanol-Dampfreformierung regeneriert werden, ein Verfahren, das bereits umfassend demonstriert wurde, und zwar für Brennstoffprozessoren im Multi-kW-Maßstab.

Der Prozess findet bei milden Temperaturen (250-400°C) statt. Bei der Verwendung herkömmlicher Cu/ZnO

Katalysatoren können aufgrund der Auswirkungen der umgekehrten Wasser-Gas-Shift-Reaktion CO-Konzentrationen von mehr als 2 % im Produkt auftreten. Natürlich ist CO in Niedertemperatur-FCs für die Stromerzeugung unerwünscht. Im Gegenteil, mit Katalysatoren auf PGM-Basis, wie z. B. Pd-In/Al₂O₃, wurde eine viel höhere Selektivität für CO₂- und H₂-Produkte nachgewiesen. Dennoch müssen selektive Methanisierung, bevorzugte Oxidation oder andere Trenntechniken vor der Niedertemperatur-FKW eingesetzt werden.

Direktmethanol-Brennstoffzellen wurden für tragbare Anwendungen mit geringer Leistung (<10 kW) unter Verwendung der PEM-Technologie (90-130°C) und bimetallischer Pt-Ru-Anodenkatalysatoren demonstriert. Derzeit liegen die Anodenkatalysatorbeladungen in der Größenordnung von 4 mg cm⁻², um hohe Umsatzraten des Methanols zu gewährleisten. Bei herkömmlichen HFKW ist die Anodenoxidationsreaktion nicht der kinetisch begrenzende Faktor. Folglich haben Methanol-FKW einen wesentlich geringeren Wirkungsgrad (~10 %), da sowohl die Anoden- als auch die Kathodenreaktion träge sind. Zu den Zukunftsaussichten gehören Verbesserungen des Katalysators zur Verringerung der Anodenkatalysatorbeladung und haltbarere Kathodenkatalysatoren (die bei hohen Einsatzkonzentrationen durch Methanol-Crossover beeinträchtigt werden), um die Effizienz der Methanol-FC zu erhöhen.

Insgesamt zeigt sich, dass die Herstellung von erneuerbarem Methanol ein praktikables Verfahren zur Wasserstoffspeicherung und Kohlenstoffbindung ist. Die Verbrennung von Methanol in Ottomotoren ermöglicht einen effizienteren und umweltfreundlicheren Motorbetrieb, während seine Herstellung durch künftige wirtschaftliche (Kosten der Elektrolysetechnik) und politische Faktoren (zunehmende Kohlenstoffbesteuerung) begünstigt werden wird.

----- Ende von Block 9 -----

----- BLOCK 10 -----

10.1. Vergleich verschiedener Wasserstoffspeichertechnologien

Die Kriterien für die Wasserstoffspeicherung an Bord von leichten Nutzfahrzeugen sind die strengsten, und

Wasserstoffspeicheroptionen wurden für solche Anwendungen umfassend untersucht. Abb. 10.1 vergleicht die volumetrischen und gravimetrischen Wasserstoffspeicherkapazitäten verschiedener Speicheroptionen sowie deren Kostenschätzungen mit den Zielen des US DOE für 2020 und 2025 sowie den endgültigen Wasserstoffspeicherzielen für Anwendungen an Bord. Neben diesen drei dargestellten Systemkriterien gibt es viele weitere technische Systemziele - in Bezug auf Haltbarkeit, Lade-/Entladeraten, Kraftstoffqualität sowie Umweltverträglichkeit und Sicherheit -, die für ein praktikables Wasserstoffspeichersystem gleichzeitig erfüllt werden müssen.

Komprimierte und/oder LH2-Speicher sind die am weitesten fortgeschrittenen Technologien, deren Speicherkapazitäten sich den geforderten Systemzielen annähern, wie in Abb. 10.1 dargestellt. Die derzeitigen Kostenschätzungen für die komprimierte Speicherung, die heute in leichten Nutzfahrzeugen eingesetzt wird, entsprechen jedoch noch nicht den Kostenzielen. Gegenwärtig erfüllen nur die chemischen Träger LOHC, Methanol und flüssiges Ammoniak die Kapazitätsanforderungen an ein Wasserstoffspeichersystem.

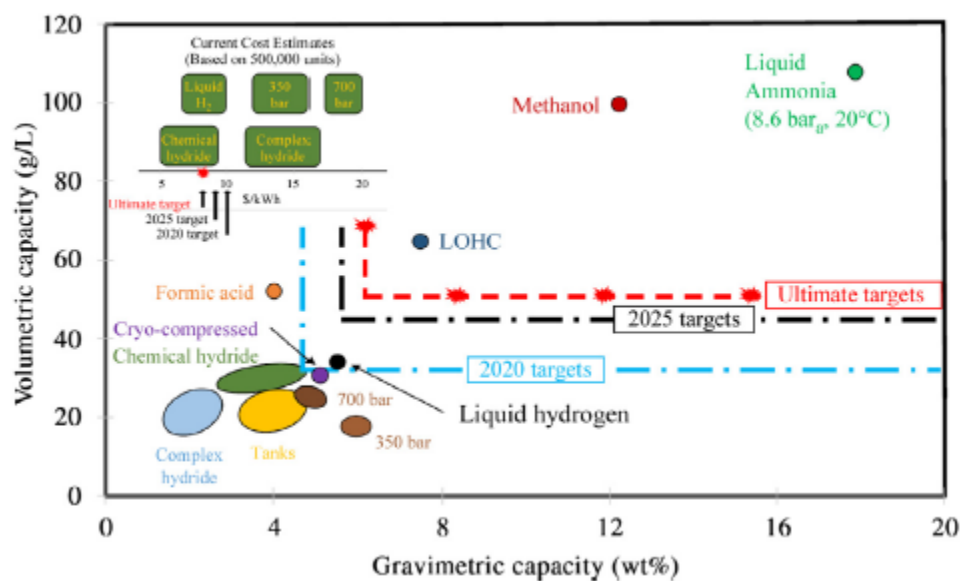


Abbildung 10.1 Aktueller Stand der Wasserstoffspeichersysteme - volumetrische und gravimetrische Wasserstoffdichte bestehender entwickelter Wasserstoffspeichersysteme in Bezug auf die Ziele des US DOE.

----- Ende des Blocks 10 -----
Referenzen

Henrietta W. Langmi, Nicolaas Engelbrecht, Phillimon M. Modisha, Dmitri Bessarabov. (2021). Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications: Hydrogen Production by Water Electrolysis. Elsevier.

TZIMAS, E., FILIOU, C., PETEVES, S., & VEYRET, J. (2003). WASSERSTOFFSPEICHERUNG: STAND DER TECHNIK UND ZUKUNFTSPERSPEKTIVE. Luxemburg: Amt für amtliche Veröffentlichungen der Europäischen: Gemeinschaften.

Industrielle Metallurgen, L. (2016, SEPTEMBER 15). Hydrogen Embrittlement of Steel. Abgerufen von imetllc.com: <https://www.imetllc.com/hydrogen-embrittlement-steel/#text=Wasserstoff%20versprödung%20ist%20ein%20Metall,Streckgrenze%20von%20dem%20Metall>.

Pfeifer, M. (2022, Januar 24). Eine Einführung in die Wasserstoffversprödung. Abgerufen von <https://www.corrosionpedia.com/>: <https://www.corrosionpedia.com/an-introduction-to-hydrogen-embrittlement/2/2568>

Wikipedia. (2022, März 06). Wasserstoffversprödung. Abgerufen von de.wikipedia.org: https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen_embrittlement#cite_note-31

Sdanghi, G., Maranzana, G., Celzard, A., & Fierro, V. (2019). Überblick über die aktuellen Technologien und Leistungen der Wasserstoffkompression für stationäre und automobiler Anwendungen. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 102, 150-170.

Fleming, P. (2021, 8. März). Der Joule-Thomson-Effekt. Abrufbar unter <https://chem.libretexts.org>: <https://chem.libretexts.org/@go/page/84312>

Industrielle Metallurgen, L. (2016, SEPTEMBER 15). Wasserstoffversprödung von Stahl. Abgerufen von

Mander, P. (2013, Januar 1). Joule, Thomson und die Geburt der großen Wissenschaft. Abgerufen von CarnotCycle, dem klassischen Blog zur Thermodynamik: <https://carnotcycle.wordpress.com/tag/inversion-curve/>

Wikipedia, T. F. (2022, 11. Februar). Joule-Thomson-Effekt. Abgerufen von Wikipedia, der freien Enzyklopädie: https://en.wikipedia.org/wiki/Joule_%E2%80%93_Thomson-Effekt.

Winterbone, D. (1997). Fortgeschrittene Thermodynamik für Ingenieure. London: John Wiley & Sons, Inc.

Auf Abbildungen und Tabellen wird in der Überschrift verwiesen, sofern zutreffend.