

Thomas Schmidt

Wasserstofftechnik

Grundlagen, Systeme, Anwendung, Wirtschaft



3., überarbeitete Auflage

HANSER



Bleiben Sie auf dem Laufenden!

Hanser Newsletter informieren Sie regelmäßig über neue Bücher und Termine aus den verschiedenen Bereichen der Technik. Profitieren Sie auch von Gewinnspielen und exklusiven Leseproben. Gleich anmelden unter

www.hanser-fachbuch.de/newsletter

Thomas Schmidt

Wasserstofftechnik

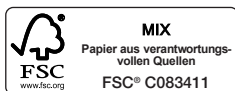
Grundlagen, Systeme, Anwendung, Wirtschaft

3., überarbeitete Auflage

HANSER

Über den Autor:

Prof. Dr.-Ing. Thomas Schmidt, Fachhochschule Münster, Abt. Steinfurt



Print-ISBN: 978-3-446-47912-8

E-Book-ISBN: 978-3-446-48074-2

Alle in diesem Werk enthaltenen Informationen, Verfahren und Darstellungen wurden zum Zeitpunkt der Veröffentlichung nach bestem Wissen zusammengestellt. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die im vorliegenden Werk enthaltenen Informationen für Autor:innen, Herausgeber:innen und Verlag mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autor:innen, Herausgeber:innen und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Weise aus der Benutzung dieser Informationen – oder Teilen davon – entsteht. Ebenso wenig übernehmen Autor:innen, Herausgeber:innen und Verlag die Gewähr dafür, dass die beschriebenen Verfahren usw. frei von Schutzrechten Dritter sind. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt also auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die endgültige Entscheidung über die Eignung der Informationen für die vorgesehene Verwendung in einer bestimmten Anwendung liegt in der alleinigen Verantwortung des Nutzers.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Werkes, oder Teilen daraus, vorbehalten. Wir behalten uns auch eine Nutzung des Werks für Zwecke des Text- und Data Mining nach § 44b UrhG ausdrücklich vor. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder einem anderen Verfahren), auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – mit Ausnahme der in den §§ 53, 54 UrhG genannten Sonderfälle –, reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 2024 Carl Hanser Verlag München,

www.hanser-fachbuch.de

Lektorat: Julia Stepp

Herstellung: Der Buchmacher – Arthur Lenner, Windach

Coverkonzept: Marc Müller-Bremer, www.rebranding.de, München

Covergestaltung: Max Kostopoulos

Titelmotiv: © stock.adobe.com/AA+W

Satz: Eberl & Koesel Studio, Kempten

Druck: CPI Books GmbH, Leck

Printed in Germany

Inhalt

Vorwort	XI
Die Autoren	XIII
1 Einführung	1
1.1 Das Interesse am Element Wasserstoff	1
1.1.1 Zielvorgaben der Politik	5
1.1.2 Strategien zur Einführung einer Wasserstoffwirtschaft ..	7
1.2 Wasserstoff im öffentlichen Diskurs der ökologischen Transformation	12
1.3 Der Inhalt dieses Buches	16
1.4 Die Form dieses Buches	17
2 Eigenschaften des Wasserstoffs	19
2.1 Grundlegende physikalische und chemische Eigenschaften von Wasserstoff	24
2.2 Das thermodynamische Verhalten von Wasserstoff	28
2.2.1 Zustandsgrößen und 1. Hauptsatz der Thermodynamik ..	29
2.2.2 Die Phasengrenzen	39
2.2.3 Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik	41
2.2.4 Die spezifische Wärmekapazität	47
2.2.5 Die polytrope Zustandsänderung	54
2.2.6 Wirkungs- oder Nutzungsgrade	58
2.2.7 Freiheitsgrade eines Wasserstoffsystems	62
2.2.8 Flüssiger und fester Wasserstoff	62
2.2.9 Viskosität des n-Wasserstoffs	64
2.2.10 Der Thomson-Joule-Effekt des Wasserstoffs	66
2.2.11 Die Wärmeleitfähigkeit	70
2.2.12 Anteile und Konzentrationen von Mischungen	72
2.2.13 Mischungsregeln	78

2.3	Die Klassifizierung als Produkt	81
2.4	Permeationseigenschaft des Wasserstoffs	83
2.4.1	Permeation durch metallische Werkstoffe	85
2.4.2	Permeation des Wasserstoffs durch Polymere	99
2.5	Metallische Werkstoffe unter Wasserstoffeinfluss	104
2.5.1	Gefährdungspotenziale für die Wasserstoffversprödung ..	104
2.5.2	Einschätzung des Gefahrenpotenzials für bestehende Stahlleitungen hinsichtlich Wasserstoffversprödung	113
2.5.3	Auslegung von Bauteilen gegen Wasserstoff induzierten Sprödbbruch	116
2.5.3.1	Spannungs- und Verformungszustände in beanspruchten Bauteilen	118
2.5.3.2	Grundregeln zum Betrieb mit rissgefährdeten Bauteilen	122
2.5.3.3	Die Grenztragfähigkeit	123
2.5.3.4	Die spezifische Riss- oder Bruchenergie	127
2.5.3.5	Bruchmechanische Bewertung von Bauteilen unter quasistatischer Beanspruchung	130
2.5.3.6	Ermüdungsbruch unter Wasserstoffeinfluss	135
2.5.3.7	Bewertung von zyklischen Belastungen unter Wasserstoffeinfluss	140
2.5.3.8	Dauerfestigkeitsnachweis für Wasserstoff- Pipelinesysteme	142
2.6	Sicherheit im Umgang mit Wasserstoff	144
2.6.1	Explosionsgrenzen von Wasserstoff	148
2.6.2	Praktische Anleitung zum Explosionsschutz	156
2.6.3	Vermeidung von Sicherheitsrisiken beim Einsatz von Wasserstoff als Energieträger	161
2.7	Enthalpieänderung chemischer Reaktionen	164
2.7.1	Standardzustände chemischer Reaktionen	164
2.7.2	Verbrennung von Wasserstoff	169
2.7.2.1	Spezifische Kenngrößen der Verbrennung	169
2.7.2.2	Abgaszusammensetzung	171
3	Wirtschaftlichkeit von Wasserstoffprojekten	181
3.1	Investition	183
3.2	Kapitalwertmethode	185
3.2.1	Diskontierter Cashflow	187
3.2.2	Sensitivitätsanalyse	191

4	Technologiefade mit Wasserstoff	193
4.1	Die aktuelle Welt des Wasserstoffs	194
4.2	Sektorkopplung	198
4.3	Entwicklungsszenarien des Wasserstoffeinsatzes in Deutschland	202
4.4	Ausbau der Transportwege	208
4.5	Potenzial des Wasserstoffs zur Reduzierung der Treibhausgase..	212
5	Erzeugung von Wasserstoff	217
5.1	Erzeugung von Wasserstoff aus fossilen Quellen	219
5.1.1	Dampfreformierung	220
5.1.2	Partielle Oxidation	227
5.1.3	Autotherme Reformierung	229
5.1.4	Kohle- und Biomassenvergasung	234
5.1.5	Carbon Capture and Storage – die Verwahrung von Kohlendioxid im Untergrund	237
5.1.5.1	Grundlagen der Gasspeicherung im porösen Gestein	244
5.1.5.2	Verrohrung einer Bohrung	247
5.1.5.3	Betrieb und Überwachung von Kohlendioxid- speichern	248
5.1.5.4	Transport von Kohlendioxid	249
5.1.6	Die thermische Pyrolyse	252
5.2	Elektrolytische Verfahren zur Wasserstofferzeugung	255
5.2.1	Die elektrochemischen Grundlagen der Elektrolyse	257
5.2.2	Die Thermodynamik der Elektrolyse	260
5.2.2.1	Temperaturbereich bis 100 °C	261
5.2.2.2	Die Bedeutung der freien Enthalpie für die Elektrolyse	263
5.2.2.3	Der Hochtemperaturbereich bei der Wasserelektrolyse	266
5.2.3	Die Effizienz der Elektrolyse	268
5.2.4	Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (PEM)	272
5.2.5	Alkalische Elektrolyse (AEL)	278
5.2.6	Hochtemperaturelektrolyse (SOEC)	285
5.2.7	Anionenaustauschmembran-Elektrolyse (AEM)	291
5.3	Biologische Wasserstofferzeugung	293
5.3.1	Biophotolyse	294
5.3.2	Mikrobielle Elektrolyse (MEC)	295

5.3.3	Fermentation	296
5.3.3.1	Photofermentation	299
5.3.3.2	Dunkle Fermentation	299
5.4	Verfahren zur Wasserstoffreinigung	302
5.4.1	Methoden zur Wasserstoffaufbereitung	304
5.4.2	Besonderheiten bei der Membrantrennung	307
6	Transport von Wasserstoff	309
6.1	Leitungsgebundener Transport von Wasserstoff	309
6.2	Wasserstoffeinspeisung in Rohrleitungsnetze	319
6.3	Kompensation des Druckverlustes auf dem Transportsystem ...	324
6.4	Verwendung von nicht ortsfesten Transportbehältern	329
6.5	Liquid Organic Hydrogen Carrier	331
6.6	Transport von Wasserstoff in Ammoniak	334
6.7	Odorierung des Wasserstoffs	335
7	Energiewandlungsmaschinen für Wasserstoff	341
7.1	Verdichter für die Kompression von Wasserstoff	341
7.1.1	Kolbenverdichter	343
7.1.2	Membranverdichter	352
7.1.3	Schraubenverdichter	355
7.1.4	Turboverdichter	356
7.2	Gasmotoren und Gasturbinen in der zukünftigen Wasserstoffwelt	359
7.3	Expansionsanlagen in Wasserstofftransportsystemen	364
8	Verflüssigung von Wasserstoff	371
8.1	Grundlagen der Wasserstoffverflüssigung	372
8.2	Verflüssigungsprozesse	375
8.2.1	Ergänzungen zum Verflüssigungsprozess	378
8.2.2	Zur Energiebilanz des Verflüssigungsprozesses	380
9	Speicher für den Wasserstoff	385
9.1	Untertägige Speicherung von Wasserstoff	389
9.1.1	Geologische Voraussetzungen für die untertägige Wasserstoffspeicherung	389
9.1.2	Grundlagen der untertägigen Speicherung in Salzkavernen	391

9.1.3	Das Solverfahren von Salzkavernen	393
9.1.4	Gastechnische Ausrüstung von Speicherkavernen	395
9.1.5	Wasserstoff als Blanketmedium und als Speichergut	397
9.1.6	Kriterien für die Festlegung der Betriebsparameter	400
9.1.7	Obertägige Speicheranlagen	407
9.2	Wasserstoff in ortsfesten und beweglichen Druckbehältern	413
9.3	Speicherung von flüssigem Wasserstoff	416
9.4	Alternative physikalische Speicherverfahren	419
9.5	Stoffliche Wasserstoffspeicher	421
10	Anwendungen für Wasserstoff	425
10.1	Anwendungen im Industriesektor	425
10.1.1	Wasserstoff als Schlüssel zum klimaneutralen Stahl	426
10.1.2	Wasserstoff als Teil der Ammoniaksynthese	429
10.1.3	Wasserstoff wird zu Methanol	433
10.1.4	Wasserstoff für Prozesswärme in der metall- verarbeitenden Industrie	434
10.2	Wasserstoff im Mobilitätssektor	434
10.2.1	Wasserstoff im öffentlichen Nahverkehr	435
10.2.2	Wasserstoff im Schienenverkehr	437
10.2.3	Wasserstoff bei Pkw und Zweirädern	439
10.2.4	Wasserstoff im Nutzfahrzeugbereich	441
10.2.5	Wasserstoff in Wasser-, Luft- und Raumfahrzeugen	443
10.2.6	Wasserstofftankstellen	446
10.3	Wasserstoff für Brennstoffzellen	449
10.3.1	Die Thermodynamik der Brennstoffzelle	450
10.3.2	Die Brennstoffzelle am Beispiel der PEMFC	451
10.3.3	Die alkalische Brennstoffzelle	455
10.3.4	Die phosphorsaure Brennstoffzelle	455
10.3.5	Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle	456
10.3.6	Die oxidkeramische Brennstoffzelle	456
10.3.7	Wasserstoff in Brennstoffzellen für grünen Ammoniak ..	457
10.4	Wasserstoff zur Umwandlung von Treibhausgasen	459
10.5	Wasserstoff in lokalen Netzen	465
10.5.1	Beurteilung der Wasserstoffversprödung	468
10.5.2	Einfluss der Odorierung auf die Wasserstoffreinheit	472
10.5.3	Rohrnetze als Energiespeicher für Wasserstoff	473
10.6	Wasserstoff im Wärmemarkt	481

Literaturverzeichnis	483
Anhang A	493
1 Stoffdaten des n-Wasserstoffs	493
1.1 T,s -Diagramm	493
1.2 Realgaszahlen des n-Wasserstoffs	494
1.3 Spezifische Wärmekapazität	495
1.4 Isentropenexponent	495
1.5 h,s -Diagramm	496
1.6 Wärmeleitfähigkeit des n-Wasserstoffs	496
2 Bruchmechanische Werkstoffkennwerte	497
3 Explosionsschutz	499
4 Verbrennung von Wasserstoff	501
5 Spezifische Energiekosten in der Pkw-Mobilität	502
6 Entwicklungsszenarien des Wasserstoffeinsatzes in Deutschland und in anderen Ländern	502
7 Daten zur Elektrolyse	504
8 Zur Verflüssigung von Wasserstoff	504
9 Zur Speicherung von Wasserstoff	506
10 Grüner Ammoniak	507
Anhang B: Einheiten und deren Umrechnungen	509
Anhang C: Formelzeichen und Einheiten	513
Anhang D: Abkürzungen und Eigennamen	521
Index	525



Der Verlag und die Autoren haben sich mit der Problematik einer gendergerechten Sprache intensiv beschäftigt. Um eine optimale Lesbarkeit und Verständlichkeit sicherzustellen, wird in diesem Werk auf Gendersternchen und sonstige Varianten verzichtet; diese Entscheidung basiert auf der Empfehlung des Rates für deutsche Rechtschreibung. Grundsätzlich respektieren der Verlag und die Autoren alle Menschen unabhängig von ihrem Geschlecht, ihrer Sexualität, ihrer Hautfarbe, ihrer Herkunft und ihrer nationalen Zugehörigkeit.

Vorwort

Im Zeichen der heutigen politischen und ökologischen Krisen sind zwei Jahre energiepolitisch ein langer Zeitraum. Seit der Veröffentlichung der zweiten Auflage meines Buches im März 2022 sind aus Planspielen über die Bedeutung der Wasserstofftechnologie konkrete Projekte mit grünem Wasserstoff entstanden. Bestehende Gasnetze werden als Kern eines zukünftigen grünen, überregionalen Wasserstoffnetzes umgestellt. Neu errichtete LNG-Terminals werden bereits für den zukünftigen Einsatz mit grünem Wasserstoff und Ammoniak vorbereitet. Elektrolyseanlagen in Deutschland sind Teil konkreter Planungen. Das sind ausreichende Gründe, um eine dritte Auflage zu veröffentlichen. Im Zuge dessen möchte ich auch auf mein zwischenzeitlich erschienenenes Buch *Wasserstofftechnik. Aufgaben und Lösungen* (ISBN 978-3-446-47227-3) hinweisen, das eine optimale Ergänzung zum vorliegenden Werk darstellt.

Mein Ziel ist es, ein zusammenfassendes Lehrbuch für die Ausbildung von technischem Fachpersonal zu konzipieren. Ich bin dem Carl Hanser Verlag und insbesondere Frau Julia Stepp für die Unterstützung bei der Umsetzung dieser Idee dankbar.

Die Suche nach der zukünftigen Rolle des Wasserstoffs im Rahmen der Energiewende macht eine umfassende Darstellung notwendig, die einen „roten Faden“ durch das umfängliche Thema aus Sicht eines an der industriellen Praxis orientierten Ingenieurwissenschaftlers liefert. Wasserstoff als explosionsfähiges Gas, als Energieträger und als Grundstoff für die industrielle Anwendung hat viele Gemeinsamkeiten zum Methan und damit zum Erdgas. Wir können dabei auch auf die Erfahrungen aus den ersten hundert Jahren der Gaswirtschaft bis zum Beginn des Erdgaszeitalters Mitte der 1960er-Jahre mit dem wasserstoffhaltigen Stadt- und Kokereigas zurückgreifen. Die sachlichen Überschneidungen, die vorhandenen Erfahrungen im Umgang mit Gasen verschiedenster Herkunft und Zusammensetzung, aber auch die Unterschiede in einem überschaubaren Rahmen interessant und nachvollziehbar darzustellen, sind für mich als Autor eine Herausforderung. Auch in dieser dritten Auflage konnte ich diese Aufgabe nur mit der Unterstützung vieler Menschen und Unternehmen, die sich der Verwirklichung der Wasserstoff-

wirtschaft und einer nachhaltigen Energiewende in Deutschland verschrieben haben, gerecht werden.

Es ist mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle die unterstützenden Unternehmen zu nennen, die im Zuge der Weiterentwicklung des Buches neu hinzugekommen sind oder ihre in früheren Auflagen gelieferten Informationen aktualisiert haben. Hierzu zähle ich die Unternehmen und Institutionen Aerzener Maschinenfabrik GmbH, Robert Bosch GmbH, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Emcel GmbH, Enapter S.r.l., Fraunhofer-Institut für Werkzeugmaschinen und Umformtechnik (IWU), Hoeller Elektrolyzer GmbH, Hydrogenious LOHC Technologies GmbH, MAN Energy Solutions SE, McPhy Energy Deutschland GmbH, MTU Aero Engines AG, Nowega GmbH, Sauer & Sohn Maschinenbau GmbH, Siemens Energy Global GmbH & Co. KG, Sunfire GmbH, thyssenkrupp Steel Europe AG, Thyssengas GmbH, Vopak Terminal Europoort (Rotterdam) sowie Wystrach GmbH.

Steinfurt, Mai 2024

Thomas Schmidt

Die Autoren



Thomas Schmidt, Dr.-Ing. (Maschinenbau),
FH Münster, Fachbereich Energie · Gebäude · Umwelt



Maximilian Schmidt, Dr. rer. nat. (Physik),
Abschnitt 1.2, Abschnitt 10.5.1



Andrea Wilkening, M.Sc. (Wirtschaftsingenieur-
wesen), Abschnitt 10.5.3

In diesem Kapitel geht es zunächst um die Frage, warum das Thema Wasserstoff von Interesse ist. Was bewegt mich, zu Erzeugung, Transport, Speicherung, Verflüssigung, Anwendung von Wasserstoff und weiteren Sachthemen ein viele Facetten umfassendes Fachbuch zu schreiben, obwohl es bereits Literatur gibt, die sich vornehmlich mit Wasserstoff beschäftigt, und die Anzahl der weltweit in den letzten Jahren erschienenen Studien und Untersuchungen schon unübersichtlich groß ist?

■ 1.1 Das Interesse am Element Wasserstoff

Die Idee, dieses Fachbuch zu schreiben, ist mir im heißen Sommer 2018 gekommen. Da sich die ungewöhnlich lang andauernde Hitze auch im Jahr 2019 und den darauffolgenden Jahren wiederholte, möchte ich mit einer Reminiszenz beginnen. Zwei Jahre hintereinander litt Europa über Wochen unter einem extrem heißen Sommer mit Temperaturen knapp unter vierzig Grad. Der Sommer 2018 mit seinen extremen Wetterverhältnissen war also kein singuläres Ereignis, wie in Bild 1.1 dokumentiert.

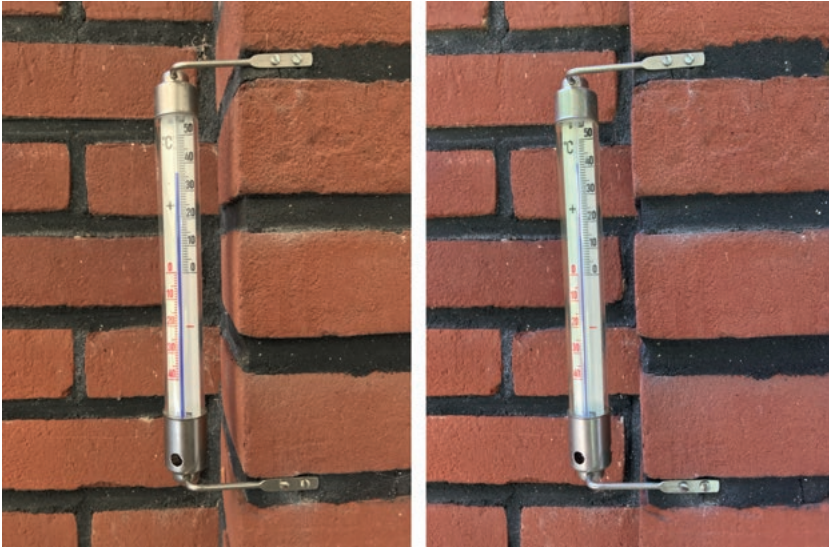


Bild 1.1 Temperaturmessungen in Bad Oeynhausen (Westfalen) am 27. Juli 2018 gegen 17 Uhr (links, 36,5 °C) und am 19. Juli 2022 gegen 16 Uhr (rechts, 41,5 °C)

Bereits drei Jahre zuvor stöhnte der Süden Deutschlands unter Temperaturen bis 40 °C (Kitzingen am Main, 7. August 2015). Die Sommermonate 2018 waren verbunden mit einer bis dahin ungewöhnlichen, sich über Monate erstreckenden Trockenheit. Bild 1.2 lässt dies deutlich am geringen Wasserstand der Weser an der Porta Westfalica mit nur noch knapp 90 cm Anfang September 2018 erkennen. Um diesen Wert einschätzen zu können, sei darauf verwiesen, dass der über Jahrzehnte ermittelte niedrigste Wert der Wasserstände an der Mittelweser etwa um die Hälfte höher war. In den Sommern danach wiederholten sich die extremen Wetterverhältnisse und die über Monate währende Trockenheit bedrohte in Teilen Westdeutschlands neben der Flora auch die Trinkwasserversorgung der Bevölkerung. Zum Jahreswechsel 2023/2024 stellte ich fest, dass die Extremwetterlagen mit Hitze und Starkregen und ihre Folgen wie weit verbreitete Dürre und Flächenbrände, aber auch Zeiten mit extremem Hochwasser in Europa stark zugenommen haben. Die von der Wissenschaft in unzähligen Untersuchungen getroffene Aussage über die von Menschen verursachte Klimaveränderung auf unserer Erde wird unter den geschilderten Umständen zur Gewissheit.

Die Frankfurter Allgemeine Zeitung veröffentlichte am 26. Juni 2019 in ihrer Mittwochs Ausgabe unter der Rubrik „Natur und Wissenschaft“ unter einer beeindruckenden Farbgrafik von Ed Hawkins (2019) folgenden kurzen, aber bestechend zutreffenden Artikel von Müller-Jung (2019, S. N1):

„So einfach wie möglich, aber auch nicht einfacher – der Aufruf an die Wissenschaftler, die immer komplexer scheinenden Vorgänge in der Natur verständlich

und zugleich korrekt zu erklären, wird Albert Einstein zugeschrieben. Und es stimmt ja, heute wie damals: Die Wissenschaft macht es ihrem Publikum nicht immer einfach. Auf den ersten Blick einleuchtend ist sie selten, und sie ist es umso weniger, je abstrakter ein Phänomen daherkommt. Auch die globale Erwärmung ist für viele ein solches Abstraktum. Und wären da nicht die sich häufenden Ausreißer wie die Hitze dieser Tage, die lange als reines Wetterphänomen wahrgenommen wurden, viele würden wohl weiter zweifeln, ob Klimaschutz und Klimapolitik sinnvoll sind.

Dass sich das geändert hat, dass die ökologische Gefahr heute mehrheitlich gesehen wird, wie sie zivilisatorisch gesehen werden muss, nämlich als rasende Bedrohung für Mensch und Natur, das ist auch dem britischen Klimaforscher Ed Hawkins von der University of Reading mit seinen ikonografischen Farbgrafiken zu verdanken. Hawkins visualisiert Jahresdurchschnittstemperaturen in Streifenmustern. Die Daten stammen von Wetterdiensten oder dem Berkeley-Messdatensatz. Dargestellt in blauen oder roten Farbtönen sind die Temperaturabweichungen vom langjährigen Mittel, gemessen zwischen 1970 und 2000. Datenlücken sind weiß. In diesem Jahr nun hat Hawkins die Jahresstreifen aus allen Ländern der Erde seit dem Jahr 1990 zu einem gewaltigen Farbmosaik zusammengestellt. Auf den ersten Blick und für jeden ist die Dramatik der jüngsten Erwärmung erkennbar – mehr als eigentlich: der „Notstand“, das Krisenhafte, das die Klimaaktivisten und Forscher heute gleichermaßen beklagen, sticht sofort ins Auge: Es ist die beispiellose Beschleunigung des Klimawandels in der jüngsten Vergangenheit. Viele Zahlen braucht es nicht, die Farben sprechen hier eine klare Sprache.“



Bild 1.2 Die Weser als Rinnsal am 2. September 2018 mit einem Wasserstand von 90 cm bei Bad Oeynhausen (Westfalen)

„Ein Bild sagt mehr als tausend Worte“ wäre die treffende Einführung in die Beschreibung von Bild 1.3, für das als Überschrift auch gelten könnte: „Der Planet glüht“.

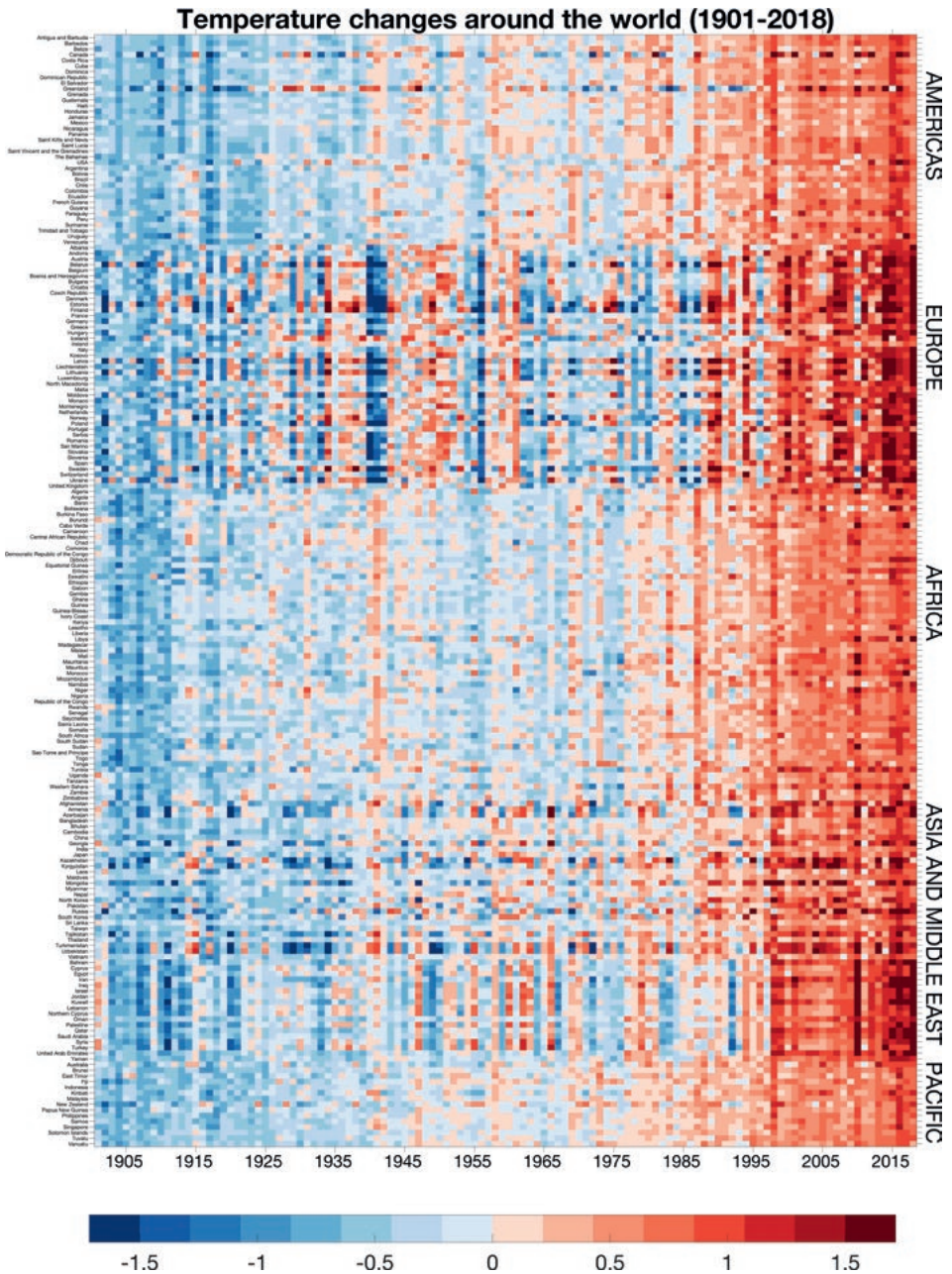


Bild 1.3 Visualisierte Abweichungen der Jahresdurchschnittstemperaturen der Jahre 1901 bis 2018 in der FAZ-Ausgabe vom 20. Juni 2019 (© Ed Hawkins)

1.1.1 Zielvorgaben der Politik

Dieser Einsicht folgend hat sich die Bundesregierung mit der Unterschrift zur Pariser Klimakonferenz verpflichtet, den Ausstoß von klimaschädlichen Gasen (CO_2 -äq.) gegenüber dem Stand von 1990 um 95 % zu senken. Nach dem Klimaschutzplan 2050 des Umweltbundesamtes (UBA) nach T. Schmeja et al. (2016, S. 7) haben die Beschlüsse der Pariser Klimakonferenz Ende 2015 zur Folge, dass bei konsequenter Umsetzung die gesellschaftliche und wirtschaftliche Zukunft der Weltgemeinschaft kohlenstoffarm und klimaverträglich sein muss. Das Ziel weltweiten Handelns muss sein, maximal 2°C , besser $1,5^\circ\text{C}$ Temperaturerhöhung gegenüber dem vorindustriellen Temperaturniveau nicht zu überschreiten. Anderenfalls droht der Gattung Mensch die Unbewohnbarkeit des Planeten.

Bereits nach der 3. Internationalen Klimakonferenz von Kyoto 1997 (COP 3) wurde eine Klimarahmenkonvention mit Begrenzungsverpflichtungen international vereinbart. Seitdem haben sich in Deutschland Politik, Gesellschaft und Wirtschaft aufgemacht, die zuvor genannten Ziele in Umsetzungsvorhaben zu beschreiben.

Um die Ziele aus dem Klimaschutzgesetz 2021 zu erreichen, müssen die einzelnen Sektoren jeweils ihren Beitrag zur Reduzierung der noch weiter zunehmenden schädlichen Treibhausgasemissionen (THG-Emissionen aus Kohlendioxid, Methan und Lachgas) beisteuern, deren ansteigende Konzentration seit Mitte des letzten Jahrhunderts Bild 1.4 zu entnehmen ist. Schaut man auf den Emissionsanteil der einzelnen Sektoren wie Energiewirtschaft, Verkehr, Landwirtschaft etc. in Bild 1.5, sind im Sektor Verkehr keine wirklich signifikanten Reduktionen gegenüber dem Stand von 1990 zu erkennen. Der technische Fortschritt in der Abgas- und Motorentechnik wird durch den Anstieg des Pkw-Verkehrs und Schwerlastverkehrs in den vergangenen 30 Jahren und durch ein verändertes privates Käuferverhalten – steigender Anteil verbrauchsintensiver SUV am Pkw-Bestand – hinsichtlich der Abgasmengen konterkariert. Auch der Rückgang der Treibhausgasemissionen im Gebäudesektor stagniert. Wie in Zukunft die Wohnhäuser und gewerblich genutzten Gebäude mit Wärme versorgt werden sollen, wenn Erdgas und Erdöl nicht mehr zur Verfügung stehen, ist in Deutschland Gegenstand der kommunalen Wärmeplanung. Ein „Weiter so“ – also die Fortschreibung des bisherigen Tempos bei der THG-Reduzierung – wird zu einem Scheitern der deutschen Klimapolitik führen. Nun muss sich also der Blick in die Zukunft und auf die Jahre 2030 und 2045 richten. Spätestens dann will Deutschland über alle Sektoren kohlenstofffrei sein.

Um das in Paris anvisierte $1,5^\circ\text{C}$ -Ziel zu erreichen, sind zukünftig erhebliche jährliche THG-Reduktionen erforderlich, die die bisher im Zeitraum von 1990 bis 2022 erreichten jährlichen Reduktionen von etwa 16 Mill. t CO_2 um den Faktor 2,1 übertreffen. Die Zahl macht deutlich, welche Anstrengungen in Zukunft notwendig sind.

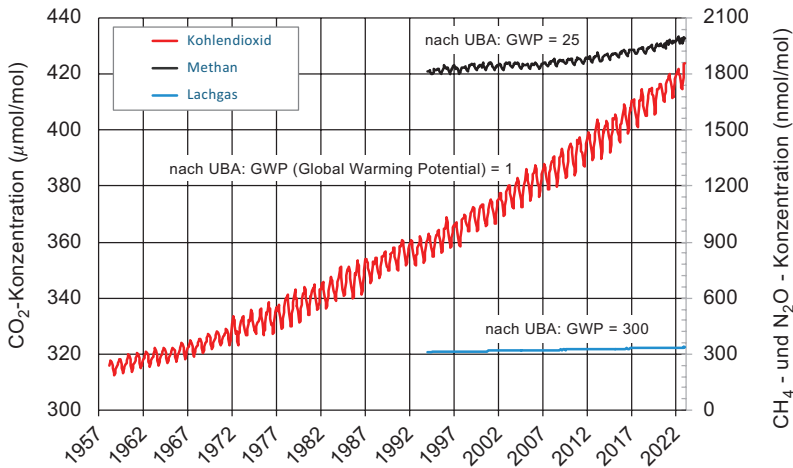


Bild 1.4 Entwicklung der weltweiten Treibhausgasemissionen nach dem Umweltbundesamt

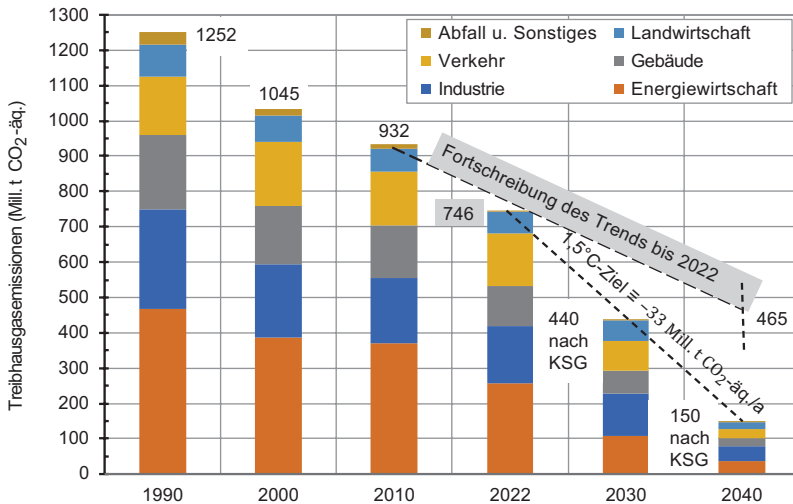


Bild 1.5 Ziele, historische Entwicklung und Trends der deutschen Treibhausgasemissionen nach dem Umweltbundesamt

Bei der Betrachtung der weltweiten THG-Emissionen nach Sektoren nach einer Studie der internationalen Energieagentur für erneuerbare Energien IRENA von R. Mirande et al. (2018, S. 12) in Bild 1.6 wird deutlich, dass insbesondere in den Sektoren Fracht (Schwerlastverkehr) und Personenverkehr Andere (Bus, Bahn auf nicht elektrifizierten Strecken), in den Bereichen Eisen, Stahl und Chemie, Kraft-Wärme-Kopplung (KWK), aber auch teilweise in den Sektoren Heizung und lokale Wärmesysteme die bislang verwendeten fossilen Brenn- und Grundstoffe nicht eins zu eins durch Strom zu ersetzen sind.

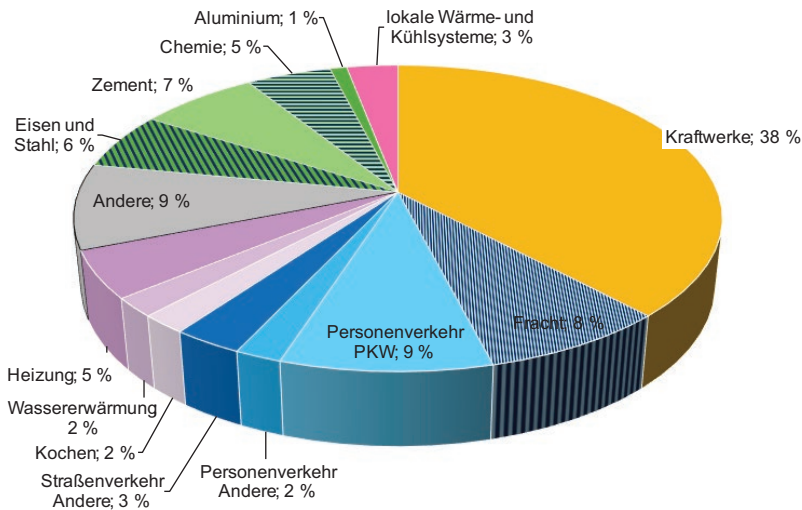


Bild 1.6 Weltweite THG-Emissionen nach Sektoren (2015)

Der durch erneuerbare Energien erzeugte Wasserstoff kann in den genannten Bereichen als Substitut der fossilen Stoffe und darüber hinaus als Bindeglied zwischen dem Strom- und Gasnetz zum Zwecke der Speicherung von regenerativ erzeugtem Strom (PtG) einen wesentlichen Beitrag zum Abbau der weltweiten THG-Emissionen leisten.

Neben dem Aspekt des klimaverträglichen Umbaus der Sektoren spielt das Motiv, vornehmlich für die deutsche Industrie eine größere Unabhängigkeit von Rohstoffimporten zu erreichen, eine nicht unerhebliche Rolle bei der Gestaltung einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft. In der im Jahr 2023 aktualisierten Nationalen Wasserstoffstrategie sollen insbesondere die Sektoren Energie (Kraftwerke) und Industrie (Eisen und Stahl, Chemie) von der Wasserstoffwirtschaft profitieren.

1.1.2 Strategien zur Einführung einer Wasserstoffwirtschaft

In den führenden Industriestaaten hat man die Chancen und Möglichkeiten, die im Element Wasserstoff als Energieträger und Grundstoff stecken, erkannt und erste Strategien zur Implementierung einer nachhaltigen Wasserstoffwirtschaft entwickelt. So ließ eine Nachricht des 9. deutsch-japanischen Umwelt- und Energiedialogforums zu emissionsarmen Transportsystemen und Möglichkeiten zur effektiven Nutzung erneuerbarer Energien im Verkehrssektor (NEDO, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit & Bundesministerium für Wirtschaft und Energie 2018, S.23) aufhorchen. Die japanische Regierung hat im Dezember 2017 die „Basic Hydrogen Strategy“ ins Leben gerufen. Das Ziel der Japa-

ner ist die Schaffung einer Wasserstoffgesellschaft bei gleichzeitiger Reduzierung der Herstellungskosten von Wasserstoff auf dem Niveau der fossilen Energieträger. Japan konzentriert sich auf die Implementierung der Wasserstoffnutzung in Brennstoffzellen (BZ) und im Verkehrsbereich und beabsichtigt, die weltweit führende Nation mit erprobter Wasserstofftechnik zu werden. Die nach einer Studie der NEDO (2015, S.79) beeindruckende Zahl von über 500 000 BZ-Einheiten im Betrieb im Jahr 2025 – das entspräche etwa 50 % der dann weltweit im Einsatz befindlichen BZ – unterstreicht diese Absicht.

Auch Deutschland verfolgt in der weiteren Entwicklung der Wasserstofftechnik das Ziel, Forschung und Entwicklung zu intensivieren sowie Standardisierung und Regelwerke voranzutreiben, damit Wasserstofftechnologien in Industrie und Gesellschaft eine breite Anwendung finden. In dem im Juli 2023 erfolgten Update der Nationalen Wasserstoffstrategie sollen im Land bis spätestens 2030 Elektrolyse-Kapazitäten von zehn Gigawatt geschaffen werden, was der Leistung von zehn Atomkraftwerksblöcken entspricht. Die damit im Inland herstellbaren Wasserstoffmengen reichen aus, um etwa 30 bis 50 % des Wasserstoffbedarfs zu decken. Der nach dem Energiewirtschaftsgesetz (EnWG) für die Regelwerkssetzung im Gasbereich verantwortliche Deutsche Verein für die Gas- und Wasserversorgung (DVGW) erarbeitet ein neues Regelwerk für die Anlagentechnik mit Wasserstoff. Weltweit werden derzeit auf der Basis fossiler Stoffe je nach Quelle Wasserstoffvolumina in einer Größenordnung von 570 bis 730 Mrd. m³ im Normzustand produziert. Dieses Volumen entspricht einem Energieinhalt von 2017 TWh bis 2584 TWh bezogen auf den vollständigen Energieinhalt des Gases. Zur besseren Einordnung erfolgt hier der Vergleich mit dem in der Bundesrepublik Deutschland, der nach den USA, China und Japan viertgrößten Volkswirtschaft, festgestellten Primärenergieverbrauch (PEV). Dieser entsprach 2022 nach Auskunft des Umweltbundesamtes einer Größe von ca. 3300 TWh und gibt den Energiegehalt aller im Inland eingesetzten Energieträger wie zum Beispiel Erneuerbare Energien, Braun- und Steinkohle, Mineralöl oder Erdgas, die entweder direkt genutzt oder in sogenannte Sekundärenergieträger wie zum Beispiel Kohlebriketts, Kraftstoffe, Strom oder Fernwärme umgewandelt werden, wieder.

Die skizzenhafte Darstellung in Bild 1.7 beschreibt die verschiedenen Optionen, die mit dem Begriff Wasserstoffwirtschaft verbunden sind. Hier ist zunächst die Verknüpfung der Sektoren Strom und Gas über eine Elektrolyseanlage zu nennen. Windkraft, PV-Anlagen und Wasserkraft sind die Technologien, die das Stromnetz zukünftig fluktuierend speisen. Durch den Umstand, dass der Saldo der Stromeinspeisung und Stromausspeisung in die verschiedenen elektrischen Übertragungsnetze vom Windangebot sowie der Intensität der lokalen Sonneneinstrahlung und auch vom Verbrauchsverhalten der Haushalts-, Industrie- und Gewerbekunden abhängt, ist es zur Aufrechterhaltung der Netzstabilität notwendig, negative und positive Regelleistung vorzuhalten. Elektrolyseanlagen und Anlagen zur Rückver-

stromung in Verbindung mit elektrischen Speichersystemen können einen wesentlichen Teil dieser Aufgabe erfüllen. Dies gilt gleichermaßen auch für die erforderlichen Regelleistungen in einem Mischgasnetz über die direkte Einspeisung von Wasserstoff bis zu einer festgelegten Beimischungsgrenze des Wasserstoffs oder durch die Injektion von synthetischem Methan nach einem verfahrenstechnischen Prozess unter der Beteiligung von Wasserstoff und Kohlendioxid. Wasserstoff ist also in der Lage, kurzfristig zur Bereitstellung von Regelenergieleistung, aber auch saisonal über einen längeren Zeitraum über vorhandene Gasspeicherelemente die Aufgabe der indirekten Stromspeicherung zu gewährleisten. Somit wird das wiederholt gegen die regenerative Energiewandlung vorgebrachte Argument einer nicht vorhandenen Speicherfähigkeit des Gesamtsystems entkräftet.

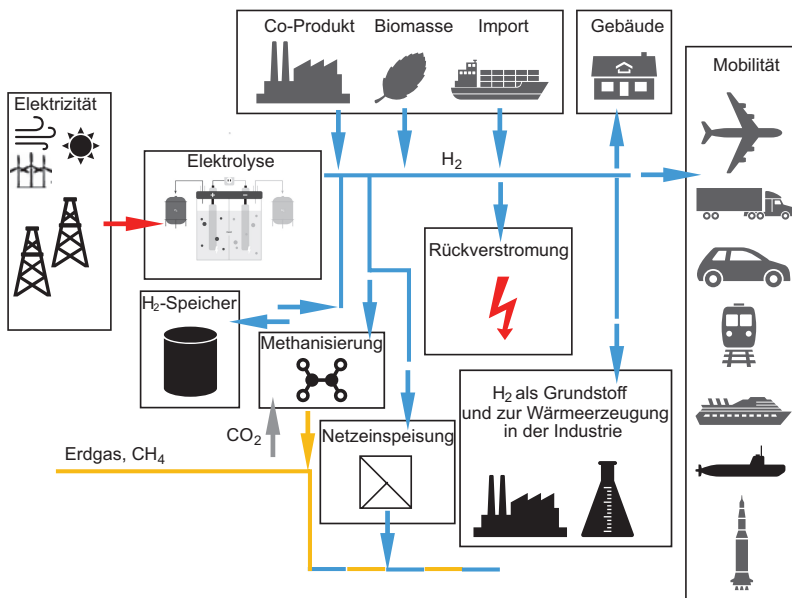


Bild 1.7 Technologiepfade einer Wasserstoffwirtschaft

Wasserstoff ist zukünftig nicht nur in Japan, sondern auch in Europa grundsätzlich in der Lage, über die Brennstoffzelle Antriebsenergie auch für die Mobilität zur Verfügung zu stellen. Im Stuttgarter Werk Feuerbach der Robert Bosch GmbH werden seit über 100 Jahren Teile für die Mobilität gefertigt. 1910 startete die Fertigung von Magnetzündteilen, 1927 war der Fertigungsbeginn von Diesel-Einspritzpumpen für Nutzfahrzeuge. Im Juli 2023 hat hier die Serienfertigung des Brennstoffzellen-Antriebssystems (Fuel-Cell-Power-Module; FCPM), wie in Bild 1.8 zu sehen, auf einer Fläche aktuell fast so groß wie ein halbes Fußballfeld begonnen.

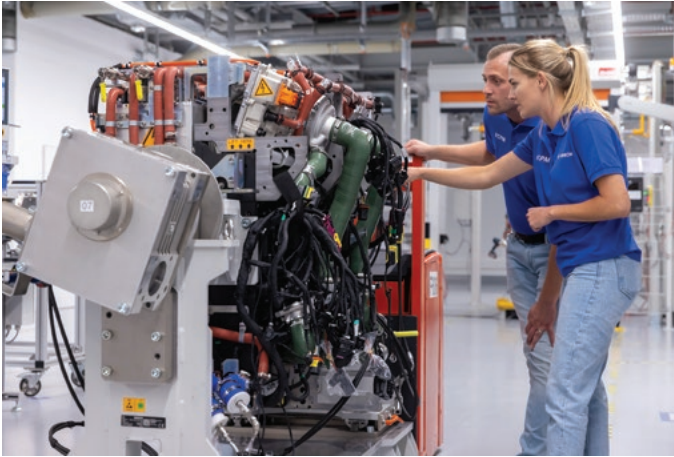


Bild 1.8 Serienfertigung des Brennstoffzellenmoduls FCPM der Robert Bosch GmbH im Stuttgarter Werk Feuerbach (© Robert Bosch GmbH)

Besondere Bedeutung wird Wasserstoff für den Verkehrssektor haben. Vergleichbar lange Wartezeiten für das Auftanken einer Lithiumionen-Batterie im stromangetriebenen Bus (BEV) und die logistische Anstrengung zum Aufbau einer flächendeckenden Ladesäuleninfrastruktur entfallen bei den mit Wasserstoff angetriebenen Fahrzeugen. Kurze Betankungszeiten an Wasserstofftanksäulen und höhere Speicherdichten im Tanksystem sowie eindeutig längere Fahrtstrecken mit einer Tankfüllung gegenüber der Batteriekapazität im BEV sind eindeutige Vorteile der Wasserstofffahrzeuge. Dies ist insbesondere für den öffentlichen Personennahverkehr mit Bussen und Schienenfahrzeugen auf nicht elektrifizierten Strecken von großem Interesse. Seit sechs Jahren fährt das in Bild 1.9 dargestellte Brennstoffzellenzugsystem Coradia iLint des Herstellers Alstom Transport Deutschland GmbH auf der ca. 100 km langen Strecke zwischen Cuxhaven, Bremerhaven, Bremervörde und Buxtehude der Eisenbahnen und Verkehrsbetriebe Weser-Elbe GmbH (EVB). In Norddeutschland – und mit vergleichbarer Technik auch in Japan im Großraum Tokio – haben Brennstoffzellenzüge mittlerweile große Aufmerksamkeit erlangt.

Die deutsche Stahlindustrie leidet unter der Konkurrenz aus Fernost, die zu völlig anderen Bedingungen und Kosten produzieren kann. So hat sich die thyssenkrupp Steel Europe AG aufgemacht, die Stahlproduktion in Duisburg mit einer neuen Strategie bis 2050 klimaneutral zu gestalten. Das Unternehmen bekennt sich ausdrücklich zum Pariser Klimaschutzabkommen von 2015. Als ersten Schritt hat thyssenkrupp Steel sich zum Ziel gesetzt, bis zum Jahr 2030 die Emissionen aus Produktion und Prozessen im eigenen Unternehmen sowie die Emissionen aus dem Bezug von Energie gegenüber dem Referenzjahr 2018 um 30 Prozent zu senken, und sieht im Einsatz von Wasserstoff beispielsweise bei der Direktreduzierung von Eisen mithilfe von Wasserstoff zu Eisenschwamm und dessen Weiterverarbei-

tung im Hochofen eine der Schlüsseltechnologien. Der hierfür benötigte Wasserstoff wird langfristig über Pipelinesysteme bezogen oder direkt vor Ort elektrolytisch gewonnen. Eine erste Anlage zur Direktreduzierung entsteht bis 2026 auf dem Werksgelände am Duisburger Südhafen zwischen den Stadtteilen Alt-Walsum und Fahrn. Einen Eindruck vom Umfang der Anlage zeigt Bild 1.10.



Bild 1.9 Mit Wasserstoff betriebener Brennstoffzellenzug Coradia iLint der Alstom Transport Deutschland GmbH auf der Strecke Cuxhaven – Buxtehude der EVB (© Alstom Transport Deutschland GmbH)

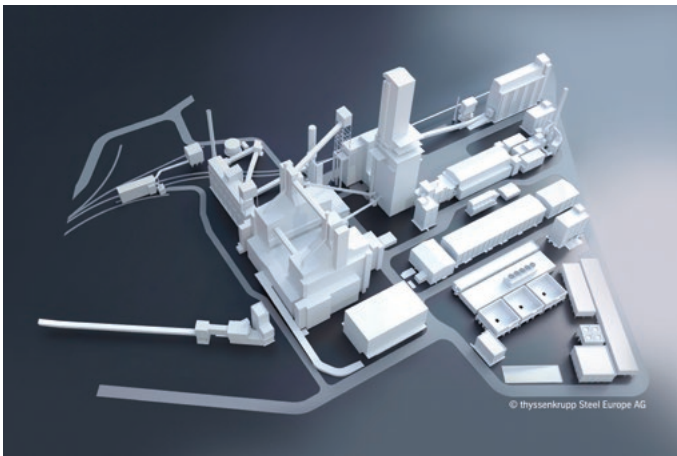


Bild 1.10 Modell der geplanten Duisburger Anlage zur Direktreduzierung mit dem Zweck der Stahlerzeugung mithilfe von Wasserstoff (© thyssenkrupp Steel Europe AG)

Ein vergleichbares Ziel verfolgt die niedersächsische Salzgitter AG beispielsweise in der Glüherei und in Feuerverzinkungsanlagen, in denen Wasserstoff als Schutzgas zum Einsatz kommt. Auch bei der Salzgitter AG wird der mit Wasserstoff angetriebene Direktreduktionsprozess von Eisen vorangetrieben. In diesem Unternehmen setzt man bei der Wasserstoffproduktion auch auf die Hochtemperaturelektrolyse, in der statt mit flüssigem Wasser mit Wasserdampf bei etwa 150 °C, der mittels Abwärme aus der Stahlproduktion erzeugt wird, der elektrolytische Prozess zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff unterstützt wird. Auch der österreichische Technologiekonzern Voestalpine geht mit modernen Elektrolyseanlagen der deutschen Siemens AG diesen Weg.

Die Shell Deutschland Oil GmbH arbeitet in ihrem Werk Wesseling bei Köln an der Verwendung von elektrolytisch hergestelltem „grünen“ Wasserstoff zur Produktion von synthetischen Kraftstoffen und setzt dabei auf die PEM-Technologie von ITM Power. Ziel des Unternehmens ist es, die CO₂-Intensität des Standortes zu reduzieren. Für den Verkehrsraum Köln erwartet Shell den Aufbau einer neuen Wasserstoff-Modellregion, die auf Technologie rund um Tankstellen sowie den Auto- und Buseinsatz setzt.

Wasserstoff wird im Inland erzeugt oder von außen importiert und an anderen Stellen im Land verwertet. Um die verschiedenen Akteure der Wasserstoffwirtschaft zu verbinden, wird innerhalb eines Zeitraums von etwa 20 Jahren ein Transportnetz geknüpft, das als Wasserstoffkernnetz ehemalige Erdgasleitungssysteme und neu errichtete Leitungen sowie für den Import Hafenstrukturen und geeignete Seewege umfasst.

Bei der Energiewandlung und im industriellen Einsatz kann Wasserstoff die Transformation der Industriegesellschaft hin zu einer klimaneutralen Zukunft wirkungsvoll unterstützen. In diesem Buch werden die physikalischen und technischen Grundlagen im Umgang mit Wasserstoff dargestellt, Szenarien und Mengengerüste einer Wasserstoffwirtschaft vorgestellt und die relevanten Technologien der Erzeugung, des Transportes und der Speicherung sowie in der Anwendung behandelt.

■ 1.2 Wasserstoff im öffentlichen Diskurs der ökologischen Transformation

An dieser Stelle wird die Rolle von Wasserstoff in der ökologischen Wende diskutiert. Verschiedene Aspekte der öffentlichen Diskussion um Wasserstoff, insbesondere die skeptische Grundhaltung der Umweltbewegung gegenüber Wasserstoff, werden beleuchtet. Ziel ist es, die verschiedenen Kritikpunkte darzustellen und ihre Hintergründe zu erklären.

Die ökologische Wende, eine Transformation der gegenwärtigen, auf fossilen Brennstoffen basierenden Wirtschaft zu einer nachhaltigen Wirtschaftsform, beinhaltet die Kreislaufwirtschaft (Circular Economy) als Kernkonzept. Die Circular Economy begreift die Wirtschaft als eingebettet in natürliche Kreisläufe, im Gegensatz zur vorherrschenden linearen Form des Wirtschaftens. Eine lineare Wirtschaft funktioniert als Einbahnstraße: Natürliche Ressourcen werden extrahiert, in Produkte umgewandelt, konsumiert und schließlich als Abfall entsorgt. Im Gegensatz dazu will die Circular Economy Stoffkreisläufe schließen, sodass kein Abfall mehr entsteht. Dabei werden Materialien grundsätzlich unterschieden in natürliche, regenerative Materialien und technische, nicht-regenerative Materialien. Zu Letzteren gehören zum Beispiel alle Produkte, die auf Erdölbasis hergestellt werden.

Wie passt Wasserstoff in dieses Konzept? Wasserstoff wird mitunter auch als „das neue Öl“ bezeichnet, womit man sich in erster Linie auf das enorme ökonomische Potenzial bezieht. Doch bei genauerer Betrachtung ist diese Bezeichnung irreführend, denn Wasserstoff als Speichermedium könnte kaum verschiedener von Erdöl sein. Erdöl, wie Erdgas und Kohle, entsteht durch langwierige Prozesse und ist daher, zumindest auf menschlichen Zeitskalen, nicht regenerierbar und zerfällt am Ende der Verwertung in verschiedene Endstoffe. Zudem ist es auf der Erde sehr ungleich verteilt. Wasserstoff hingegen kann aus Wasser, das man überall auf der Erde findet, hergestellt werden und nach seiner Verwertung, das heißt nach der Rückumwandlung in Strom in der Brennstoffzelle, erhält man Wasser zurück. Es handelt sich also um einen Kreislauf. Hinzu kommt, dass es bei Austreten von Wasserstoff zwar zu Verbrennungsprozessen kommen kann, jedoch im Gegensatz zu Erdöl keine giftigen Stoffe die Umwelt verschmutzen. Wasserstoff passt deshalb gut in das Konzept der Circular Economy und kann zur Verdrängung der fossilen Brennstoffe aus der Wirtschaft beitragen.

Doch es gibt auch viele Vorbehalte gegen den großskaligen Einsatz von Wasserstoff. Da wären zum einen die möglichen Anwendungsbereiche von Wasserstoff. Diese sind weit gefächert – vom Einsatz in Industrieanlagen über den Mobilitätsbereich bis zu stationären Großspeichern. Insbesondere der Einsatz im Mobilitätsbereich wird kontrovers diskutiert. Die Ökonomin Claudia Kemfert vom Deutschen Institut für Wirtschaftsforschung hat dabei den Begriff vom Wasserstoff als „Champagner der Energiewende“ geprägt (2020). Damit ist gemeint, dass sein Einsatz in Fahrzeugen aufgrund des geringeren Gesamtwirkungsgrades solchen Fahrzeugtypen vorbehalten sein sollte, in denen der Einsatz von Akkus aufgrund ihrer geringeren Energiedichte nicht plausibel ist, zum Beispiel in Flugzeugen und Schiffen. Auf der anderen Seite steht hier das Argument, dass man mit Wasserstoff-basierten Antrieben die vorhandene Infrastruktur von Tankstellen auch im Individualverkehr nutzt. Dadurch könnten die konventionellen Verbrenner schneller vom Markt verdrängt werden als mit einer Fokussierung auf elektrische Fahrzeuge, für die noch aufwendig eine Infrastruktur von Ladesäulen aufgebaut werden muss.

Ein weiterer Punkt ist die Erzeugung von Wasserstoff. Zwar sind sich alle Beteiligten einig, dass am Ende der Energiewende nur noch grüner, also aus regenerativen Energiequellen erzeugter Wasserstoff zum Einsatz kommen wird. Auf dem Weg dorthin werden jedoch wahrscheinlich Übergangstechnologien, bei denen grauer, blauer oder türkiser Wasserstoff (Abschnitt 5.1) erzeugt wird, zur Anwendung kommen. Diesen Technologien begegnet die Umweltbewegung mit großem Misstrauen. Warum ist das so? Der Verdacht lautet, dass hier die Industrie ihre Geschäftsmodelle bewahren will. So würde durch Investitionen in Übergangstechnologien der eigentliche Übergang zu rein regenerativer Erzeugung letztlich verlangsamt oder sogar verhindert. In den letzten zwanzig Jahren ist der Preis von regenerativer Stromerzeugung durch die Investitionen in die Technologien und ihre breitere Anwendung extrem gefallen. Bild 1.11 nach M. Roser (2024) zeigt dies für den Zeitraum von 2009 bis 2021 für Photovoltaik und Onshore-Windstrom im Vergleich zu fossilen Erzeugungsformen. Diese Dynamik kann durch Übergangstechnologien ausgebremst werden. Das Misstrauen gegenüber der Industrie basiert auf den Erfahrungen der letzten Jahrzehnte, in denen immer wieder Einfluss auf die Politik genommen wurde, um auf fossilen Energieträgern basierende Geschäftsmodelle zu bewahren oder zu fördern.

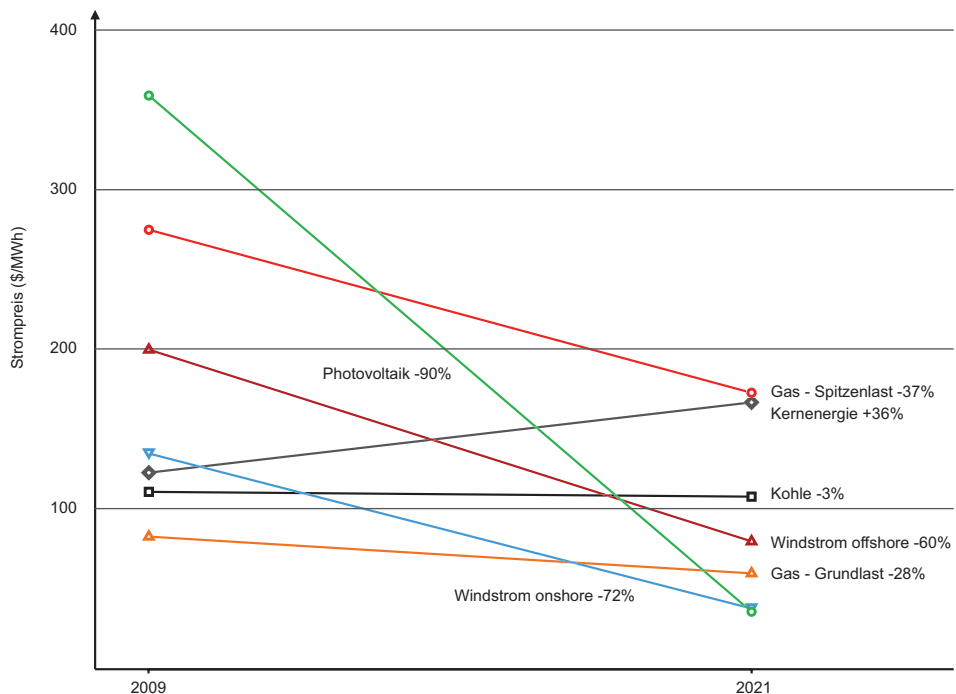


Bild 1.11 Preisentwicklung der Stromerzeugung aus Investitionen und Betriebskosten nach M. Roser (2024)

Auf diesem Misstrauen fußt auch eine grundlegendere Skepsis gegenüber dem Wasserstoff und den mit ihm verbundenen technischen Anlagen. Wasserstoff ist ein hochreaktiver Stoff, dessen Verwendung hohe technische Expertise erfordert. Auf der anderen Seite steht die Energiewende, die viele Menschen nicht nur als technische Transformation, sondern auch als Demokratisierungs- und Dezentralisierungsprozess in der Energieversorgung ansehen. In diesem Prozess soll die Macht über die Energieerzeugung und -versorgung aus den Händen großer Energieunternehmen zu den Nutzern wandern. Dies passiert, indem Endnutzer ihren eigenen Strom mit Photovoltaik erzeugen oder sich in Energiegenossenschaften zusammenschließen, um Windparks zu betreiben. Die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger führt jedoch dazu, dass die Expertise der Energieunternehmen weiterhin benötigt wird, und sichert diesen damit weiterhin ein Stück vom Kuchen, wenn ein womöglich auch kleineres als bisher. Man kann dies negativ sehen, als Rückschlag bei der Dezentralisierung der Energieversorgung, oder positiv als sinnvolle Nutzung der Expertise, die es besonders in Deutschland für die Energiewende gibt. Es ist wichtig, beide Sichtweisen zu kennen, um den öffentlichen Diskurs in Deutschland zu verstehen.

Ein weiterer Aspekt sind die politischen Auswirkungen von Wasserstoffimporten. Deutschland wird voraussichtlich einen wesentlichen Teil seines Energiebedarfs in Form von Wasserstoff aus anderen Ländern, die günstigere Voraussetzungen für regenerative Stromerzeugung bieten, importieren müssen. Diese Länder können beispielsweise in Südeuropa, aber auch in Nordafrika liegen. Führt dies zu einer neuen Abhängigkeit gegenüber politisch womöglich instabilen Staaten in Afrika oder dem Nahen Osten? Oder bietet dies womöglich Entwicklungschancen für diese Staaten und damit positive politische Folgen? Die Erfahrung mit Erdöl produzierenden Ländern zeigt, dass derartige Abhängigkeiten problematisch sein können, sowohl für die Produzenten als auch Konsumenten. Allerdings kommt hier unter Umständen ein wesentlicher Unterschied zwischen Wasserstoff und fossilen Energieträgern zum Tragen, denn die wesentlichen „Zutaten“ für die Wasserstoffproduktion, Energie aus Sonne oder Wind und Wasser, sind geografisch gleichmäßiger verteilt als fossile Energieträger. Trotzdem sind die außenpolitischen Herausforderungen des Imports von Wasserstoff nicht zu unterschätzen, wie die zuletzt auftretenden Probleme in der geplanten Kooperation zwischen Deutschland und Marokko nach einem Bericht von N. Zabor von der Frankfurter Allgemeinen Zeitung vom 21. Mai 2021 zeigen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass es jenseits technischer Fragestellungen beim Thema Wasserstoff auch eine Reihe politischer Fragen gibt, die den öffentlichen Diskurs und damit auch das Potenzial der Wasserstoffwirtschaft beeinflussen. Diese drehen sich einerseits um das Misstrauen gegenüber großindustriellen Lösungen in der Energiewende. Andererseits gibt es handfeste geopolitische Aspekte, die sich aus der Notwendigkeit von Importen ergeben.

■ 1.3 Der Inhalt dieses Buches

Welchen konkreten Beitrag kann nun der Wasserstoff zur Vermeidung von Treibhausgasemissionen leisten? Um diese Frage beantworten zu können, müssen dem Leser die chemischen und physikalischen Eigenschaften des kleinsten Elementes des Periodensystems bekannt sein. Daher liegt der Schwerpunkt in Kapitel 2 auf den thermodynamischen und strömungstechnischen Eigenschaften des Wasserstoffs. Dabei werden auch Fragen zur Reinheit von Reinstoffen, die Anteile und Konzentrationen von Wasserstoff in Gemischen, die Verträglichkeit mit relevanten Werkstoffen und die Sicherheit im Umgang mit Wasserstoff behandelt.

In Kapitel 3 und Kapitel 4 geht es um die Grundlagen der Wirtschaftlichkeit von Wasserstoffprojekten. Es werden aus heutiger Sicht plausible Technologiepfade zur Einführung einer Wasserstoffwirtschaft erörtert und hinsichtlich ihrer Bedeutung für den Treibhausgasausstoß in die Atmosphäre bewertet.

In Kapitel 5 bis Kapitel 10 werden neben der Wasserstoffverflüssigung die relevanten Verfahren der Erzeugung, des Transportes und der Speicherung behandelt. Abschließend geht es um volkswirtschaftlich und klimapolitisch bedeutsame Anwendungsfelder für Wasserstoff.

In kompakter, nachvollziehbarer Form wird in den einzelnen Kapiteln der Stand der ingenieurwissenschaftlichen Erkenntnisse über das Wesen des Wasserstoffes und der Stand der eingesetzten Technik zur Erzeugung und Verwertung des Gases vermittelt. Außerdem lernen Sie die hierbei erforderlichen Rechenschritte kennen.

In dem ergänzend von mir verfassten Buch *Wasserstofftechnik. Aufgaben und Lösungen* (ISBN 978-3-446-47227-3) wird das Verständnis zum Verhalten des Wasserstoffs durch umfangreiche, zusätzliche praxisbezogene Berechnungsbeispiele vertieft.

■ 1.4 Die Form dieses Buches

Um das Verständnis für die verschiedenen Themen dieses Buches zu vertiefen, kommen Kästen des Typs *Hinweis*, *Praxistipp*, *Beispiel*, *Übung* und *Definition* zum Einsatz.

Icon	Kastentyp	Was finde ich hier?
	Definition	Begriffsbestimmung von wesentlichen, im Abschnitt verwendeten Größen
	Hinweis	Zusammenfassung besonders relevanter Inhalte und Hervorhebung von deren Bedeutung für den Anwender
	Praxistipp	praxisorientierte Empfehlungen, die die Systematik des ingenieurgemäßen Rechnens, des Verständnisses einzelner Sachverhalte und die Umsetzung in den beruflichen Alltag verbessern sollen
	Beispiel	Rechenbeispiele zum besseren Verständnis und als Ergänzung zu den Aufgaben im ebenfalls von mir verfassten Buch <i>Wasserstofftechnik. Aufgaben und Lösungen</i>
	Übung	Hinweise auf Übungsmaterial im Buch <i>Wasserstofftechnik. Aufgaben und Lösungen</i>

Zur Verdeutlichung der Inhalte werden in Kapitel 2 bis Kapitel 10 Stoffdaten und Zusammenhänge in Tabellenform und Diagrammen sowie weiteren bildlichen Darstellungen präsentiert. Um die aufs Wesentliche konzentrierte Form des Buches beizubehalten und den „roten Faden“ durch das Thema Wasserstoff nicht zu verlassen, muss hier auf die Darstellung des ein oder anderen Zusammenhanges verzichtet werden. Um die sich daraus ergebenden Lücken zu schließen, sind weiterführende Informationen in Anhang A zu finden.

2

Eigenschaften des Wasserstoffs



In diesem Kapitel werden grundlegende physikalische und chemische Eigenschaften des Wasserstoffs behandelt. Wichtige Grundbegriffe werden definiert. Neben den verständnisfördernden Anwendungs- und Berechnungsbeispielen werden Praxistipps für die Umsetzung im beruflichen Alltag gegeben. Zur Wissensvertiefung empfehle ich Ihnen zudem, die im ebenfalls von mir verfassten Buch *Wasserstofftechnik. Aufgaben und Lösungen* gestellten Selbstrechenübungen zu lösen. Die hierfür notwendigen Rechenschritte werden in den Berechnungsbeispielen in Kapitel 2 bis Kapitel 10 bereits eingeübt. Zu ausgesuchten Tabellen in Kapitel 2 bis Kapitel 5 und in Kapitel 8 bis Kapitel 10 werden erweiterte Versionen in Anhang A vorgestellt.

Lassen Sie uns zu Beginn unseres Eintauchens in die Welt des Wasserstoffs zunächst einen kleinen Exkurs in die Astrophysik wagen. Eines der großen Rätsel der Physik ist die Frage nach dem Ursprung des Wassers und des Wasserstoffs und damit des Lebens auf unserer Erde. Bis vor einigen Jahren war einhelliger Tenor der einschlägigen Wissenschaftler, dass der Einschlag von Kometen aus unserem Sonnensystem für das Vorhandensein von Wasser und Wasserstoff auf unserem Planeten verantwortlich sei. U. Walter (2016, S. 128 – 131) gibt hierauf heute eine differenzierte Antwort. Dabei spielt das Vorhandensein von Deuterium, ein Isotop des Wasserstoffs, eine entscheidende Rolle. Das Verhältnis von Deuterium (D) zu Wasserstoff (H) auf der Erde beträgt auch nach H. Sicius 150 ppm (2016, S. 16). Auf ein Deuterium-Atom kommen 6700 Wasserstoff-Atome. Die unbemannte Raumfahrt hat in den letzten Jahren belastbare Ergebnisse gebracht, die belegen, dass die Relation von Deuterium zu Wasserstoff auf vielen Kometen in unserem Sonnensystem mit 300 ppm vom irdischen Verhältnis abweicht. Kometen können also nicht der Ursprung des Wasserstoffs auf der Erde allein sein. Der Physiker und Astronaut Walter identifiziert auch Asteroide und den Sonnenwind, die in ihrer Gesamtheit für den Wasserstoff, neben Helium und Sauerstoff eine der drei Hauptkomponenten unseres Universums, auf unserem Heimatplaneten gesorgt haben. Doch der geogene oder natürlich auf der Erde vorkommende Wasserstoff ist selten. Nach Auskunft von D. Franke et al. (2020) kann Wasserstoff durch unterschiedliche Re-

aktionen in der Erdkruste erzeugt werden. Dazu gehören in der Tiefsee die Umwandlung von Erdmantelgestein bei Wasserkontakt zu Serpentin und Vorkommen vulkanischen Ursprungs. An Land kann Wasserstoff sich unter anderem in geologisch sehr alten Bereichen aus dem Präkambrium in Kontakt zu Wasser gebildet haben. Insgesamt werden zwar Wasserstoffvorräte in einer Größenordnung von einigen Milliarden Kubikmeter im Erdreich vermutet, allerdings ist ihre technische Gewinnung und wirtschaftliche Nutzung heute noch zu aufwendig. Wasserstoff muss daher bei Bedarf produziert werden. Für die Produktion und die Nutzung sind Kenntnisse über die grundlegenden Eigenschaften des Wasserstoffs notwendig.

Bereits zum Zeitpunkt seiner Entdeckung 1766 durch den britischen Forscher Henry Cavendish und bei weiteren Forschungsarbeiten des französischen Naturwissenschaftlers de Lavoisier wenige Jahre später, der diesem neuen Element den Namen Hydrogen als „Wasser erzeugender Stoff“ gab, treten wesentliche Eigenschaften des Wasserstoffs hervor. Er ist äußerst reaktionsfreudig und leicht entzündlich. Hierbei handelt es sich um Umstände, die einerseits Einfluss auf den Ablauf elementarer chemischer Reaktionen mit Wasserstoff nehmen und andererseits besondere Vorkehrungen und Sicherheitsmaßnahmen im technischen Umgang mit ihm erfordern.

Die Erfahrungen bei der Energieversorgung in Deutschland im Umgang mit Wasserstoff in technischen Anlagen und Leitungen beginnen etwa um 1850 mit der Produktion von Leuchtgas und später von Stadt- und Kokereigas mit einem volumetrischen Anteil des Wasserstoffs bis zu 50 %. Dieses Gas wird über hundert Jahre vornehmlich zur Beleuchtung im städtischen Raum, zum Kochen, zur industriellen Nutzung und zur Wärmebereitstellung genutzt. Das jährliche Wasserstoffaufkommen beträgt vor Einführung des Erdgases in die deutsche Energieversorgung ab 1960 etwa 9 Mrd. m³ im Normzustand. Es liegen keine spezifischen Untersuchungen vor, die sich beispielsweise mit der Verträglichkeit der verwendeten Werkstoffe mit dem wasserstoffreichen Gas oder mit Leckagen aus den seinerzeit eingesetzten Leitungen beschäftigen.

Bei Reduktionsreaktionen in der Metallurgie und bei der Synthese von chemischen Verbindungen ist Wasserstoff auch heute noch ein herausragender Grundstoff. Er wird im Raffineriegeschäft, in der Metallurgie und bei hochwertigen chemischen Produkten verwendet. So ist seit über 100 Jahren die Hansen & Rosenthal Kommanditgesellschaft mit ihrer Ölwerke Schindler GmbH im niedersächsischen Salzbergen weltweiter Anbieter für Qualitätsprodukte in der Spezialchemie und bei chemisch-pharmazeutischen Spezialprodukten auf Rohölbasis wie Weißölen und hydrierten Paraffinen mit unterschiedlichen Fließfähigkeiten (Bild 2.1). Für ihre Herstellung sind in Salzbergen mehrstufige Prozessschritte der Hydrolyse unter Einsatz von Wasserstoffmengen, die ihrerseits aus einer Dampfreformierung auf dem Werksgelände stammen, erforderlich. Derartige Anwendungen haben die Ent-

wicklung moderner Wasserstofftechnologien gefördert und bieten eine Grundlage für zukünftige Nutzungspfade.

Etwa die Hälfte der weltweit vorrätigen Wasserstoffmengen werden jährlich mithilfe der von Carl Bosch vor etwa 100 Jahren als Haber-Bosch-Synthese entwickelten Dampfreformierung von Erdgas oder Methan produziert. Dieses Verfahren und weitere verwandte verfahrenstechnische Erzeugungsmethoden wie auch die partielle Oxidation sind technisch ausgereift. Die Entwicklung und der Einsatz neuer Erzeugungstechnologien, die dann in Zukunft frei von fossilen Einsatzstoffen sind, wie die Hochtemperaturelektrolyse und die Nutzung des erzeugten Wasserstoffs als chemischer Grundstoff (Power-to-Chemicals und Power-to-Plastics) sind Gegenstand von Zukunftsplanungen in der gewerblichen und industriellen Wirtschaft.



Bild 2.1

Produktion von Weißöl und Paraffin mithilfe der Hydrolyse bei H&R ChemPharm GmbH in Salzbergen (© H&R ChemPharm GmbH)

Im Zusammenhang mit den Fragen zur Verwendung geeigneter Werkstoffe für Wasserstoff sind die Betriebserfahrungen mit reinen Wasserstoffnetzen von besonderer Bedeutung. In Deutschland wird seit Jahrzehnten ein reines Wasserstoffnetz mit einer Gesamtlänge von etwa 380 km in der Rheinruhrschiene zwischen Köln, Düsseldorf und Dortmund sowie im mitteldeutschen Raum Bitterfeld und Leuna betrieben. Auf Industriegelände, beispielsweise im Raffineriebereich, sind darüber hinaus langjährige Erfahrungen mit dem Wasserstofftransport und der Wasserstoffverteilung vorhanden. Innerhalb der EU gibt es ein etwa 1100 km langes Wasserstoffpipelinesystem in Frankreich, Belgien sowie den Niederlanden. Weitere Wasserstoffnetze existieren in den USA, in Kanada und weiteren Ländern mit einer überschaubaren Länge von etwa 3000 km. In Einzelfällen liegen bereits vor Jahrzehnten veröffentlichte Erfahrungen über die verwendeten Werkstoffe vor.

Eine der Grundsatzfragen der Energiewende ist die nach der Bedeutung des Wasserstoffs in einer bis zum Jahr 2050 von CO₂-Emissionen freien Welt. In den dazu angestellten Überlegungen übernimmt Wasserstoff die Aufgabe des Zusammen-

schluss der Sektoren Strom und Gas als Power-to-Gas- und Power-to-Power-Technologie sowie zwischen den Sektoren Strom, Gas und Wärme als Power-to-Heat-Technologie. Bild 2.2 zeigt die verschiedenen Schnittstellen der Energiebereitstellung in den nächsten Jahren und Jahrzehnten.

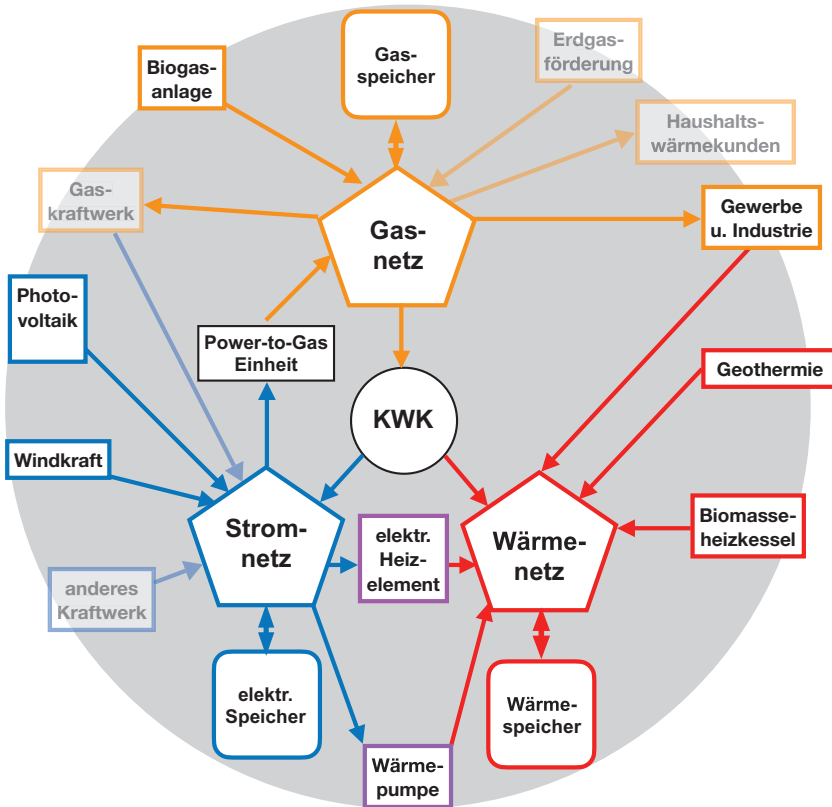


Bild 2.2 Schnittstellen zwischen Strom-, Gas- und Wärmenetz

Elektrolytisch erzeugter Wasserstoff wird bei Power-to-Gas in Zukunft in größeren Mengen in das bestehende Erdgasnetz eingespeist. Das Gasnetz übernimmt die Aufgabe des Energiespeichers. Sollten die vorhandenen Kapazitäten des Gasnetzes hierfür nicht ausreichen, stehen zusätzlich unterirdische Gasspeicher mit ihren Steinsalzkhavernen zur Verfügung. Gasmotoren mit Wasserstoff als Brennstoff können in Zukunft im unteren und mittleren Leistungsbereich neben der Rückverstromung als Power-to-Power die Aufgabe einer dezentralen Wärmebereitstellung (Power-to-Heat) erfüllen. Die Weiterentwicklung dieser Technologien, um sie für den Einsatz von Wasserstoff fit zu machen, erfordert Überlegungen zur angepassten Motorsteuerung und zur optimalen Nutzung der anfallenden Abwärme. Diese und weitere Fragen zum Zünd- und Flammenverhalten eines Wasserstoff-(Luft)-Sauer-

stoff-Gemisches, zur Werkstoffverträglichkeit, zur Lagerung von flüssigem Wasserstoff in Flugzeugen, aber auch zur Dichtheit der verwendeten Systeme gegenüber austretendem Wasserstoff sind weiterhin Gegenstand von Forschungsarbeiten an Universitäten und Hochschulen und müssen zufriedenstellend beantwortet werden.

Die Entwicklung geeigneter Technologien für Transport, Verteilung und Speicherung von Wasserstoff bedarf einer ausreichenden Kenntnis seines thermodynamischen Verhaltens. Die spezifischen Eigenschaften des Gases haben Konsequenzen für den Druckverlust beim leitungsgebundenen Transport sowie für den energetischen Aufwand bei Verdichtung und Druckregelung in transportbegleitenden Anlagen.

Da bis zum Jahr 2030 die niederländische und deutsche L-Gasproduktion vollständig zurückgefahren wird, können im Rahmen von Power-to-Gas vor allem ehemalige L-Gasleitungen auf Wasserstoffbetrieb umgestellt werden. Dies kann Auswirkungen auf die Versprödungsneigung von Werkstoffen in bestehenden Pipelines und Anlagen haben. Darüber hinaus werden bei Bedarf neue Wasserstoffleitungssysteme errichtet. Die Versorgung der Nutzer und Verbraucher von Wasserstoff über die herkömmlichen Transportwege wie Schienen, Straßen und Wasserwege mithilfe geeigneter Behälter wird auch weiterhin erfolgen. Die Entwicklung gasdichter Transportbehälter von geringer Masse, aber aus hochfesten Materialien wird daher auch in Zukunft große Bedeutung für die Nutzung und Verbreitung des Wasserstoffs haben. Zusammengefasst ist die Frage nach geeigneten Werkstoffen im Hinblick auf Gasdichtheit und Werkstoffbeständigkeit von elementarer Bedeutung für die Sicherheit und Wirtschaftlichkeit im Umgang mit dem im Vergleich zu allen anderen Atomen kleinsten und in seiner Verbreitung häufigsten Element auf unserer Erde. Grund genug, sich in den folgenden Abschnitten um die Fragen der Werkstoffverträglichkeit und der Verbrennung von Wasserstoff zu kümmern.

Mischungen aus Wasserstoff und weiteren Stoffen, wie Geruchsstoffen zur Odorierung, erfordern Mischungsregeln für die Berechnung betrieblicher Parameter. Diese Gesetzmäßigkeiten werden in den nachfolgenden Abschnitten behandelt.

Der Einsatz von Wasserstoff im Schienen-, Schiffs- und Fahrzeugverkehr ist mit der Entwicklung geeigneter Brennstoffzellen – der kalten Verbrennung – verbunden. Dies gilt auch für den Einsatz der galvanischen Zellen in privaten oder öffentlichen Liegenschaften zur Strom- und Wärmebereitstellung. Um das Verständnis für diese Technologie zu festigen, ist der Rückgriff auf die Elektrochemie erforderlich.

In diesem Kapitel nimmt das Thema Explosionssicherheit von Wasserstoff einen wichtigen Platz ein. Nur wenn diese Notwendigkeit betrieblich gewährleistet ist, ist die Umsetzung einer zukunftsweisenden Wasserstoffwirtschaft gesichert.

■ 2.1 Grundlegende physikalische und chemische Eigenschaften von Wasserstoff

In unserem Sonnensystem ist der Wasserstoff mit einem Massenanteil von 75 % und einem Anteil von 93 % aller Atome das häufigste chemische Element. Er ist in der Sonne und in den Gasplaneten zu finden. Um in diesem Zusammenhang die Ausbildung von Magnetfeldern im Jupiter und Saturn schlüssig zu erklären, gehen wir heute davon aus, dass der Wasserstoff in beiden Gasriesen in metallischer Form vorliegt.

Auf unserem Planeten Erde sind nach H. Sicius (2016, S. 11) nur 0,12 % der gesamten Erdmasse und nur 2,9 % der Erdkruste, der obersten festen Schicht mit einer maximalen vertikalen Schichtdicke bis zu 50 km, dem flüchtigen Wasserstoff zuzuordnen. Auf der Erde liegt der Wasserstoff nahezu vollständig in chemisch gebundener Form im Meerwasser oder Süßwasser sowie in allen organischen Verbindungen, zu denen auch die Kohlenwasserstoffe des Erdöls oder des Erdgases gehören, vor. Obwohl Wasser nahezu 70 % der Erdoberfläche bedeckt und dabei ein Gesamtvolumen von 1,386 Mrd. km³ einnimmt, ist der Massenanteil wie vorangehend beschrieben sehr gering. Der Grund ist die äußerst geringe Dichte von gasförmigem Wasserstoff. In der Luft ist gasförmiger Wasserstoff chemisch in dem mit bis zu 4 Vol.-% in der Atmosphäre vorhandenen Wasserdampf gebunden. Geogener Wasserstoff, wie von V. Zgonnik et al (2019) am Beispiel des Oman berichtet, kann nur da angetroffen werden, wo über der Lagerstätte geologisch abdeckende, gasdichte Gesteinsschichten vorhanden sind.

Üblicherweise treffen wir bei allen technischen Anwendungen auf den molekularen zweiatomigen Wasserstoff. Der einatomige atomare Wasserstoff, mit dem wir uns beschäftigen müssen, wenn es um die Verträglichkeit des Wasserstoffs mit Werkstoffen wie Stahl geht, kann mithilfe verschiedener energieintensiver Verfahren gewonnen werden:

- durch Erhitzen des molekularen Wasserstoffes bei extrem hohen Temperaturen von weit über $\vartheta = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$
- durch UV-Licht-Bestrahlung
- durch Mikrowellenbestrahlung
- durch Elektronenbeschuss mit einer Energie von 10 – 20 eV
- für größere Mengen an atomarem Wasserstoff durch elektrische Entladung einer Spannung von $U = 4\text{ kV}$ zwischen zwei Aluminiumelektroden bei niedrigem Druck unterhalb von $p = 2\text{ mbar}$, dem sogenannten Verfahren von Wood oder Langmuir

Der atomare Wasserstoff ist energiereich und bestrebt, innerhalb kurzer Zeit wieder zu molekularem Wasserstoff zu reagieren.



$\Delta_R h^\ominus$ ist die spezifische Reaktionsenthalpie beim Standardzustand. Das Gleichgewicht liegt auf der linken Seite. Die Reaktion ist stark endotherm (Sicius, 2016, S. 13) und hat einen erheblichen spezifischen Energieaufwand zur Folge.



Der Standardzustand

Der Wert einer thermodynamischen Größe eines Stoffes hängt von der Zusammensetzung oder Reinheit des Stoffes sowie von Druck und Temperatur ab. Physikalisch-chemische Stoffdaten in Tabellen werden gewöhnlich für bestimmte Standardbedingungen – kurz SATP genannt – bei einer ausgewählten Temperatur angegeben. Der Standardzustand kann sich auf jede beliebige Temperatur beziehen. Es ist aber üblich, dass Daten auf einer Temperatur von 298,15 K basieren. Vervollständigt wird diese Angabe noch um die Einbeziehung eines Standarddruckes von 1 bar. Die Standardtemperatur und der Standarddruck werden in diesem Buch mit dem hochgestellten Index $\ominus$ charakterisiert.

Der Wasserstoff hat von allen 118 Elementen des Periodensystems das kleinste Atom und zweiatomig das kleinste Molekül. Bei der zweiatomigen molekularen Form des Wasserstoffs ist die Dichte im Normzustand ($p_n = 1,01325 \text{ bar}$, $T_n = 273,15 \text{ K}$) im Vergleich zur Dichte der Luft um den Faktor 14 geringer. Die sehr geringe Dichte und eine mit anderen Gasen vergleichbar geringe Viskosität hat ein hohes Diffusionsvermögen zur Folge. Dies hat Konsequenzen für alle mit dem Wasserstoff in Verbindung stehenden Werkstoffe. Die geschilderte Einflussnahme macht sich in der von der Werkstoffzusammensetzung abhängigen Neigung zur Versprödung und der Löslichkeit des Gases in Feststoffstrukturen bemerkbar und spielt bei der Speicherung und dem Transport sowie der Verteilung des Wasserstoffes eine gewichtige Rolle. Die besonderen thermodynamischen und werkstofftechnischen Eigenschaften des Wasserstoffs werden in Abschnitt 2.2, Abschnitt 2.4 und Abschnitt 2.5 behandelt.

Auf die atom- und kernphysikalischen Eigenschaften des Wasserstoffs soll an dieser Stelle nur kurz eingegangen werden. Das herkömmliche Wasserstoffatom ^1_1H enthält ein negativ geladenes Elektron in der Atomhülle und ein einfach positiv geladenes Proton im Kern. Hiervon gibt es Abweichungen. Das bereits erwähnte Wasserstoffisotop Deuterium D – „schwerer“ Wasserstoff ^2_1H – enthält im Kern ein weiteres Neutron. Das äußerst seltene „superschwere“ Wasserstoffisotop ^3_1H Tritium mit einem weiteren Neutron im Kern und einem prozentualen Anteil von $10^{-15} \%$ am gesamten weltweiten Wasserstoffvorkommen ist radioaktiv und erfährt nach einer kurzen Halbwertszeit von ca. 12 Jahren einen Zerfall in das Heliumisotop ^3_2He .

Für die technischen Anwendungen interessant ist der Blick auf den molekularen Zustand des Wasserstoffs. Je nach Druck- und Temperaturbedingungen setzt sich nach H. Sicius der Wasserstoff aus zwei Molekülen zusammen, deren Kernspins jeweils unterschiedlich ausgerichtet sind. Da ist zum einen der ortho-Zustand des Wasserstoffs, der mit $\Delta_r H^\ominus = 0,08 \text{ kJ/mol}$ energiereicher als der para-Wasserstoff ist und aus zwei Atomen mit gleichem parallelen Kernspin besteht. Bild 2.3 zeigt diese Form des Wasserstoffs mit einer Spinquantenzahl von $s = +1/2$ und den alternativen Zustand als para-Wasserstoff mit zwei Atomen antiparalleler Ausrichtung des Kernspins mit einer Spinquantenzahl von $s = -1/2$. Unter Standardbedingungen steht der ortho-Wasserstoff (Abkürzung o-Wasserstoff) mit einem maximalen Anteil von 75 % im Gleichgewicht mit 25 % des para-Wasserstoffs (Abkürzung p-Wasserstoff). Diese Mischung wird vereinfacht n-Wasserstoff genannt, die Abkürzung für den normalen Wasserstoff. Im gasförmigen Zustand verkürzt man die Bezeichnung und reduziert sie auf Wasserstoff. Im verflüssigten Zustand ist die o-Form des Wasserstoffs in die energieärmere p-Form übergegangen. Bei der Formänderung wird Wärme freigesetzt. Dieser Übergang sollte beim Verflüssigungsprozess bereits in der Gasphase vor Erreichen der Siedelinie unter Mitwirkung eines Katalysators geschehen, da ansonsten durch die freigesetzte Wärme bereits verflüssigter Wasserstoff wieder verdampft. Hat der Wasserstoff immer gerade die Zusammensetzung, die der Gleichgewichtskonzentration bei der jeweiligen Temperatur entspricht, so spricht man von Gleichgewichtswasserstoff (äq-H₂).

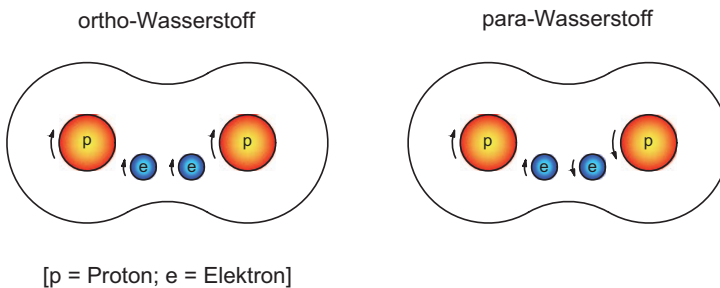


Bild 2.3 Kernspins des ortho- und para-Wasserstoffs

n- und p-Wasserstoff unterscheiden sich bei wichtigen stoffspezifischen Daten, wie Tabelle 2.1 für den kritischen Punkt, den Tripelpunkt und den Siedepunkt beim Druck im Normzustand nach den Angaben von W. Schreckenberger et al. (1989, S. 250 – 265) zeigt. Zum Vergleich sind die spezifischen Eigenschaften von Methan, Sauerstoff, Luft und weiteren Fluiden ebenfalls aufgeführt.

Tabelle 2.1 Physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs und anderer Fluide im Vergleich

Stoff	Molare Masse	Kritischer Punkt			Tripelpunkt		Siedepunkt bei 1,013 bar		
	M	T_c	p_c	ϱ_c	T	p	T	ϱ	Δh_v
	kg/kmol	K	bar	kg/l	K	bar	K	kg/l	kJ/kg
Anm.								1)	2)
n-H ₂	2,0158	33,190	13,150	0,03012	13,957	0,0720	20,390	0,07079	445,6
p-H ₂	2,0158	32,938	12,838	0,03136	13,800	0,070421	20,280	0,07079	445,4
CH ₄	16,043	190,555	45,980	0,16283	90,680	0,1174	111,63	0,42260	510,3
C ₂ H ₆	30,069	305,33	48,714	0,207	90,348	0,00001	184,55	0,5441	488,5
C ₃ H ₈	44,096	369,85	42,477	0,22	85,47	$1,96 \cdot 10^{-9}$	280,59	1,4028	246,5
O ₂	31,999	154,58	50,43	0,43614	54,361	0,00148	90,19	1,1410	212,5
N ₂	28,013	126,26	33,991	0,3141	63,151	0,1246	77,36	0,8085	198,6
CO	28,010	132,85	34,935	0,3039	68,127	0,154	81,638	0,7914	214,84
CO ₂	44,010	304,13	73,77	0,4676	216,59	5,185	194,674	– 11)	573,02
NH ₃	17,030	405,56	113,63	0,233	195,49	0,063	239,83	0,682	1371,03
Erdgas H	18,258	207,64	59,681	0,1941	94,0	0,12	111,00	0,453	494,9
Luft	28,958	132,83	38,52	0,34461	10)				
Gaszustand									
	ϱ_n	d_n	ϱ°	$c_{p,n}$	κ	a	λ_n	$10^6 \eta_n$	z_n
	kg/m ³	–	kg/m ³	kJ/(kgK)	–	m/s	W/(mK)	kg/(ms)	–
Anm.	3)	3); 4)	5)	3)	3)	3); 7)	3); 6)	3); 8)	3); 9)
n-H ₂	0,08989	0,0695	0,08127	14,198	1,4098	1261,10	0,17346	8,377	1,0006
CH ₄	0,71750	0,5549	0,64828	2,181	1,3164	430,67	0,0306	10,255	0,997
C ₂ H ₆	1,355	1,0482	1,2221	1,6635	1,2093	299,2	0,0177	8,4903	0,990
C ₃ H ₈	2,0105	1,5553	1,8077	1,5841	1,1504	238,13	0,0156	7,4445	0,9785
O ₂	1,429	1,1052	1,2917	0,91671	1,3991	314,81	0,0243	19,143	0,999
N ₂	1,2504	0,967	1,1303	1,0414	1,4019	336,97	0,024	16,629	0,999
CO	1,2505	0,967	1,1303	1,0420	1,4021	336,94	0,023	16,596	0,999
CO ₂	1,9768	1,929	1,7842	0,8268	1,3083	258,03	0,0147	13,709	0,993
NH ₃	0,7715	0,5968	0,6942	2,1783	1,3288	414,49	0,0226	9,198	0,9848
Erdgas H	0,7800	0,6034	0,7168	2,0803	1,3025	410,76	0,02909	10,136	0,997
Luft	1,2927	1	1,1685	1,0059	1,4028	331,49	0,024	17,258	0,999

Anmerkungen: 1) Flüssigkeitsdichte; 2) Verdampfungsenthalpie; 3) Normzustand 273,15 K und 1,01325 bar; 4) Dichteverhältnis zur Luft; 5) Standardzustand 298,15 K und 1 bar; 6) Wärmeleitfähigkeit; 7) Schallgeschwindigkeit; 8) dynamische Viskosität; 9) Realgaszahlen nach der Peng-Robinson-Gleichung; 10) Trockene Luft ist ein Gasgemisch, es existieren daher Tau- und Siedelinie. Auf Angaben zum Dampf/Flüssig-Gleichgewicht wird hier verzichtet. 11) Anmerkung gilt für den Siedepunkt von CO₂; Sublimationstemperatur bzw. Sublimationswärme am Sublimationspunkt



Ingenieurmäßige Plausibilitätsrechnung

Im Alltag ist es für technisches Fach- und Führungspersonal vorteilhaft, Messwerte oder Ergebnisse einer Planung mithilfe einfacher Überlegungen („Kopfrechnung“), die sich auf die Zusammenhänge zwischen physikalischen Größen beziehen, auf Plausibilität oder Nachvollziehbarkeit zu überprüfen.

Hinweis zur vorteilhaften Verknüpfung von Formeln

Bei der Anwendung der Formeln kann es bei geschickter Verknüpfung zu rechen-technischen Vorteilen kommen.

Wo es sinnvoll erscheint, werden in den nachfolgenden Abschnitten bei der Vorstellung der fachlichen Grundlagen der Wasserstofftechnik Plausibilitätsrechnungen und Hinweise zur Verknüpfung von Formeln gegeben.

■ 2.2 Das thermodynamische Verhalten von Wasserstoff

Die Eigenschaften des Wasserstoffs zu verstehen, setzt die Einsicht in sein stoffliches Verhalten unter Druck- und Temperatureinwirkung voraus. Von besonderem Interesse sind die Phasenübergänge vom gasförmigen zum flüssigen und schließlich zum festen Zustand. Um belastbare Aussagen über das Verhalten des Wasserstoffs beim rohrleitungsgebundenen Transport und bei der Verteilung von Wasserstoff zu machen, sind Kenntnisse über die Größenordnung spezifischer Werte wie der spezifischen Wärmekapazität, des Joule-Thomson-Koeffizienten oder der Viskosität erforderlich.

Es macht durchaus Sinn, hierbei auch einen Blick auf das thermodynamische Verhalten anderer Stoffe wie der Kohlenwasserstoffe zu werfen. In diesem Kontext ist das Methan heute der Stoff, der als Ausgangsstoff mit Wasserdampf bei der herkömmlichen Produktion von Wasserstoff mit dem Verfahren der Dampfreformierung in großen Mengen eingesetzt wird. Des Weiteren werden durchaus erstaunliche Unterschiede im thermodynamischen Verhalten von Wasserstoff und Methan sichtbar. Ebenfalls in Tabelle 2.1 aufgeführt sind Sauerstoff und Luft. Sauerstoff ist neben dem Wasserstoff ebenfalls Produkt der Wasserelektrolyse und Edukt der Brennstoffzelle. Luft ist der Lieferant des Oxidators Sauerstoff bei der heißen Verbrennung.

2.2.1 Zustandsgrößen und 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die thermischen Zustandsgrößen eines Systems sind der Druck p , die Temperatur T und das Volumen V . Sie sind durch die thermische Zustandsgleichung

$$F(p, V, T) = 0 \quad (2.1)$$

miteinander verknüpft.

Für ein thermodynamisches System wird nach DIN 1343 (1990) neben der Mengenangabe m und der Stoffmenge n auch das Normvolumen V_n verwendet. Es ist das Volumen V bei Normdruck ($p_n = 1,01325 \text{ bar}$) und bei Normtemperatur ($T_n = 273,15 \text{ K}$). Unter dem Normzustand reagieren die Gase vereinfacht wie ein ideales Gas.



Ideales Gas

Ein ideales Gas setzt sich aus punktförmigen Teilchen zusammen, die unter dem Einfluss von Energie keinerlei Wechselwirkung untereinander oder mit der Systemgrenze ausüben.

Den mathematischen Zusammenhang zwischen den Einflussgrößen stellt das ideale Gasgesetz mit der Masse m und der speziellen Gaskonstante R her:

$$pV = mRT \quad (2.2)$$



Reales Gas

Bei Drücken und Temperaturen abseits der Normtemperatur T_n und des Normdruckes p_n liegt ein realer Gaszustand vor. Dies umso mehr, je höher der Druck und die Temperatur sind. Dabei wird ein Korrekturfaktor z als Realgaszahl eingeführt, der die rechnerische Abweichung des Realgaszustandes gegenüber der Idealgasvorstellung beschreibt. Die Realgaszahl z ist abhängig von Druck und Temperatur und bei Gasmischungen von deren Zusammensetzung. Für ein ideales Gas wird z als 1 angenommen.

Für das reale Gas geht dann die Idealgasgleichung in das reale Gasgesetz über:

$$pV = zmRT \quad (2.3)$$



Hinweis zur vorteilhaften Verknüpfung von Formeln

Ist in einem thermodynamischen System p oder V oder T zu bestimmen, wird dies mithilfe von Formel 2.3 erfolgen. Dafür müssen Angaben zur Masse m und zur speziellen Gaskonstante R vorliegen. Wenn die Formel einerseits für den Normzustand

$$p_n V_n = z_n m R T_n$$

und andererseits für den Betriebszustand

$$p_b V_b = z_b m R T_b$$

aufgestellt und dann durch Division beider Formeln verknüpft wird, so kann auf die Einbeziehung der Masse m , die möglicherweise auch nicht bekannt ist, und der speziellen Gaskonstante R verzichtet werden.

$$\frac{p_n V_n}{p_b V_b} = \frac{z_n T_n}{z_b T_b}$$

Bei der Betrachtung von thermodynamischen Systemen mit Wasserstoff kommt ein physikalisch nicht bewiesener, aber in der alltäglichen Beobachtung unserer Umwelt nicht widerlegter Grundsatz zum Tragen: das Prinzip der Erhaltung der Gesamtenergie eines Systems.



1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Gesamtenergie eines thermodynamischen Systems kann weder erzeugt noch vernichtet werden. Nur eine Energiewandlung von beispielsweise chemisch gebundener Energie in elektrische Energie und Wärmeenergie oder der Energietransport über Systemgrenzen ist möglich.

Die Gesamtenergie E setzt sich aus den Anteilen Arbeit W , Wärme Q und konvektivem Energietransport oder materiellem Energietransport K zusammen:

$$E = W + Q + K \quad (2.4)$$

In differenzieller Schreibweise lautet die vorgenannte Gleichung:

$$dE = \delta W + \delta Q + \delta K \quad (2.5)$$

Der Begriff des thermodynamischen Systems mit Wasserstoff soll an dieser Stelle erklärt werden:



Thermodynamisches System

Ein thermodynamisches System ist als Kontrollraum gegenüber der Umgebung abgegrenzt und besteht aus Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gemisch. Der Kontrollraum ist eine Fläche im Raum, die für Stofftransport und Energietransport in Form von Wärme und Arbeit durchlässig ist. Das thermodynamische System kann unter anderem folgende Eigenschaften aufweisen:

- Es ist adiabatisch: Kein Wärmeaustausch erfolgt über die Grenzen des Kontrollraumes.
- Es ist isobar: Die Zustandsänderungen verlaufen bei konstantem Druck. Dies bedeutet $dp = 0$.
- Es ist isotherm: Die Zustandsänderungen verlaufen bei konstanter Temperatur. Dies bedeutet $dT = 0$.
- Es ist isochor: Die Zustandsänderungen verlaufen bei konstantem Volumen. Dies bedeutet $dV = 0$.
- Es ist geschlossen: Kein Massenstrom gelangt über die Kontrollraumgrenzen. Dies bedeutet $d\dot{m} = 0$, oder bezogen auf Formel 2.5 $\delta K = 0$. Prozesse in geschlossenen Systemen sind in der Regel instationärer Natur. Ein Beispiel hierfür ist ein geschlossener Speicherbehälter zum Transport von flüssigem Wasserstoff. In diesem Fall ist je nach Isolationsgrad das System adiabatisch oder ein Wärmestrom von außen nach innen ist festzustellen.
- Es ist offen: Im Gegensatz zu geschlossenen thermodynamischen Systemen sind die Systemgrenzen stoffdurchlässig. Für den 1. Hauptsatz der Thermodynamik bedeutet dies ($\delta K \neq 0$). Prozesse in offenen Systemen sind in der Regel stationär. Als Beispiel ist ein Pipelinesystem für den Transport von gasförmigem Wasserstoff zu nennen. In dem Pipelinesystem können Verdichter zur Kompensation von Druckverlusten oder zur Anhebung von Drücken zum Zwecke der Einspeisung des Wasserstoffs in ein nachgeschaltetes Leitungssystem betrieben werden.

Bei der Betrachtung des thermodynamischen Verhaltens von Stoffen wie des Wasserstoffs werden die Zustandsgrößen in extensive, intensive, spezifische und molare Zustandsgrößen eingeteilt.



Extensive, intensive und spezifische Zustandsgrößen

Extensive Zustandsgrößen verhalten sich proportional zur Größe des thermodynamischen Systems. Hierzu zählen die Zustandsgrößen Volumen V und Masse m . Intensive Zustandsgrößen sind nicht von der Größe des thermodynamischen Systems abhängig. Dies trifft auf die Temperatur T zu.

Spezifische Zustandsgrößen mit kleingeschriebenen Buchstaben für deren Kennzeichnung sind extensive Zustandsgrößen, die auf die Masse m bezogen sind. Hierzu zählt das spezifische Volumen v .

$$v = \frac{V}{m} \quad (2.6)$$

Der Kehrwert von v ist die Dichte ρ .

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.7)$$

$$v = \frac{1}{\rho} \quad (2.8)$$

An dieser Stelle soll das reale Gasgesetz wieder aufgegriffen werden. Mit vorangestellter Formel 2.7 kann Formel 2.3 in eine für die Praxis sehr nützliche Form für das reale Gas überführt werden:

$$\frac{p}{\rho} = zRT \quad (2.9)$$



Hinweis zur vorteilhaften Verknüpfung von Formeln

Ist in einem thermodynamischen System p oder ρ oder T zu bestimmen, wird dies mithilfe von Formel 2.9 erfolgen. Wenn die Formel einerseits für den Normzustand

$$\frac{p_n}{\rho_n} = z_n R T_n$$

und andererseits für den Betriebszustand

$$\frac{p_b}{\rho_b} = z_b R T_b$$

aufgestellt und dann durch Division beider Formeln verknüpft wird, so kann auf die Einbeziehung der speziellen Gaskonstante verzichtet werden.

$$\frac{p_n \rho_b}{p_b \rho_n} = \frac{z_n T_n}{z_b T_b}$$

Zur Beschreibung des realen Gasverhaltens hat J.D. van der Waal (vdW) bereits 1873 in seiner Dissertation „Over de continuïtet van den gas- en vloeistoftoestand“ an der Universität Leiden eine Gleichung vorgeschlagen, die die Wechselwirkung der Moleküle untereinander und die Abhängigkeit der Parameter p , V und T beschreibt. Da die Van-der-Waals-Gleichung das thermodynamische Verhalten für hohe Drücke nur mangelhaft wiedergeben kann, sind verschiedene Varianten, die man in der Thermodynamik auch als kubische Modifikation der vdW-Gleichung bezeichnet, entwickelt worden.

Nach A. Pfennig (2004, S.91) stellt die von Peng und Robinson vorgeschlagene Gleichung eine auch für hohe Drücke und für den Bereich der Siedelinie gute Lösung dar. Im Bereich des kritischen Druckes weisen allerdings alle gebräuchlichen Gleichungen Abweichungen von Ergebnissen aus Messreihen auf, sodass in diesem

Bereich auf komplexere Modellierungen, wie beispielsweise auf einen Ansatz von Wilson (1975), zurückgegriffen werden muss.

Die Gleichung von Peng und Robinson (PR-Gleichung) kann für den Druck p in wenigen Schritten gelöst werden:

$$\frac{p}{\text{Pa}} = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (2.10)$$

In Verbindung mit Formel 2.3 ist die Realgaszahl z ein Korrekturfaktor des idealen Gasgesetzes:

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+2b-b^2/v)RT} \quad (2.11)$$

Die Parameter $a(T)$ und b werden aus den kritischen Daten T_c und p_c entwickelt

$$\frac{a(T)}{\text{m}^5/(\text{s}^2\text{kg})} = a_c \alpha(T) \quad (2.12)$$

und zwar mit

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (2.13)$$

und der reduzierten Temperatur

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.14)$$

sowie

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (2.15)$$

Die Parameter der PR-Gleichung lassen sich mit

$$\frac{a_c}{\text{m}^5/(\text{s}^2\text{kg})} = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (2.16)$$

und

$$\frac{b}{\text{m}^3/\text{kg}} = 0,077796 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2.17)$$

ermitteln.

Wendet man die PR-Gleichung für Wasserstoff mit den erforderlichen Stoffwerten nach Tabelle 2.2 an, so ist mit Ausnahme von tiefkalten Temperaturen $z > 1$. Der Verlauf der einschlägigen Kurven für Methan – in Bild 2.4 beispielhaft für $\vartheta = 0^\circ\text{C}$ – zeigt generell Realgaszahlen $z < 1$. Beide Stoffe verhalten sich unter Temperatur- und Druckeinfluss sehr unterschiedlich.

Tabelle 2.2 Spezifische Stoffdaten des n-Wasserstoffs und anderer Fluide im Vergleich

Stoff	Kritischer Punkt				Parameter		
	T_c/K	p_c/bar	$R/\text{J}/(\text{kgK})$	ω	m	$a_c/\text{m}^5/(\text{s}^2\text{kg})$	$b/\text{m}^3/\text{kg}$
Anm.			1)	2)			
n-H ₂	33,190	13,15	4 124,5	-0,216	0,0289	65 15,92	0,008 10
CH ₄	190,555	45,98	5 18,26	0,012	0,3931	969,87	0,00167
O ₂	154,58	50,43	259,84	0,0222	0,4087	146,28	0,00062
Luft	132,83	38,52	287,11	0,038	0,4329	172,75	0,00077

Anmerkungen: 1) bezogen auf den Standardzustand; 2) azentrischer Faktor

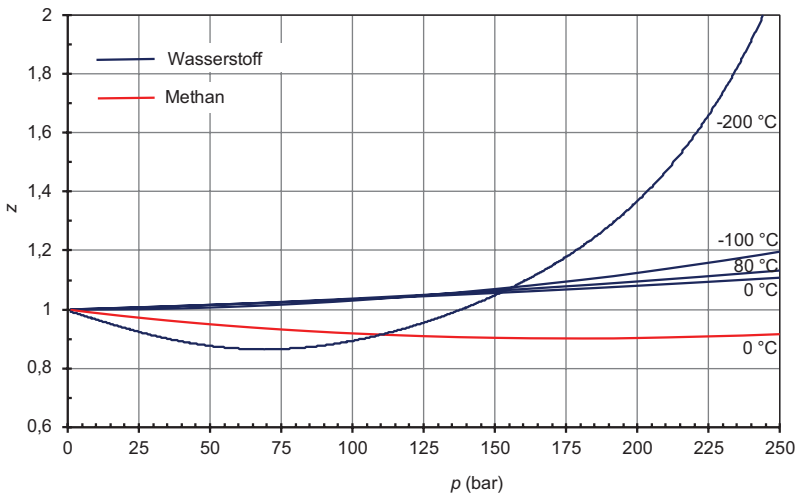


Bild 2.4 Realgaszahlen des n-Wasserstoffs und des Methans nach der PR-Gleichung

In Tabelle A.1 in Anhang A sind für ausgesuchte Stützstellen Realgaszahlen z des n-Wasserstoffs tabellarisch dargestellt.

Eine wichtige Bezugsgröße stellt die Stoffmenge n dar.



Stoffmenge

Die Stoffmenge n ist ein Maß für die Anzahl der Moleküle in einem thermodynamischen System. In einem Mol befinden sich $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Diese Teilchenzahl ist als Avogadro-Zahl N_A bekannt. Aus der thermodynamischen Größe wird mit Bezug auf die Stoffmenge eine molare Größe.

Mit der molaren Masse M aus Tabelle 2.1 kann n ermittelt werden:

$$n = \frac{m}{M} \quad (2.18)$$

Das molare Volumen v_m von Wasserstoff ist wie bei allen Gasen generell

$$v_m = \frac{V}{n} \quad (2.19)$$



Systemdruck

Angaben zum Systemdruck in der industriellen Praxis beziehen sich häufig auf den Überdruck $p_{\text{ü}}$, der in der industriellen Praxis als Betriebsdruck bezeichnet wird. Dieser muss mit dem Umgebungsdruck p_0 nach Formel 2.20 zusammengeführt werden und als Absolutdruck p in die Berechnungsgleichungen eingesetzt werden (Bild 2.5).

$$\frac{p}{\text{bar}_a} = \frac{p_{\text{ü}}}{\text{bar}_{\text{ü}}} + \frac{p_0}{\text{bar}} \quad (2.20)$$

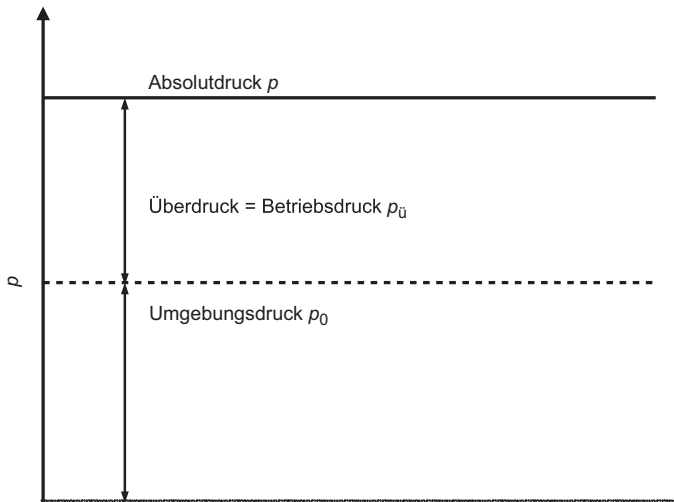


Bild 2.5 Der Zusammenhang zwischen Betriebsdruck, Absolutdruck und Umgebungsdruck



Es empfiehlt sich die Bearbeitung von Aufgabe 1 im Buch *Wasserstofftechnik. Aufgaben und Lösungen*.



Anwendung des realen Gasgesetzes

Eine Wasserstoffmasse m nimmt in einem Druckbehälter wie in Bild 2.6 als geschlossenes thermodynamisches System bei einem Überdruck (Betriebsdruck) von $p_{1\ddot{u}} = 16 \text{ bar}_{\ddot{u}}$ und einer Systemtemperatur von $\vartheta_1 = 30^\circ\text{C}$ ein Volumen $V_1 = 2 \text{ m}^3$ ein. Der Umgebungsdruck ist $p_0 = 1 \text{ bar}$.



Bild 2.6

Druckbehälter in einer Wasserstofftankstelle der Westfalen AG in Münster/Hiltrup (© Westfalen AG)

Es stellen sich folgende Fragen:

1. Wie groß ist das Volumen V_n im Normzustand?
2. Wie groß ist die Betriebsdichte ρ_1 und die Masse m ?
3. Es soll zusätzlich die Stoffmenge n und das molare Volumen v_{m1} im Betriebszustand bestimmt werden.
4. Welche unter 1. und 2. berechneten Werte ändern sich, wenn der Behälter unter sonst unveränderten Betriebsbedingungen statt mit Wasserstoff mit Methan gefüllt wäre?

Lösung zu 1:

Der absolute Druck p_1 wird nach Formel 2.20 bestimmt:

$$p_1 = p_{1\ddot{u}} + p_0 = 17 \text{ bar}_a$$

Alle Zustände i können mit dem Normzustand oder Standardzustand ins Verhältnis gesetzt werden. Die Ableitung folgt aus Formel 2.3:

$$\frac{p_i V_i}{z_i T_i} = \frac{p_n V_n}{z_n T_n}$$

Die Realgaszahl z_n wird Tabelle 2.1 entnommen. z_1 wird mithilfe von Formel 2.11 bis Formel 2.17 und mit spezifischen Stoffwerten aus Tabelle 2.2 und das spezifische Volumen v nach Formel 2.2 und Formel 2.6 bestimmt:

$$v_1 = \frac{RT_1}{p_1} = \frac{4124,7 \text{ m}^2/(\text{s}^2\text{K}) \cdot 303,15 \text{ K}}{1700000 \text{ kg}/(\text{ms}^2)} = 0,74 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{303,15 \text{ K}}{33,19 \text{ K}} = 9,13$$

$$\alpha(T) = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right]^2 = \left[1 + 0,0289(1 - \sqrt{9,13})\right]^2 = 0,8866$$

$$a(T) = a_c \alpha(T) = 6515,92 \text{ m}^5/(\text{s}^2\text{kg}) \cdot 0,8866 = 5777 \text{ m}^5/(\text{s}^2\text{kg})$$

$$z_1 = \frac{v_1}{v_1 - b} - \frac{a(T_1)}{(v_1 + 2b - b^2/v_1)RT_1}$$

$$z_1 = \frac{0,74 \text{ m}^3/\text{kg}}{(0,74 - 0,0081) \text{ m}^3/\text{kg}} - \frac{5777 \text{ m}^5/(\text{s}^2\text{kg})}{0,756 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot 4124,7 \text{ m}^2/(\text{s}^2\text{K}) \cdot 303,15 \text{ K}}$$

$$z_1 = 1,005$$

Für die Umrechnung vom Betriebszustand in den Normzustand folgt daraus:

$$V_n = V_1 \frac{p_1}{p_n} \frac{T_n}{T_1} \frac{z_n}{z_1} = 2 \text{ m}^3 \cdot \frac{17 \text{ bar}_a}{1,01325 \text{ bar}_a} \cdot \frac{273,15 \text{ K}}{303,15 \text{ K}} \cdot \frac{1,0006}{1,005} = 30,10 \text{ m}^3$$

Lösung zu 2:

Die Betriebsdichte ρ_1 wird mit Formel 2.9 bestimmt:

$$\rho_1 = \frac{p_1}{z_1 RT_1} = \frac{1700000 \text{ kg}/\text{ms}^2}{1,005 \cdot 4124,7 \text{ m}^2/(\text{s}^2\text{K}) \cdot 303,15 \text{ K}} = 1,35 \text{ kg}/\text{m}^3$$

Die Masse m folgt aus Formel 2.7:

$$m = V_1 \rho_1 = 2 \text{ m}^3 \cdot 1,35 \text{ kg}/\text{m}^3 = 2,7 \text{ kg}$$

Lösung zu 3:

Die Stoffmenge n und das molare Volumen v_{m1} werden mithilfe von Formel 2.18 und Formel 2.19 und den spezifischen Daten aus Tabelle 2.1 ermittelt:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2,7 \text{ kg}}{2,0158 \text{ kg}/\text{kmol}} = 1,34 \text{ kmol}$$

$$v_{m1} = \frac{V_1}{n} = \frac{2 \text{ m}^3}{1,34 \text{ kmol}} = 1,49 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

Lösung zu 4:

Bei Verwendung von Methan statt Wasserstoff ändern sich die unter 1. und 2. berechneten Werte:

$$v_1 = 0,0924 \text{ m}^3/\text{kg}; T_r = 1,59; \alpha(T) = 0,81; a = 780,85 \text{ m}^5/(\text{s}^2\text{kg}); z_1 = 0,9665;$$

$$V_n = 31,19 \text{ m}^3; \rho_1 = 11,19 \text{ kg}/\text{m}^3; m = 22,38 \text{ kg}$$



Es empfiehlt sich die Bearbeitung von Aufgabe 2 im Buch *Wasserstofftechnik. Aufgaben und Lösungen*.



Ingenieurmäßige Plausibilitätsrechnung zur gegenseitigen Umrechnung von Betriebs- und Normvolumen

Um bei der Befahrung von Anlagen der Wasserstoffinfrastruktur den betrieblichen Zustand vor Ort einschätzen zu können, ist die Kenntnis der Größenordnung der Wasserstoffvolumina oder Wasserstoffvolumenströme bezogen auf den Normzustand in den Anlagen hilfreich. In diesem Fall sollte über eine betriebliche Messung das Betriebsvolumen oder der Betriebsvolumenstrom bekannt sein:

Die Abschätzung des Volumens $\dot{V}_n$ oder des Volumenstromes $\dot{V}_n$ bezogen auf den Normzustand ausgehend vom Volumen V_b oder dem Volumenstrom $\dot{V}_b$ bezogen auf den Betriebszustand kann mit folgenden Näherungen erfolgen:

$$\dot{V}_n \approx p \dot{V}_b$$

$$V_n \approx p V_b$$

Exemplarisch sei hier auf das zuvor behandelte Beispiel verwiesen: Eine Wasserstoffmasse m nimmt in einem Druckbehälter bei einem Betriebsdruck $p_{1\bar{u}} = 16 \text{ bar}_{\bar{u}}$ ein Volumen $V_1 = 2 \text{ m}^3$ ein.

Welche Größenordnung hat das Volumen V_n im Normzustand? Mit der vorangehend aufgeführten Näherungsgleichung beträgt das Normvolumen etwa (eine Betrachtung der Einheiten macht keinen Sinn!)

$$V_n \approx 17 (\text{bar}) \cdot 2 (\text{m}^3) = 34 \text{ m}^3$$

Das numerische Ergebnis – wie im Beispiel gezeigt – beträgt für Wasserstoff $30,14 \text{ m}^3$ und für Methan $31,19 \text{ m}^3$.

Ingenieurmäßige Plausibilitätsrechnung zur gegenseitigen Umrechnung von Betriebs- und Normdichten

Auch die Kenntnis der Größenordnung der Wasserstoffdichte bezogen auf den Betriebszustand in den Anlagen ist hilfreich. In diesem Fall ist der Bezugswert für eine Abschätzung die Dichte im Normzustand ϱ_n .

Die Abschätzung der Dichte ϱ_b bezogen auf den Betriebszustand kann mit folgender Näherung erfolgen:

$$\varrho_b \approx p \varrho_n$$

Die Normdichte von Wasserstoff ist $\varrho_n = 0,08989 \text{ kg/m}^3$ (Tabelle 2.1). Für eine Abschätzung („Kopfrechnung“) kann dieser Wert auf $\varrho_n \approx 0,09 \text{ kg/m}^3$ verkürzt werden.

$$\varrho_b \approx 17 (\text{bar}) \cdot 0,09 (\text{kg/m}^3) \approx 1,5 \text{ kg/m}^3$$

Die Normdichte von Methan ist $\varrho_n = 0,71750 \text{ kg/m}^3$ (Tabelle 2.1). Für eine Abschätzung („Kopfrechnung“) kann dieser Wert auf $\varrho_n \approx 0,7 \text{ kg/m}^3$ verkürzt werden:

$$\varrho_b \approx 17 \text{ (bar)} \cdot 0,7 \text{ (kg/m}^3\text{)} \approx 12 \text{ kg/m}^3$$

Das numerische Ergebnis – wie im Beispiel gezeigt – beträgt für Wasserstoff $1,35 \text{ kg/m}^3$ und für Methan $11,19 \text{ kg/m}^3$.

Fazit: Die vorgestellten ingenieurmäßigen Plausibilitätsrechnungen zum Volumen und zur Dichte bestätigen für jeden Stoff die Größenordnung der jeweils vollständigen Berechnung, deren Ergebnis daher nachvollziehbar ist.

Für die Bestimmung von z und vielen weiteren thermischen und kalorischen Zustandsgrößen sind in der Vergangenheit rechnerische Ansätze gefunden worden, die das p, V, T -Verhalten von Stoffen im Vergleich zu experimentellen Daten hinreichend genau wiedergeben. Über Werte für die Reinstkomponenten hinaus werden benötigte Zustandseigenschaften von Gemischen aus Gemisch-Zustandsgleichungen berechnet. Die eingesetzten Zustandsgleichungen müssen dabei große Bereiche von Temperatur, Druck und Zusammensetzung abdecken und zwar für die homogenen Phasen Gas, Flüssigkeit und überkritisches Gebiet sowie für das Phasengleichgewicht Gas-Flüssigkeit.



Es empfiehlt sich die Bearbeitung von Aufgabe 3 im Buch *Wasserstofftechnik. Aufgaben und Lösungen*.

2.2.2 Die Phasengrenzen

Die Umsetzung der Daten aus Tabelle 2.1 erfolgt in Bild 2.7 als Phasendiagramm des Wasserstoffs. Neben der Dampfdruckkurve sind die Schmelzdruckkurve, der kritische Punkt, der Tripelpunkt und zum anschaulichen Vergleich auch die Dampfdruckkurve für Methan eingezeichnet.

Unter Normalbedingungen, das heißt bei einem Druck von $p = 1,013 \text{ bar}$, ist Wasserstoff gasförmig. Der Siedepunkt liegt nahe beim absoluten Temperaturnullpunkt bei $\vartheta = -252,76 \text{ °C}$. Unterhalb dieser Temperatur ist der Wasserstoff flüssig, darüber ist er gasförmig. Der Aggregatzustand ist darüber hinaus vom Druck abhängig. Gase können auch durch Druckerhöhung in den flüssigen Zustand überführt werden. Oberhalb einer kritischen Temperatur ist allerdings das Gas auch durch weitere Druckerhöhung nicht mehr zu verflüssigen. Diese kritische Temperatur ist bei n-Wasserstoff $\vartheta_c = -239,97 \text{ °C}$. Ebenso ist das Gas bei Überschreiten