

Thomas Schmidt

Wasserstofftechnik

Grundlagen, Systeme, Anwendung, Wirtschaft



2., überarbeitete und erweiterte 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

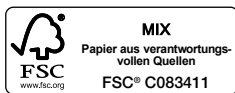
Grundlagen, Systeme, Anwendung, Wirtschaft

2., überarbeitete und erweiterte Auflage

HANSER

Der Autor:

Prof. Dr.-Ing. Thomas Schmidt, Fachhochschule Münster, Fachbereich Energie · Gebäude · Umwelt



Alle in diesem Buch enthaltenen Informationen wurden nach bestem Wissen zusammengestellt und mit Sorgfalt geprüft und getestet. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die im vorliegenden Buch enthaltenen Informationen mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autoren und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Art aus der Benutzung dieser Informationen – oder Teilen davon – entsteht.

Ebenso wenig übernehmen Autoren und Verlag die Gewähr dafür, dass beschriebene Verfahren usw. frei von Schutzrechten Dritter sind. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt 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.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

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

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches, oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) – auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 2022 Carl Hanser Verlag München, www.hanser-fachbuch.de

Lektorat: Dipl.-Ing. Volker Herzberg

Herstellung: Melanie Zinsler

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

Titelmotiv: © stock.adobe.com/AA+W

Coverrealisation: Max Kostopoulos

Satz: Eberl & Koesel Studio, Altusried-Krugzell

Druck und Bindung: CPI books GmbH, Leck

Printed in Germany

Print-ISBN: 978-3-446-47228-0

E-Book-ISBN: 978-3-446-47353-9

Inhalt

Die Autoren	XI
Vorwort	XIII
1 Einführung	1
1.1 Das Interesse am Element Wasserstoff	1
1.1.1 Die Zielvorgaben der Politik	5
1.1.2 Strategien zur Einführung einer Wasserstoffwirtschaft	8
1.2 Wasserstoff im öffentlichen Diskurs der ökologischen Transformation	13
1.3 Inhalt des vorliegenden Buches	16
1.4 Die Form des 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	28
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	59
2.2.7 Die Freiheitsgrade eines Wasserstoffsystems	62
2.2.8 Der flüssige und feste Wasserstoff	63
2.2.9 Die Viskosität des n-Wasserstoffs	65
2.2.10 Der Thomson-Joule-Effekt des Wasserstoffs	67
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	Gefährdungspotentiale für die Wasserstoffversprödung	105
2.5.2	Einschätzung des Gefahrenpotentials für bestehende Stahlleitungen hinsichtlich Wasserstoffversprödung ...	113
2.5.3	Auslegung von Bauteilen gegen Wasserstoff induzierten Sprödbruch	117
2.5.3.1	Spannungs- und Verformungszustände in beanspruchten Bauteilen	120
2.5.3.2	Grundregeln zum Betrieb mit rissgefährdeten Bauteilen	124
2.5.3.3	Die Grenztragfähigkeit	125
2.5.3.4	Die spezifische Riss- oder Bruchenergie	129
2.5.3.5	Bruchmechanische Bewertung von Bauteilen unter quasistatischer Beanspruchung	132
2.5.3.6	Ermüdungsbruch unter Wasserstoffeinfluss ..	137
2.5.3.7	Bewertung von zyklischen Belastungen unter Wasserstoffeinfluss	142
2.6	Die Sicherheit im Umgang mit Wasserstoff	145
2.6.1	Explosionsgrenzen von Wasserstoff	148
2.6.2	Praktische Anleitung zum Explosionsschutz	155
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	Die Verbrennung von Wasserstoff	168
2.7.2.1	Spezifische Kenngrößen der Verbrennung ...	169
2.7.2.2	Die Abgaszusammensetzung	171
3	Die Wirtschaftlichkeit von Wasserstoffprojekten	181
3.1	Die Investition	183
3.2	Die Kapitalwertmethode	186
3.2.1	Der diskontierte Cashflow	188
3.2.2	Sensitivitätsanalyse	191

4	Technologiepfade mit Wasserstoff	193
4.1	Die aktuelle Welt des Wasserstoffs	194
4.2	Die Sektorkopplung	201
4.3	Entwicklungsszenarien des Wasserstoffeinsatzes in Deutschland	206
4.4	Maßnahmen zur Wettbewerbsstärkung	215
4.5	Potential des Wasserstoffs zur Reduzierung der Treibhausgase	217
4.6	Der Entwicklungsstand der Wasserstofftechnologien	221
5	Die Erzeugung von Wasserstoff	225
5.1	Erzeugung von Wasserstoff aus fossilen Quellen	227
5.1.1	Die Dampfreformierung	228
5.1.2	Die partielle Oxidation	235
5.1.3	Die autotherme Reformierung	237
5.1.4	Kohle- und Biomassenvergasung	243
5.1.5	Carbon Dioxide Capture and Storage – die Verwahrung von Kohlendioxid im Untergrund	246
5.1.5.1	Grundlagen der Gasspeicherung im porösen Gestein	251
5.1.5.2	Die Verrohrung einer Bohrung	255
5.1.5.3	Betrieb und Überwachung von Kohlendioxid- speichern	257
5.1.5.4	Der Transport von Kohlendioxid	258
5.1.6	Die thermische Pyrolyse	259
5.2	Elektrolytische Verfahren zur Wasserstofferzeugung	262
5.2.1	Die elektrochemischen Grundlagen der Elektrolyse	264
5.2.2	Die Thermodynamik der Elektrolyse	267
5.2.2.1	Temperaturbereich bis 100 °C	269
5.2.2.2	Die Bedeutung der freien Enthalpie für die Elektrolyse	270
5.2.2.3	Der Hochtemperaturbereich bei der Wasserelektrolyse	275
5.2.3	Die Effizienz der Elektrolyse	277
5.2.4	Die Polymerelektrolytmembran-Elektrolyse (PEM)	282
5.2.5	Die alkalische Elektrolyse (AEL)	288
5.2.6	Die Hochtemperaturelektrolyse (SOEC)	295
5.2.7	Zusammenfassung der Eigenschaften von Elektrolyseanlagen	301

5.3	Die biologische Wasserstoffherzeugung	302
5.3.1	Die Biophotolyse	303
5.3.2	Die mikrobielle Elektrolyse (MEC)	303
5.3.3	Die Fermentation	304
5.3.3.1	Die Photofermentation	307
5.3.3.2	Die dunkle Fermentation	308
5.4	Verfahren zur Wasserstoffreinigung	311
5.4.1	Methoden zur Wasserstoffaufbereitung	313
5.4.2	Besonderheiten bei der Membrantrennung	316
6	Der Transport von Wasserstoff	319
6.1	Leitungsgebundener Transport von Wasserstoff	319
6.2	Wasserstoffeinspeisung in Rohrleitungsnetze	329
6.3	Kompensation des Druckverlustes auf dem Transportsystem ...	335
6.4	Verwendung von nicht ortsfesten Transportbehältern	340
6.5	Liquid Organic Hydrogen Carrier	342
6.6	Die Odorierung des Wasserstoffs	345
7	Energiewandlungsmaschinen für Wasserstoff	351
7.1	Verdichter für die Kompression von Wasserstoff	351
7.1.1	Kolbenverdichter	353
7.1.2	Membranverdichter	362
7.1.3	Turboverdichter	365
7.2	Gasmotoren und Gasturbinen in der zukünftigen Wasserstoffwelt	366
7.3	Expansionsanlagen in Wasserstofftransportsystemen	372
8	Die Verflüssigung von Wasserstoff	379
8.1	Die Grundlagen der Wasserstoffverflüssigung	380
8.2	Verflüssigungsprozesse	383
8.2.1	Ergänzungen zum Verflüssigungsprozess	386
8.2.2	Zur Energiebilanz des Verflüssigungsprozesses	389
9	Speicher für den Wasserstoff	395
9.1	Die untertägige Speicherung von Wasserstoff	398
9.1.1	Geologische Voraussetzungen für die untertägige Wasserstoffspeicherung	399

9.1.2	Grundlagen der untertägigen Speicherung in Salzkavernen	401
9.1.3	Das Solverfahren von Salzkavernen	403
9.1.4	Gastechnische Ausrüstung von Speicherkavernen	406
9.1.5	Wasserstoff als Blanketmedium und als Speichergut ...	408
9.1.6	Kriterien für die Festlegung der Betriebsparameter	411
9.1.7	Die obertägigen Speicheranlagen	418
9.2	Wasserstoff in ortsfesten und beweglichen Druckbehältern	423
9.3	Die Speicherung von flüssigem Wasserstoff	427
9.4	Alternative physikalische Speicherverfahren	429
9.5	Stoffliche Wasserstoffspeicher	430
10	Anwendungen für Wasserstoff	435
10.1	Anwendungen im Industriesektor	435
10.1.1	Wasserstoff als Schlüssel zum klimaneutralen Stahl ...	436
10.1.2	Wasserstoff als Teil der Ammoniaksynthese	439
10.1.3	Wasserstoff wird zu Methanol	441
10.1.4	Wasserstoff für Prozesswärme in der metallverarbeitenden Industrie	442
10.2	Wasserstoff im Mobilitätssektor	442
10.2.1	Wasserstoff im öffentlichen Nahverkehr	443
10.2.2	Wasserstoff im Schienenverkehr	444
10.2.3	Wasserstoff im PKW-Bereich	447
10.2.4	Wasserstoff im Nutzfahrzeugbereich	450
10.2.5	Wasserstoff in Wasser-, Luft- und Raumfahrzeugen	451
10.2.6	Wasserstofftankstellen	453
10.3	Wasserstoff für Brennstoffzellen	457
10.3.1	Die Thermodynamik der Brennstoffzelle	457
10.3.2	Die Brennstoffzelle am Beispiel der PEMFC	459
10.3.3	Die alkalische Brennstoffzelle	464
10.3.4	Die phosphorsaure Brennstoffzelle	464
10.3.5	Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle	464
10.3.6	Die oxidkeramische Brennstoffzelle	465
10.4	Wasserstoff zur Umwandlung von Treibhausgasen	466
10.5	Wasserstoff in lokalen Netzen	472
10.5.1	Beurteilung der Wasserstoffversprödung	475
10.5.2	Der Einfluss der Odorierung auf die Wasserstoffreinheit	479
10.5.3	Rohrnetze als Energiespeicher für Wasserstoff	480

Literaturverzeichnis	489
Anhang A.....	499
1 Stoffdaten des n-Wasserstoffs	499
1.1 T, s -Diagramm	499
1.2 Realgaszahlen des n-Wasserstoffs	500
1.3 Spezifische Wärmekapazität	501
1.4 Isentropenexponent	501
1.5 h, s -Diagramm	502
1.6 Die Wärmeleitfähigkeit des n-Wasserstoffs	502
2 Bruchmechanische Werkstoffkennwerte	503
3 Explosionsschutz	506
4 Verbrennung von Wasserstoff	507
5 Spezifische Energiekosten in der PKW-Mobilität	508
6 Entwicklungsszenarien des Wasserstoffeinsatzes in Deutschland	509
7 Daten zur Elektrolyse	510
8 Zur Verflüssigung von Wasserstoff	514
9 Zur Speicherung von Wasserstoff	515
10 Technische Regeln im Rahmen der Wasserstoffanwendungen ..	517
Anhang B: Einheiten und deren Umrechnungen.....	521
Anhang C: Formelzeichen und Einheiten.....	523
Anhang D: Abkürzungen und Eigennamen	531
Index.....	535

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. (Wirtschaftsingenieurwesen), FH Münster, Fachbereich Energie · Gebäude · Umwelt, Abschnitt 10.5.3

Vorwort

Im Zeichen der ökologischen Krise ist ein Jahr energiepolitisch ein langer Zeitraum. Seit der Erstveröffentlichung meines Buches im Oktober 2020 sind aus Planspielen über die Bedeutung der Wasserstofftechnologie konkrete Projekte mit grünem Wasserstoff entstanden. Bestehende Gasnetze werden als Kern eines zukünftigen, grünen, überregionalen Wasserstoffnetzes gehandelt. Lokale Wasserstoffnetze werden realisiert, um die neue Wasserstoffwelt im Pilotmaßstab auszuprobieren. Das sind ausreichende Gründe, um das bestehende Buch zu aktualisieren. Die Erstveröffentlichung ist eine Kombination aus Fachbuch und Lehrbuch. Diese Qualität soll in dieser zweiten Auflage weiter gestärkt werden, in dem zusätzlich ein neues Buch aus Aufgaben mit Bezug zum Hauptbuch und den dazu ausgearbeiteten Lösungen erscheint.

Die ursprüngliche Idee zu diesem Buch kam mir im heißen Sommer 2018 in der Vorbereitung einer neuen Vorlesungsreihe an der Fachhochschule Münster mit dem Arbeitstitel „Grundlagen der Wasserstoffverwendung“. Es war in der Verfolgung dieser Aufgabe so gut wie unmöglich, ein aktuelles umfassendes Sachbuch oder Nachschlagewerk für alle wesentlichen Fragestellungen, die mit Erzeugung, Verteilung, Speicherung und Nutzung von Wasserstoff verbunden sind, in deutscher Sprache zu finden. Es gibt außerordentlich gut geschriebene, verständliche und aussagekräftige Fachbücher von Kollegen zu einzelnen Aspekten der Wasserstoffwirtschaft, wie zur Anwendung im Verkehrssektor oder zur Technik der Brennstoffzelle. Ein nützliches und informatives Nachschlagewerk zur Verwendung technischer Gase ist viele Jahrzehnte alt und nicht mehr auf dem heutigen Stand von Wissenschaft und Technik. So war es für mich naheliegend, ein zusammenfassendes Lehrbuch für die Ausbildung von technischem Fachpersonal zu konzipieren und dem Carl Hanser Verlag in München die Herausgabe vorzuschlagen. Ich bin dem Verlag und insbesondere Herrn Herzberg für die Unterstützung bei der Umsetzung dieser Idee dankbar.

Die anhaltende Diskussion im öffentlichen Raum um das Für und Wider der Wasserstoffnutzung im Rahmen der Energiewende sowie die unzähligen Studien und Expertisen aus den Reihen der deutschen Energie- und Forschungsinstitute sowie

von „Denkfabriken“ der Politik zum Thema Wasserstoff machen eine umfassende Darstellung mit dem „roten Faden“ durch das umfängliche Thema aus Sicht eines an der industriellen Praxis orientierten Ingenieurwissenschaftlers notwendig. Wasserstoff als explosionsfähiges Gas, als Energieträger und Grundstoff für die industrielle Anwendung hat übrigens 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 für den Leser interessant und nachvollziehbar darzustellen, ist für den Autor eine wahre Herausforderung. Dieser konnte ich nur mit der Unterstützung vieler Menschen und Unternehmen, die sich der Verwirklichung der Wasserstoffwirtschaft und einer nachhaltigen Energiewende in Deutschland verschrieben haben, gerecht werden.

Es ist mir ein Bedürfnis, sie an dieser Stelle zu nennen. Hierzu zähle ich unter anderem die Herren C. Stabenau und I. Löbbert vom Netzbetreiber Westnetz GmbH, Ph. Behmer, B. Koch, A. Heim und S. Tenholter von der Thyssengas GmbH, E. Rahe von der Westfalen AG, M. Wolf von Viessmann GmbH & Co. KG, J. Jungsbluth von der ZBT GmbH, K. Seewald und M. Walther von der Andreas Hofer Hochdrucktechnik GmbH, A. Zschocke von thyssenKrupp Uhde Chlorine Engineers GmbH, F. Grewe von der 2G Drive GmbH, S. Niehoff von der BEN-Tec GmbH, W. Wolter von der Wystrach GmbH, C. Mc Connel von der ITM Power GmbH, Frau I. Dickschas von der Siemens AG, N. Zösch von den Stadtwerken Haßfurt GmbH, Ch. Effing von der RWE Gas Storage West GmbH, T. Akertek von der e-gas GmbH und T. Weide und Ch. Wetter von der FH Münster. Ganz besonders danke ich Frau H. Hashemi Farzaneh für ihre Unterstützung im Abschnitt 2.5.

Neu ist die Mit-Autorenschaft von Frau A. Wilkening im Abschnitt Anwendungen und von Herrn M. Schmidt in den Abschnitten Einführung und Anwendungen.

Steinfurt, Dezember 2021

Thomas Schmidt

Im einführenden Teil 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

Im Vorwort zu diesem Buch erwähne ich, dass mir die Idee, dieses Fachbuch zu schreiben, im heißen Sommer 2018 kam. Da sich die ungewöhnlich lang andauernde Hitze auch im darauffolgenden Jahr 2019 wiederholte, möchte ich mit einer Reminiszenz beginnen.



Bild 1.1

Temperaturmessung in Bad Oeynhausen (Westfalen) am 27. Juli 2018 gegen 17 Uhr

Zwei Jahre hintereinander litt Europa über Wochen unter einem extrem heißen Sommer mit Temperaturen knapp unter vierzig Grad, wie in Bild 1.1 dokumentiert. Doch der Sommer 2018 mit seinen extremen Wetterverhältnissen war kein singuläres Ereignis. 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. Im Sommer 2019 wiederholten sich die extremen Wetterverhältnisse und die über Monate währende Trockenheit bedrohte in Teilen Westdeutschlands neben der Flora auch die Trinkwasserversorgung der Bevölkerung. 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.



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

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

„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“.

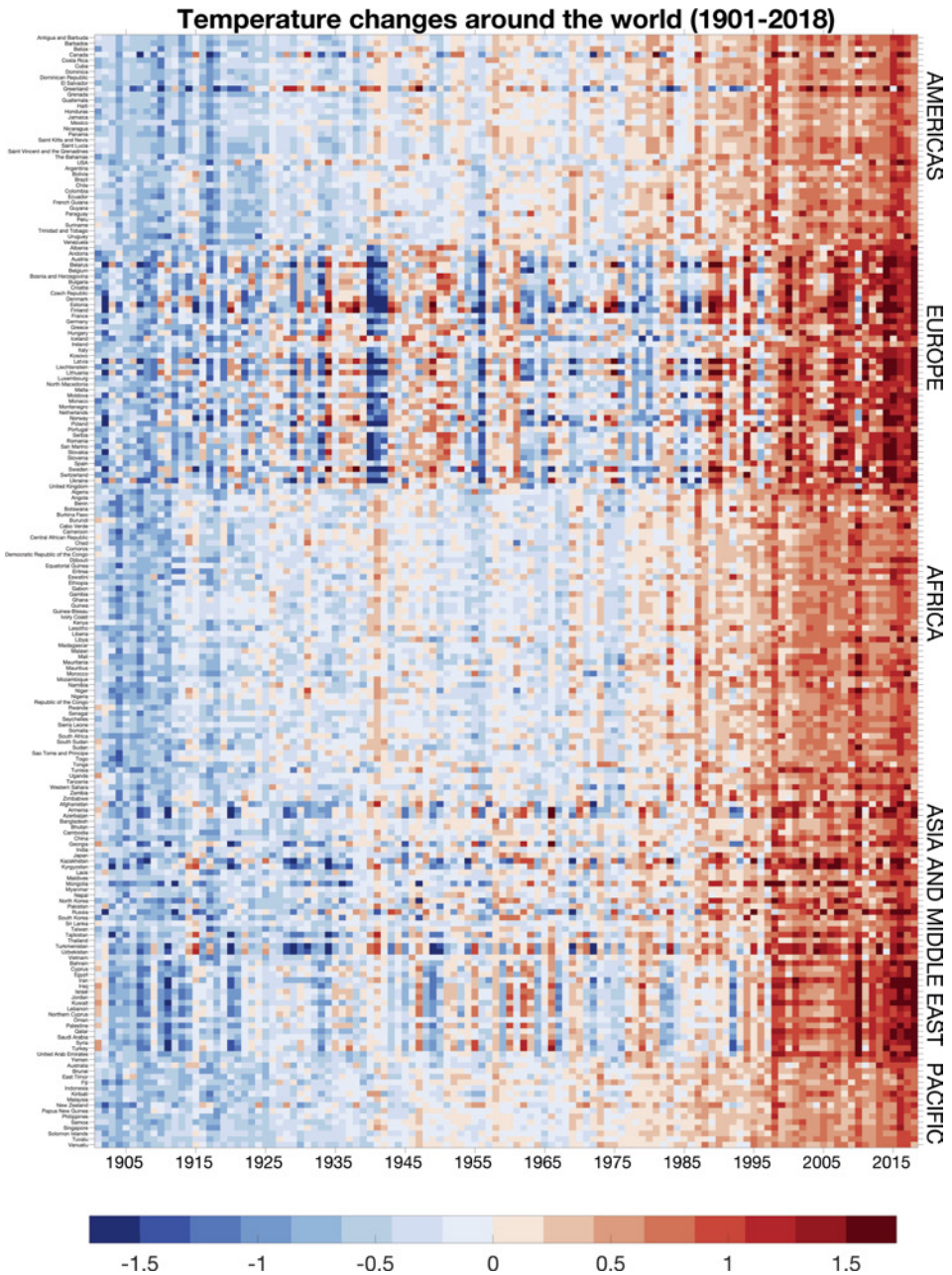


Bild 1.3 Visualisierte Abweichungen der Jahresdurchschnittstemperaturen der Jahre 1901 bis 2018 in der FAZ-Ausgabe vom 20. Juni 2019 © Ed Hawkins

1.1.1 Die 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 Tobias 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 Handels 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.

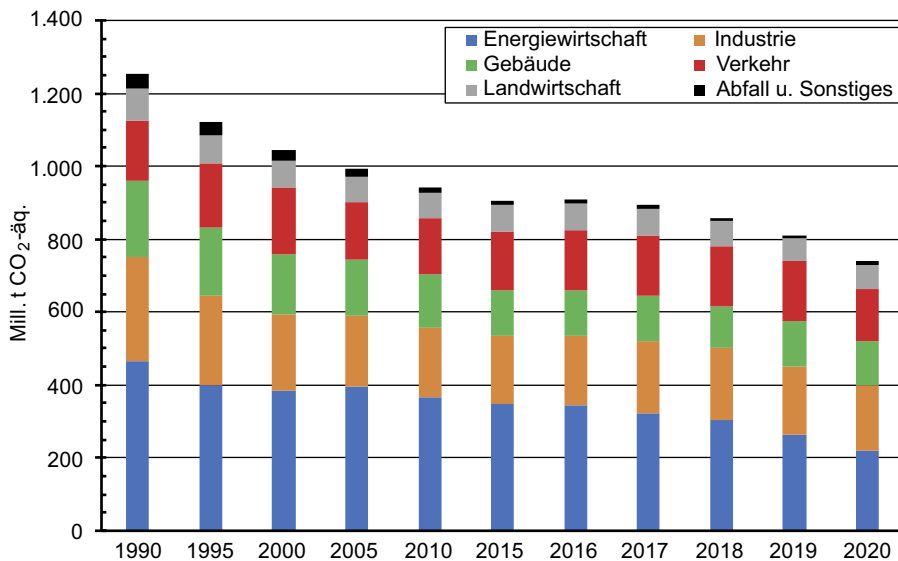


Bild 1.4 Aufteilung der deutschen Treibhausgasemissionen auf Sektoren in äquivalenten Mill. t CO_2 nach Erhebung des Umweltbundesamtes 2021

Um die Klimaziele zu erreichen, müssen die einzelnen Sektoren jeweils ihren Beitrag zur Reduzierung der schädlichen Treibhausgasemissionen (THG-Emissionen), deren größter Anteil Kohlendioxid-Emissionen sind, beisteuern. Schaut man auf den Emissionsanteil der einzelnen Sektoren wie Energiewirtschaft, Verkehr, Landwirtschaft u.a. in Bild 1.4 nach dem UBA, sind beispielsweise 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 Abgasmengen konterkariert. Auch stagniert der Rückgang der Treibhausgasemissionen im Gebäudesektor. Wie in Zukunft die Wohnhäuser und gewerblich genutzten Gebäude mit Wärme versorgt werden sollen, wenn Erdgas und Erdöl nicht mehr zur Verfügung stehen, ist ungewiss.

Es fällt der überproportionale Rückgang der Treibhausgasemissionen im Jahr 2020 auf. Dies ist dem Rückgang der Wirtschaftsleistung in Deutschland in der Covid-19-Pandemie geschuldet. Nach dem ersten Halbjahr 2021 zeigt sich, dass beispielsweise im Verkehrssektor dieser vermeintliche Erfolg wieder durch steigenden Verkehr und Zunahme der Emissionen zunichte gemacht wird. Ein „Weiter so“ – also die Fortschreibung des bisherigen Tempos bei der THG-Reduzierung – wird zu einem Scheitern der deutschen Klimapolitik führen (Bild 1.5). Nun muss sich also der Blick in die Zukunft und auf die Jahre 2030 und 2050 richten.

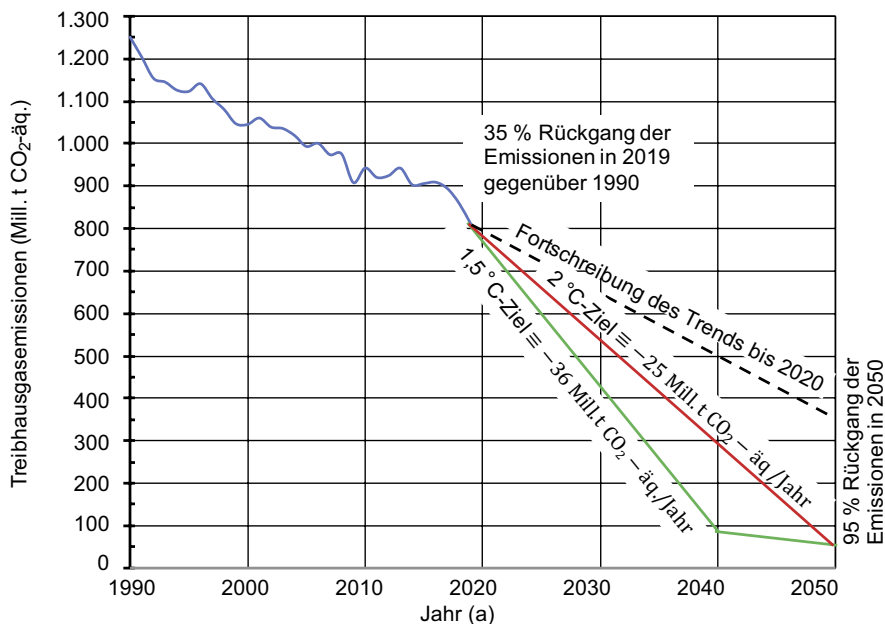


Bild 1.5 Ziele, historische Entwicklung und Trends der deutschen Treibhausgasemissionen

Um das in Paris anvisierte 1,5 °C-Ziel zu erreichen, sind zukünftig erhebliche jährliche THG-Reduktionen erforderlich, die die bisher im Zeitraum 1990 bis 2019 erreichten jährlichen Reduktionen von 15 Mill. t CO₂ um den Faktor 2,4 übertreffen. Die Zahl macht deutlich, welche Anstrengungen in Zukunft notwendig sind.

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 sind insbesondere in den Sektoren Fracht (Schwerlastverkehr), Personenverkehr Andere (Bus, Bahn auf nicht elektrifizierten Strecken), in den Bereichen Eisen, Stahl und Chemie, Kraftwärmekopplung (KWK), auch teilweise in den Sektoren Heizung und lokale Wärmesysteme die bislang verwendeten fossilen Brenn- und Grundstoffe nicht eins zu eins durch Strom zu ersetzen.

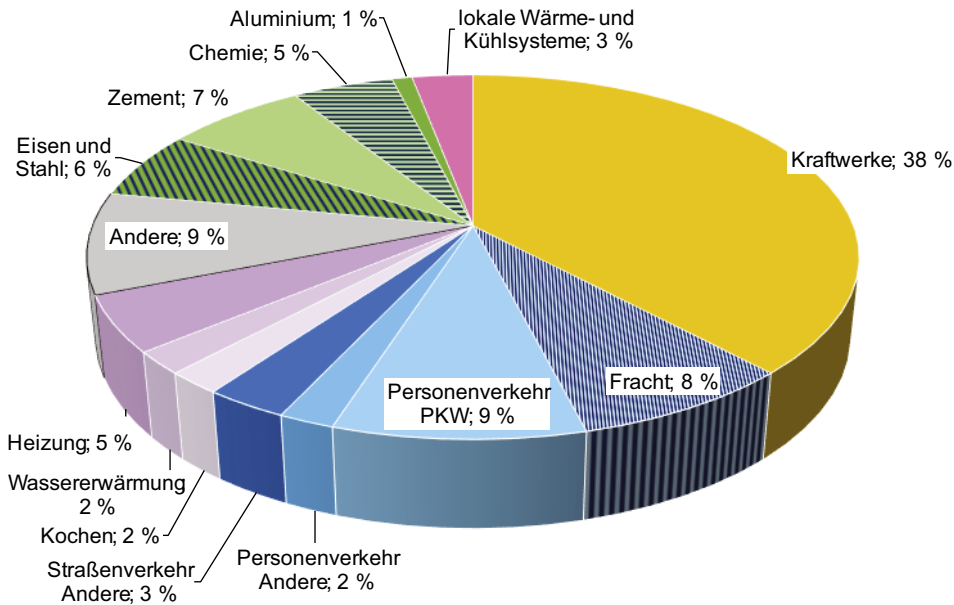


Bild 1.6 Weltweite THG-Emissionen nach Sektoren (2015)

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.

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 (2018, S. 23) aufhorchen. Die japanische Regierung hat im Dezember 2017 die „Basic Hydrogen Strategy“ ins Leben gerufen. Das Ziel der Japaner 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 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 in 2025 – das entspräche etwa 50 % der dann weltweit im Einsatz befindlichen BZ – unterstreicht ihre 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 am 07. 12. 2021 unterzeichneten Koalitionsvertrag der neuen Bundesregierung wird die auf Deutschland zugeschnittene nationale Strategie zum Aufbau einer Wasserstoff-Industrie aus dem Jahr 2020 nochmal bekräftigt. Bis spätestens 2030 sollen Elektrolyse-Kapazitäten von zehn Gigawatt geschaffen werden, was der Leistung von zehn Atomkraftwerksblöcken entspricht. Der nach dem Energiewirtschaftsgesetz (EnWG) für die Regelwerkssetzung im Erdgasbereich verantwortliche Deutsche Verein für die Gas- und Wasserversorgung (DVGW) erarbeitet beispielsweise seit 2019 mit der G 220 ein neues Arbeitsblatt für die Anlagentechnik von Power-to-Gas (PtG). 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 1017 TWh bis 1254 TWh bezogen auf den vollständigen Energieinhalt des Gases. Zur besseren Einordnung hier der Vergleich mit dem in Deutschland, der nach den USA, China und Japan viertgrößten Volkswirtschaft, festgestellten Primärenergieverbrauch (PEV). Dieser entsprach 2019 nach Auskunft des Umweltbundesamtes einer Größe von ca. 3500 TWh und gibt den Energiegehalt aller im Inland eingesetzten Energieträger wie zum Beispiel 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. Da ist zunächst die Ver-

knüpfung der Sektoren Strom und Gas über eine Elektrolyseanlage. Windkraft, PV-Anlagen und Wasserkraft sind die Technologien, die das Stromnetz zukünftig fluktuierend speisen. Durch den Umstand, dass das Saldo der Stromeinspeisung und Stromausspeisung in die verschiedenen elektrischen Übertragungsnetze vom Windangebot und der Intensität der lokalen Sonneneinstrahlung auf der einen Seite und andererseits 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 Rückverstromung 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 Speicherefähigkeit des Gesamtsystems entkräftet.

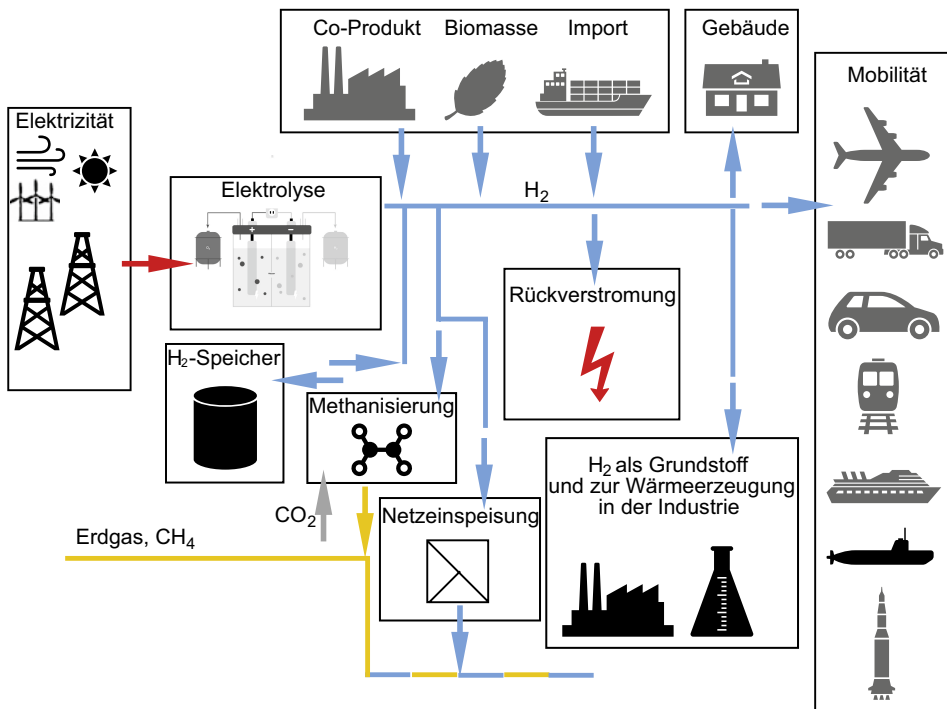


Bild 1.7 Technologiepfade einer Wasserstoffwirtschaft

Wasserstoff ist zukünftig nicht nur in Japan, sondern auch in Europa grundsätzlich in der Lage, über die Brennstoffzelle Wärme und Strom in den Haushalten zur Verfügung zu stellen. Das in Bild 1.8 dargestellte Brennstoffzellengerät ist für Erdgas und für ein Mischgas mit einer maximalen Beladung von 10 mol-% Wasserstoffanteil konzipiert. Serientaugliche Geräte für den reinen Wasserstoffbetrieb mit ausreichender Leistung müssen in Zukunft auch auf den europäischen Märkten angeboten werden.



Bild 1.8

Brennstoffzellengerät der Firma Viessmann GmbH & Co. KG in Allendorf

Besondere Bedeutung wird Wasserstoff für den Verkehrssektor haben. Vergleichbar lange Wartezeiten für das Auftanken einer Lithiumionen-Batterie im stromangetriebenen PKW (BEV) und die logistische Anstrengung zum Aufbau einer flächendeckenden Ladesäuleninfrastruktur entfallen bei 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 drei Jahren fährt das in Bild 1.9 dargestellte Brennstoffzellenzugsystem Coradia iLint vom Hersteller Alstom Transport Deutschland GmbH auf der ca. 100 km langen Strecke zwischen Cuxhaven, Bremerhaven, Bremerförde und Buxtehude der Eisenbahnen und Verkehrsbetriebe Weser-Elbe GmbH (EVb). In Norddeutschland mit einer zurückgelegten Streckenleistung von weit

mehr als 100 000 km und in Japan im Großraum Tokio mit vergleichbarer Technik haben Brennstoffzellenzüge mittlerweile große Aufmerksamkeit erlangt.



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

Die deutsche Stahlindustrie leidet unter der Konkurrenz aus Fernost, die zu völlig anderen Bedingungen und Kosten produzieren kann. So hat sich thyssenkrupp Steel Europe aufgemacht, mit einer neuen Strategie bis 2050 die Stahlproduktion in Duisburg 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 mit Hilfe von Wasserstoff zu Eisenschwamm und dessen Weiterverarbeitung im Hochofen eine der Schlüsseltechnologien. Der hierfür benötigte Wasserstoff wird langfristig über Pipelinesysteme bezogen oder direkt vor Ort elektrolytisch gewonnen (Bild 1.10).



Bild 1.10 Elektrolytische Anlagen im Industrieformat – hier die alkalische Elektrolyseanlage von thyssenkrupp Uhde Chlorine Engineering GmbH im Duisburger Stahlwerk von thyssenkrupp Steel – helfen bei der klimaneutralen Umstellung der europäischen Stahlproduktion
© thyssenkrupp AG, Carbon2Chem®

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 ausdrücklich 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 einer neu konzipierten Elektrolyseanlage 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. Das Ziel des Unternehmens ist, 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, Auto- und Buseinsatz setzt.

Bei der Energiewandlung und im industriellen Einsatz kann Wasserstoff die Transformation der Industriegesellschaft hin zu einer klimaneutralen Zukunft wirkungsvoll unterstützen. Im 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 oder „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 vom 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. Dazu 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 (2020) zeigt dies für den Zeitraum 2009 bis 2019 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.

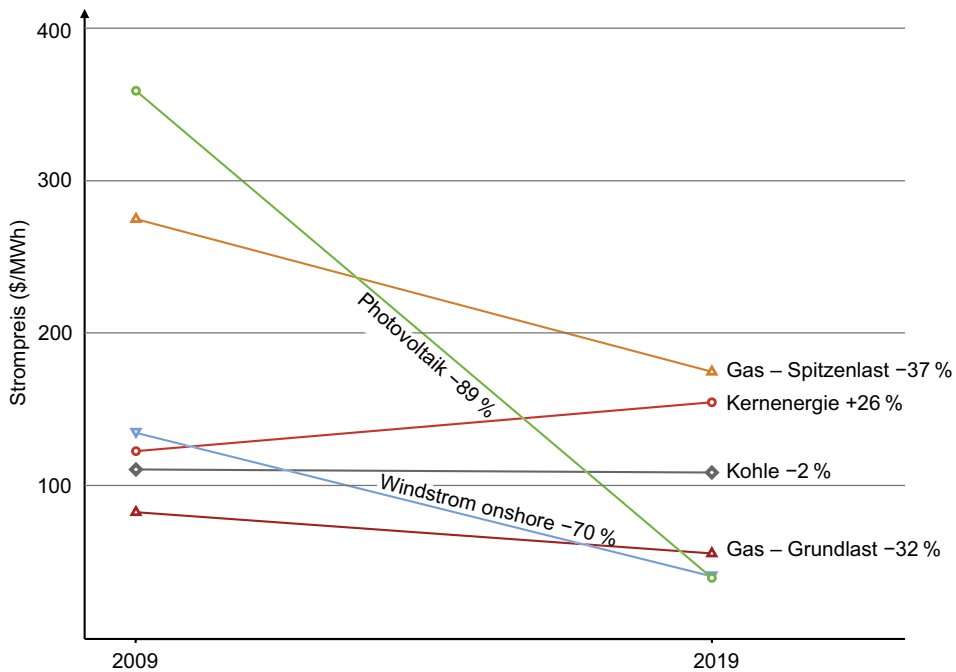


Bild 1.11 Preisentwicklung der Stromerzeugung aus Investitionen und Betriebskosten nach M. Roser (2020)

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 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 auf der einen Seite um das Misstrauen gegenüber großindustriellen Lösungen in der Energiewende. Auf der anderen Seite gibt es handfeste geopolitische Aspekte, die sich aus der Notwendigkeit von Importen ergeben.

■ 1.3 Inhalt des vorliegenden 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 im ersten Teil des Buches 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.

Im zweiten Teil geht es um die Grundlagen der Wirtschaftlichkeit von Wasserstoffprojekten und es werden aus heutiger Sicht plausible Technologiepfade zur Einführung einer Wasserstoffwirtschaft erörtert und hinsichtlich ihrer Bedeutung für den Treibhausgasausstoß in die Atmosphäre bewertet.

Im dritten Teil werden neben der Wasserstoffverflüssigung die relevanten Verfahren der Erzeugung, des Transportes, der Speicherung behandelt. Abschließend geht es um volkswirtschaftlich und klimapolitisch bedeutsame Anwendungsfelder für Wasserstoff.

Der Leser erfährt in den einzelnen Abschnitten in kompakter, nachvollziehbarer Form den Stand der ingenieurwissenschaftlichen Erkenntnis über das Wesen des Wasserstoffes und der eingesetzten Technik zur Erzeugung und Verwertung des Gases und lernt hierbei die erforderlichen Rechenschritte kennen.

In dem parallel herausgegebenen Buch *Wasserstofftechnik, Aufgaben und Lösungen* wird das Verständnis zum Verhalten des Wasserstoffs durch umfangreiche, zusätzliche praxisbezogene Berechnungsbeispiele vertieft.

■ 1.4 Die Form des Buches

Um das Verständnis für die verschiedenen Themen des Buches zu vertiefen, sind innerhalb des Buches verschiedene Methoden als *Hinweis*, *Praxistipp*, *Beispiel*, *Übung* und *weiterführende Informationen* verwendet worden.

■ Hinweise in jedem Abschnitt

Besonders relevante Inhalte in jedem Abschnitt werden in Hinweisen zusammenfassend charakterisiert und die Bedeutung für den Anwender dargestellt.

■ Praxistipp im Hauptteil

Auf der Grundlage einer langen Erfahrung im Umgang mit Menschen in der Ausbildung, im Studium sowie in der Weiterbildung und einer mehr als zwanzigjährigen Berufserfahrung in der Energiewirtschaft werden vom Autor Praxistipps gegeben, die die Systematik des ingenieurgemäßen Rechnens, des Verständnisses einzelner Sachverhalte und die Umsetzung in den beruflichen Alltag verbessern sollen.

■ Beispiele im Hauptteil

Im Hauptteil werden möglichst für alle Themenbereiche Rechenbeispiele zum besseren Verständnis und zur Unterstützung der Aufgaben im parallel herausgegebenen Buch *Wasserstofftechnik, Aufgaben und Lösungen* gegeben.

- Weiterführende Tabellen, Diagramme und Darstellungen

Im Hauptteil des Buches werden zur Verdeutlichung der Inhalte Stoffdaten und Zusammenhänge in Tabellenform und Diagrammen sowie weiteren bildlichen Darstellungen präsentiert. Um eine konzentrierte Form 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 dem Anhang A zu entnehmen.

2

Eigenschaften des Wasserstoffs



In diesem Abschnitt 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. Dem Leser wird zur Wissensvertiefung darüber hinaus empfohlen, im parallel herausgegebenen Buch *Wasserstofftechnik, Aufgaben und Lösungen* gestellten Selbstrechenübungen zu lösen. Die hierfür notwendigen Rechenschritte werden im Hauptteil in den Berechnungsbeispielen bereits eingeübt. Zu ausgesuchten Tabellen im Hauptteil werden erweiterte Versionen im 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 freie Wasserstoff auf der Erde ist selten. Er 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 auch diesem neuen Element den Namen Hydrogen als „Wasser erzeugender Stoff“ gab, treten wesentliche Eigenschaften des Wasserstoffs hervor. Er ist äußerst reaktionsfreudig und leicht entzündlich. 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 in Deutschland bei der Energieversorgung 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 auseinandersetzen.

Bei Reduktionsreaktionen in der Metallurgie und bei der Synthese von chemischen Verbindungen ist Wasserstoff auch heute 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 Entwicklung moderner Wasserstofftechnologien gefördert und bieten eine Grundlage für zukünftige Nutzungspfade.

Etwa die Hälfte der weltweit vorrätigen Wasserstoffmengen werden jährlich mit Hilfe 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 mit Hilfe 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 Zusammenschlusses der Sektoren Strom und Gas als Power-to-Gas- und Power-to-Power- 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.

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 Steinsalzkaavernen zur Verfügung. Gasmotoren mit Wasserstoff als Brennstoff erfüllen in Zukunft im unteren und mittleren Leistungsbereich neben der Rückverstromung als Power-to-Power die Aufgabe einer dezentralen Wärmebereitstellung (Power-to-Heat). 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 Zündverhalten eines Wasserstoff-(Luft)-Sauerstoff-Gemisches, zur Werkstoffverträglichkeit, aber auch zur Dichtheit der verwendeten Systeme gegenüber austretendem Wasserstoff sind weiterhin Gegenstand von Forschungsarbeiten an Universitäten und Hochschulen und müssen zufriedenstellend beantwortet werden. Nur dann ist eine zukunftssträchtige Verwendung von Wasserstoff gewährleistet.

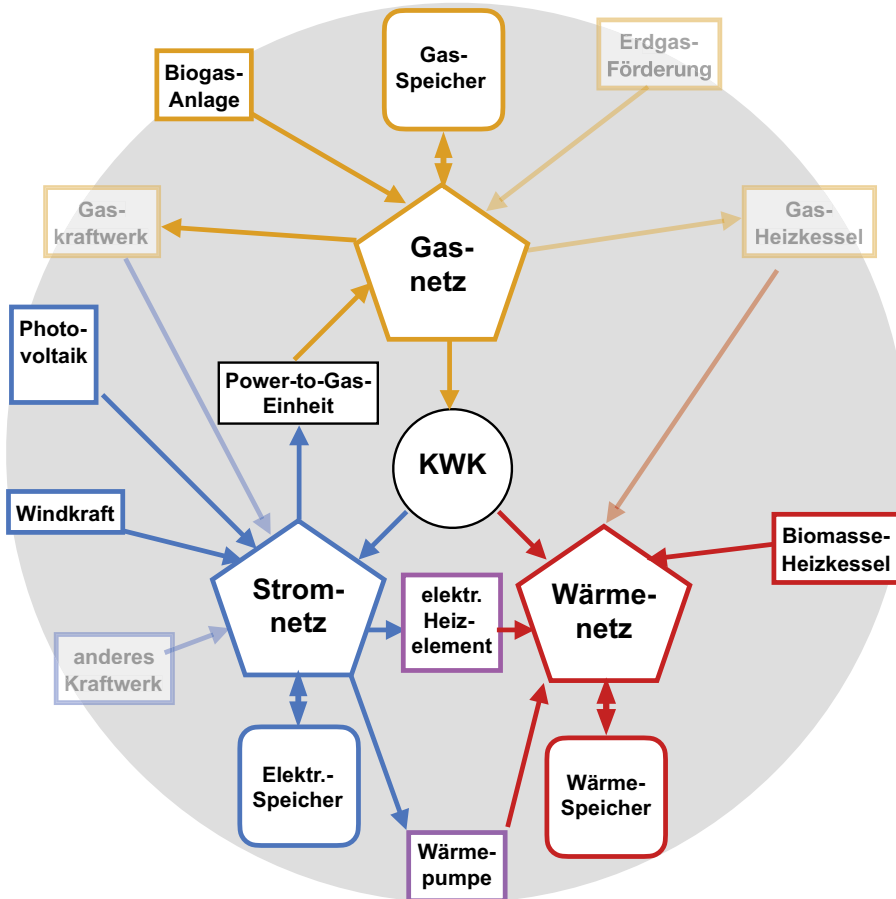


Bild 2.2 Schnittstellen zwischen Strom-, Gas- und Wärmenetz

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 deutschen L-Gasproduktion vollständig zurückgefahren wird, können im Rahmen von Power-to-Gas vor allem ehemalige L-Gasleitungen auf Wasserstoffbetrieb umgestellt werden. Dies wird Auswirkungen auf die Versprödungsneigung von Werkstoffen haben. Darüber hinaus werden bei Bedarf neue Wasserstoffleitungssysteme errichtet. Auch weiterhin wird die Versorgung der Nutzer und Verbraucher von Wasserstoff über den herkömmlichen Transport über Schienen, Straßen und Wasserwege mit Hilfe geeigneter Behälter üblich sein. 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 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-Kohlenwasserstoffgemischen zu kümmern.

Wenn technische Einrichtungen in den Gasnetzen mit der volatilen Gaszusammensetzung nicht zurechtkommen, müssen Anpassungen gefunden werden. So gibt es brenntechnische Beschränkungen im Zusammenhang mit dem Einsatz von Wasserstoff bei Gasturbinen im Gastransportnetz oder normbedingte Restriktionen hinsichtlich maximaler Wasserstoffanteile am Verbrennungsgas in Erdgasfahrzeugen aufgrund von einschränkenden Werkstoffeigenschaften der Tanks. Mischungen aus Grundgas und Wasserstoff 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 Abschnitt des Buches 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 Milliarden km³ einnimmt, ist der Massenanteil wie oben beschrieben so gering. Der Grund ist die äußerst geringe Dichte von gasförmigem Wasserstoff. In der Luft ist gasförmiger Wasserstoff chemisch in dem bis zu 4 Vol.-% in der Atmosphäre vorhandenen Wasserdampf gebunden.

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 mit Hilfe verschiedener energieintensiver Verfahren gewonnen werden:

- durch Erhitzen des molekularen Wasserstoffes bei extrem hohen Temperaturen von weit über $\vartheta = 1000^\circ\text{C}$;
- durch UV-Lichtbestrahlung;
- 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.



$\Delta_{\text{R}}h^\ominus$ 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 sich Daten auf eine Temperatur von 298,15 K beziehen. 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 Θ 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 ($p_n = 1,01325$ bar, $T_n = 273,15$ 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, die bei der Speicherung und dem Transport sowie der Verteilung des Wasserstoffes eine gewichtige Rolle spielen, bemerkbar. 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 $\Delta_R H^\Theta = 0,08 \text{ kJ/mol}$ 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 Gleichgewichts-Wasserstoff (äq-H₂).

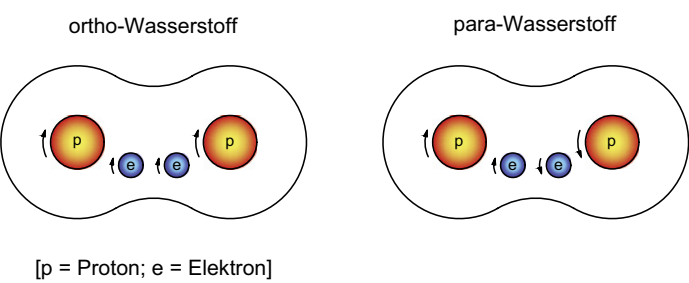


Bild 2.3 Kernspins des ortho- und para-Wasserstoffs

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 weiterer Fluide 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		
		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

Stoff	Molare Masse	Kritischer Punkt			Tripelpunkt		Siedepunkt bei 1,013 bar		
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	1,96·10 ⁻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	– 10)	573,02
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	9)				
Gaszustand									
	ρ_n	d_n	ρ^θ	$c_{p,n}$	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)	3) 8)
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
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) Realgaszahlen nach der Peng-Robinson-Gleichung; 9) trockene Luft ist ein Gasgemisch, es existieren daher Tau- und Siedelinie. Auf Angaben zum Dampf/Flüssig-Gleichgewicht wird hier verzichtet. 10) 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 mit Hilfe 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 Kapiteln 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 einen Blick auch 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. Daneben ist Methan als wesentlicher Inhaltsstoff des Erdgases verantwortlich für mehr als 25 % des gesamten Primärenergieverbrauchs in Deutschland. Im Weiteren werden durchaus erstaunliche Unterschiede im thermodynamischen Verhalten von Wasserstoff und Methan sichtbar. Ebenfalls in der 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. Die Unterschiede zum Wasserstoff in allen Kennwerten der genannten Tabelle sind auch bei den letztgenannten Stoffen offensichtlich.

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

$$F(p, V, T) = 0 \quad \text{Formel 2.1}$$

miteinander verknüpft.

Für ein thermodynamisches System wird nach der DIN 1343 (1990) neben der Mengenangabe m und der Stoffmenge n auch das Normvolumen V_n verwendet. Es ist das Volumen V bei Normdruck ($p_n = 1,10325 \text{ bar}$) 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:

$$pV = mRT$$

Formel 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 über in

$$pV = zmRT$$

Formel 2.3



Hinweis zur vorteilhaften Verknüpfung von Formeln

Ist in einem thermodynamischen System p oder V oder T zu bestimmen, wird dies mit Hilfe der 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 von Masse m , die möglicherweise auch nicht bekannt ist, und spezieller 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:

$$E = W + Q + K \quad \text{Formel 2.4}$$

In differentieller Schreibweise lautet die vorgenannte Gleichung:

$$dE = \delta W + \delta Q + \delta K \quad \text{Formel 2.5}$$

Der Begriff thermodynamisches System 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 adiabat: 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 .

$$v = \frac{V}{m} \quad \text{Formel 2.6}$$

Der Kehrwert von v ist die Dichte ϱ .

$$\varrho = \frac{m}{V} \quad \text{Formel 2.7}$$

$$v = \frac{1}{\varrho} \quad \text{Formel 2.8}$$

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

$$\frac{p}{\varrho} = zRT \quad \text{Formel 2.9}$$



Hinweis zur vorteilhaften Verknüpfung von Formeln

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

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

und andererseits für den Betriebszustand

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

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

$$\frac{p_n \varrho_b}{p_b \varrho_n} = \frac{z_n T_n}{z_b T_b}$$

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 für hohe Drücke das thermodynamische Verhalten 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, so dass in diesem Bereich auf komplexere Modellierungen, wie beispielsweise auf einen Ansatz von Wilson (Wilson, 1975), zurückgegriffen werden muss.

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

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

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

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

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

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

mit

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

und der reduzierten Temperatur

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{Formel 2.14}$$

sowie

$$m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad \text{Formel 2.15}$$

Die Parameter der PR-Gleichung lassen sich mit

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

und

$$\frac{b}{\text{m}^3 / \text{kg}} = 0,077796 \frac{R T_c}{p_c} \quad \text{Formel 2.17}$$

ermitteln.

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	13,150	4124,5	-0,216	0,0289	6515,92	0,00810
CH ₄	190,555	45,980	518,26	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

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.

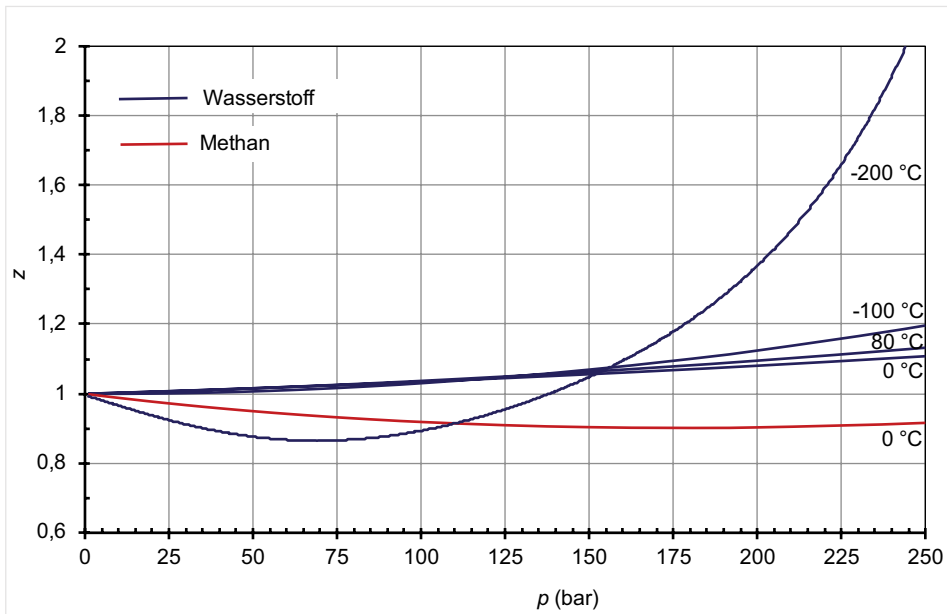


Bild 2.4 Realgaszahlen des n-Wasserstoffs und des Methans nach der PR-Gleichung

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

Eine wichtige Bezugsgröße stellt die Stoffmenge n dar.



Stoffmenge

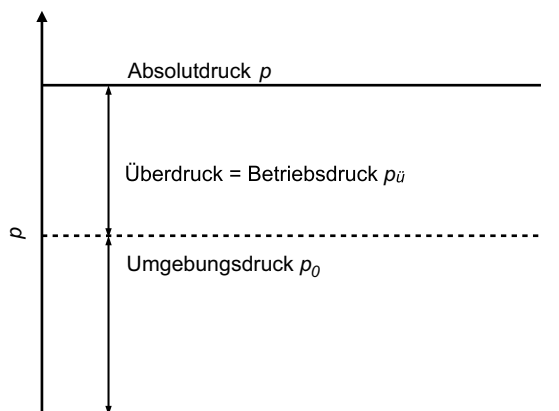
Die Stoffmenge n ist ein Maß für die Anzahl der Moleküle in einem thermodynamischen System. In einem Mol befinden sich $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Diese Teilchenzahl ist als Avogadro-Zahl N_A bekannt. Aus der thermodynamischen Größe wird mit Bezug auf die Stoffmenge eine molare Größe.

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

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{Formel 2.18}$$

Das molare Volumen v_m von Wasserstoff ist wie bei Gas generell

$$v_m = \frac{V}{n} \quad \text{Formel 2.19}$$

**Bild 2.5**

Der Zusammenhang zwischen Betriebsdruck, Absolutdruck und Umgebungsdruck

$$\frac{p}{\text{bar}_a} = \frac{p_{\bar{u}}}{\text{bar}_{\bar{u}}} + \frac{p_0}{\text{bar}}$$

Formel 2.20



Systemdruck

Angaben zum Systemdruck in der industriellen Praxis beziehen sich häufig auf den Überdruck $p_{\bar{u}}$, 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).



Es empfiehlt sich die Bearbeitung der 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) $p_{1\bar{u}} = 16 \text{ bar}_{\bar{u}}$ und einer Systemtemperatur $\vartheta_1 = 30^\circ\text{C}$ 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 wird nach Formel 2.20 bestimmt:

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

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 der 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:

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

Lösung zu 2

Die Betriebsdichte ϱ_1 wird mit Formel 2.9 bestimmt:

$$\varrho_1 = \frac{p_1}{z_1 RT_1} = \frac{1700000 \text{ kg} / \text{ms}^2}{1,005 \cdot 4124,7 \text{ m}^2 / (\text{s}^2\text{K}) \cdot 303,15 \text{ K}} = 1,35 \text{ kg} / \text{m}^3$$

Die Masse m folgt aus Formel 2.7:

$$m = V_1 \varrho_1 = 2 \text{ m}^3 \cdot 1,35 \text{ kg} / \text{m}^3 = 2,7 \text{ kg}$$

Lösung zu 3

Die Stoffmenge n und das molare Volumen v_{m1} wird 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:

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

$$V_n = 31,19 \text{ m}^3; \varrho_1 = 11,19 \text{ kg} / \text{m}^3; m = 22,38 \text{ kg}$$



Es empfiehlt sich die Bearbeitung der 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 oben 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 ist die Kenntnis der Größenordnung der Wasserstoffdichte bezogen auf den Betriebszustand in den Anlagen 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 $\varrho_n = 0,08989 \text{ kg} / \text{m}^3$ (Tabelle 2.1). Für eine Abschätzung „Kopfrechnung“ kann dieser Wert auf $\varrho_n \approx 0,09 \text{ kg} / \text{m}^3$ verkürzt werden

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

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:

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

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 dies für die homogenen Phasen Gas, Flüssigkeit und überkritisches Gebiet sowie für das Phasengleichgewicht Gas-Flüssigkeit.



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

2.2.2 Die Phasengrenzen

Die Umsetzung der Daten aus Tabelle 2.1 in Bild 2.7 zum Phasendiagramm für Wasserstoff, in dem neben der Dampfdruckkurve die Schmelzdruckkurve, der kritische Punkt und der Tripelpunkt und zum anschaulichen Vergleich auch die Dampfdruckkurve für Methan eingezeichnet sind.

Unter Normalbedingungen, das heißt bei einem Druck von $p = 1,013 \text{ bar}$ ist Wasserstoff gasförmig. Der Siedepunkt liegt nahe beim absoluten Temperaturnullpunkt bei $\vartheta = -252,76^\circ\text{C}$. 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 $\vartheta_c = -239,97^\circ\text{C}$. Ebenso ist das Gas bei Überschreiten

eines kritischen Druckes durch weitere Temperaturabsenkung nicht mehr zu verflüssigen. Dieser kritische Druck beträgt bei Wasserstoff $p_c = 13,13 \text{ bar}$.

Beide kritische Größen kennzeichnen den kritischen Punkt. Oberhalb des kritischen Punktes gehen die flüssige und gasförmige Phase ineinander über. Man gelangt vom flüssigen in den gasförmigen Zustand ohne ein Zweiphasengebiet zu durchlaufen.

Die Schmelztemperatur von Wasserstoff liegt unter Normaldruck bei $\vartheta = -259,19^\circ\text{C}$.

Der Tripelpunkt markiert den Zustand eines Stoffes, bei dem alle drei Aggregatzustände zusammenfallen. Er liegt bei einem Druck von $p = 0,077 \text{ bar}$ und bei einer Temperatur von $\vartheta = -259,19^\circ\text{C}$.

Die Dampfdruckkurve ist kurz und verläuft sehr steil über einen begrenzten Druck- und Temperaturbereich. Ein Kohlenwasserstoff wie Methan hat im Vergleich eine bei höheren Temperaturen angesiedelte Dampfdruckkurve. Dies wirkt sich auf die Temperatur bei der Verflüssigung aus, die beispielsweise bei einem methanhaltigen Gas wie Erdgas im Bereich von $\vartheta = -161^\circ\text{C}$ liegt.

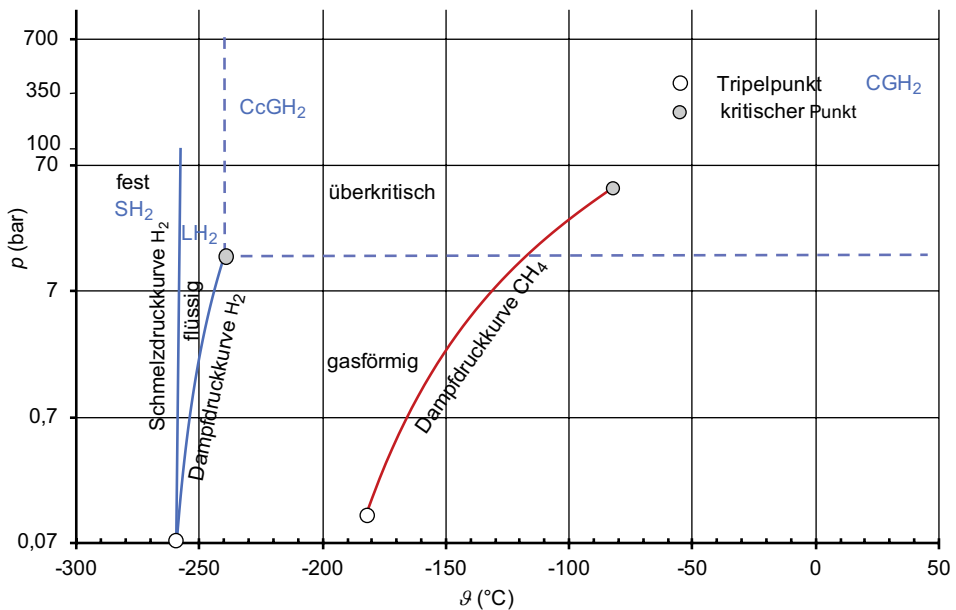


Bild 2.7 Die Dampfdruckkurve des Wasserstoffs

CGH_2 = komprimierter gasförmiger Wasserstoff; CcGH_2 = tiefkalt komprimierter gasförmiger Wasserstoff; LH_2 = flüssiger Wasserstoff; SH_2 = Slush-Wasserstoff