



Wasserstoff-Verflüssigung,
Speicherung, Transport und
Anwendung von flüssigem
Wasserstoff

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Autorinnen und Autoren

Prof. Dr. Alexander Alekseev – Linde GmbH

Univ.-Prof. Dr. Tabea Arndt – Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Technische Physik (ITEP)

Prof. Dr. rer.nat. et Ing.habil. Christoph Haberstroh - Technische Universität Dresden, Bitzer-Proffessur für Kälte-, Kryo- und Kompressorentechnik

Dr.-Ing. Thomas Jordan – Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Thermische Energietechnik und Sicherheit (ITES)

Prof. Dr.-Ing. Dirk Lindackers – Leibniz-Inst. für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden

M.Sc. Sebastian Palacios – Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Technische Physik (ITEP)

Prof. Dr. Astrid Pundt – Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Materialien - Werkstoffkunde (IAM-WK)

Dr. Paul Saß – SciDre – Scientific Instruments Dresden GmbH

Dr. Camelia Schulz – Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Technische Physik (ITEP)

Dr. Klaus-Peter Weiss – Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Technische Physik (ITEP)

M.Sc. Christian Wolf – Linde GmbH

Dr. Michael J. Wolf – Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Technische Physik (ITEP)

M.Sc. Chengyuan Wu – Linde GmbH

Zitationsvorschlag

A. Alekseev et al., Wasserstoff-Verflüssigung, Speicherung, Transport und Anwendung von flüssigem Wasserstoff. DOI: 10.5445/IR/1000155199

Disclaimer

Die Erarbeitung des Whitepapers erfolgte durch eine ausgewählte Autorenschaft des Verbundprojektes AppLHy! aus dem Wasserstoffleitprojekt TransHyDE. Die Inhalte der TransHyDE-Publikationen werden im Projekt unabhängig vom Bundesministerium für Bildung und Forschung erstellt.

Impressum

Verbundkoordination TransHyDE-Projekt AppLHy!
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Institut für Technische Physik (ITEP)
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
76344 Eggenstein-Leopoldshafen
applhy@itep.kit.edu

Wasserstoff-Leitprojekt TransHyDE Geschäftsstelle
Kommunikation und Koordination E-Mail:
koordination@transhyde.de

cruh21 GmbH
Erste Brunnenstraße 1
20459 Hamburg

Fraunhofer-Einrichtung für Energieinfrastrukturen und Geothermie IEG
Gulbener Straße 23
03046 Cottbus

Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion
Stiftstraße 34-36
45470 Mülheim an der Ruhr

DOI: 10.5445/IR/1000155199

© Wasserstoff-Leitprojekt TransHyDE, 2023.

Inhaltsverzeichnis

| | | | |
|---|-------------|---|-------------|
| 01 Zusammenfassung | S.7 | 06 Wasserstoff-Transportoptionen | S.36 |
| 02 Anwendungsfelder für H₂, Wasserstoff- Erzeugungs- und Import-Bedarfe | S.9 | 6.1 Interkontinentaler, maritimer Transport | S.36 |
| 2.1 Die Transformation des Energiesystems | S.9 | 6.2 Europäischer, internationaler Transport | S.37 |
| 2.2 Erwartete H ₂ -Bedarfe in LH ₂ -relevanten Anwendungsfeldern und Anwendungsszenarien in Deutschland | S.9 S.9 | 6.3 Regionaler Transport und Distribution | S.37 |
| 2.3 Wasserstoff-Transportoptionen | S.11 | 07 Stationäre Nutzung von LH₂ | S.44 |
| 03 Eigenschaften von H₂, LH₂ und H₂- Derivaten | S.15 | 7.1 Halbleiterindustrie | S.44 |
| 3.1 Grundlegende Eigenschaften und das Phasendiagramm von Wasserstoff | S.15 | 7.2 LH ₂ -Speicher zur Versorgung von Wasserstoff- Tankstellen | S.45 |
| 3.2 Wasserstoffdichte | S.16 | 7.3 Importterminals für LH ₂ | S.46 |
| 3.3 Energiedichten | S.16 | 08 Nutzung von LH₂ in mobilen Anwendungen | S.48 |
| 04 Sicherheit, Materialien und Flüssig- Wasserstoff | S.19 | 8.1 Abschätzungen zur Effizienz von Energieketten und Antriebsstrang | S.48 |
| 4.1 Wasserstoff-Sicherheit | S.19 | 8.2 Fahrzeuge und Energiebedarf | S.49 |
| 4.2 Sicherheitsrelevante Phänomene von komprimiertem, gasförmigen und flüssigen Wasserstoff | S.19 | 8.3 Die Brennstoffzelle im Fahrzeug | S.49 |
| 4.3 Speicherung und unbeabsichtigte Freisetzung | S.20 | 8.4 Wasserstoffmotoren im Fahrzeug | S.50 |
| 4.4 Materialien und LH ₂ | S.22 | 8.5 Wasserstoff & Antriebsstrang | S.50 |
| 05 Verflüssigung und Speicherung | S.25 | 09 Kombination von LH₂ und Supraleitung | S.52 |
| 5.1 Wasserstoffverflüssigung | S.25 | 9.1 Kombinierte Übertragung von LH ₂ und elektr. Energie („Hybride Energieübertragung“) | S.52 |
| 5.2 Ausführungsbeispiele für Wasserstoff- Verflüssiger | S.28 | 9.2 LH ₂ + HTS in der Energietechnik | S.53 |
| 5.3 Stationäre Speicher | S.31 | 9.3 LH ₂ + HTS in Mobilen Anwendungen | S.54 |

Abbildungsverzeichnis

- S.11** Abbildung 2.1: Einsatz von CO₂-frei hergestelltem Wasserstoff.
- S.16** Abbildung 3.1: Phasendiagramm von (Para-)Wasserstoff.
- S.16** Abbildung 3.2: Flüssigdichte entlang der Dampfdruckkurve (blaue Kurve; kritischer Punkt etc. rot gekennzeichnet), sowie die druckentsprechende H₂-Gasdichte nahe Umgebungstemperatur (schwarze Kurve).
- S.17** Abbildung 3.3: Energiedichten von Wasserstoff-basierter Energieträger (grün), insbesondere Flüssig-Wasserstoff (hellgrün) und von Kohlenwasserstoffen (orange).
- S.20** Abbildung 4.1: Anteil an Zwischenfällen mit gH₂ und LH₂.
- S.22** Abbildung 4.2: Vergleich der sicherheitskritischen Eigenschaften von flüssigem Wasserstoff und komprimiertem gasförmigem Wasserstoff entlang eines prototypischen Unfallablaufs.
- S.26** Abbildung 5.1: Mindestenergie zur Verflüssigung von Wasserstoff, inkl. o-p-Umwandlung (Erstellung: TU Dresden, H. Quack). Der Energie- (Exergie-)Zustand des Fluids ist festgelegt durch Druck, Temperatur und Aggregatzustand. Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Zustandsparametern können unmittelbar auf der Hochachse abgelesen werden.
- S.27** Abbildung 5.2: Gleichgewichtskonzentration der H₂-Allotrope.
- S.30** Abbildung 5.3: HYLIAL-Verflüssiger-Coldbox (Air Liquide).
- S.30** Abbildung 5.4: Konzeption H₂-Verflüssigeraufbau Baureihe HYLIAL.
- S.31** Abbildung 5.5: Fließbild H₂-Verflüssiger Leuna in vereinfachter Form.
- S.32** Abbildung 5.6: Zylindrische LH₂-Tanks am Wasserstoffverflüssiger in Leuna, Deutschland.
- S.33** Abbildung 5.7: Foto des zum zero boil-off – Tank umgebauten LH₂-Speichers.
- S.33** Abbildung 5.8: IRAS-Tank USA, Fließbild des Tanks mit innenliegenden Kühlleitungen sowie Rückkühlanlage.
- S.38** Abbildung 6.1: Beispiel eines LH₂-Containers.
- S.39** Abbildung 6.2: Abblasen von gasförmigem Wasserstoff bei der LH₂ Anlieferung. Die horizontalen weißen Wolken in der linken oberen Bildhälfte entstehen durch Kondensation von in der Luftfeuchtigkeit durch das freigesetzte kalte Gas.
- S.40** Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des LH₂-Straßentransports. Oben: Befüllung des LH₂-Trailers aus dem Speichertank des Abfüllwerks. Unten: Befüllung des Kundenspeichers aus dem LH₂-Trailer.
- S.45** Abbildung 7.1: Abbildung einer Wasserstoff-Tankstelle mit LH₂-Tank.
- S.49** Abbildung 8.1: Energiekette von grünem Flüssigwasserstoff für Fahrzeuge.
- S.54** Abbildung 9.1: Links: Querschnitt eines konventionellen synchronen e-Motors eines Honda Accord mit konventionellen Seltenerd-Magneten im Rotor, Eisenzähnen und Kupferwicklungen im Stator und entsprechenden Leistungsdaten. Rechts: Querschnitt eines LH₂-gekühlten synchronen e-Motors gleichen Durchmessers mit einem HTS-Feldspulen-erregten Rotor, Luftzähnen und Kupferwicklungen im Stator und entsprechenden Leistungsdaten.

Tabellenverzeichnis

- S.10** Tabelle 2.1: Überblick über Studien, die den Weg Richtung Klimaneutralität bis 2045 in Deutschland untersuchen.
- S.28** Tabelle 5.1: Wasserstoffverflüssigungsanlagen weltweit (tpd: tonnes bzw. tons per day).
- S.32** Tabelle 5.2: Typische Abdampfpraten stationärer Flüssigwasserstoffspeicher.
- S.49** Tabelle 8.1: Typische Leistungs- und Energiebedarfe verschiedener Fahrzeuge mit wichtigen Kenngrößen.

1

Zusammenfassung

Wasserstoff als Energievektor erfährt aktuell eine große Aufmerksamkeit – ebenso wie sein flüssiger Aggregatzustand, Flüssigwasserstoff (englisch liquid hydrogen, kurz LH₂). Diese Relevanz war zu Projektbeginn außerhalb der Akteure noch nicht gegeben. LH₂ als CO₂-freier Vektor großer gravimetrischer Energiedichte birgt ein großes Potenzial für Anwendungen in Energietechnik, Mobilität und zur Versorgung von Wasserstoff-Netzen mit aus LH₂ regasifiziertem Wasserstoff für nachhaltige Energiesysteme und eine tragende Wasserstoffwirtschaft.

Seit Jahrzehnten wird LH₂ in der Raumfahrt als Treibstoff und in der Industrie als Quelle für hochreines Prozessgas verwendet. Mit diesem Whitepaper sollen vor allem die Chancen aufgezeigt werden, die sich mit LH₂ als Energieträger in einer globalen Wasserstoffwirtschaft ergeben. Es werden auch allgemeine Grundlagen und der aktuelle Stand der Technik dargestellt sowie eine Reihe von Missverständnissen und Vorurteilen aufgeklärt, die häufig die Diskussion um das Thema Wasserstoff und insbesondere LH₂ beherrschen. Dabei legen die Autoren den Schwerpunkt bewusst auf die Anwendungsfelder des Flüssigwasserstoffs.

So ist die hohe Speicherdichte des LH₂ nicht nur für die etablierte Nische Raumfahrt, sondern für alltägliche mobile Anwendungen die wesentliche Motivation aktueller Entwicklungsprojekte, deren Ziel die Ablösung fossiler Treibstoffe ist. In der Luftfahrt sowie in den Bereichen der Schienen- und Nutzfahrzeuge, ist zur Zeit nur mit Flüssigwasserstoff eine hinreichende Reichweite erzielbar. In der

Schifffahrt ist neben dem Einsatz von LH₂ auch der anderen flüssigen Wasserstoffderivate (Methanol, Ammoniak) denkbar, allerdings dann nicht streng „zero-emission“.

Kommen dabei Brennstoffzellen zum Einsatz, ist mit Blick auf deren Lebensdauer die extrem hohe Reinheit (99.9999 % und besser) des aus der Flüssigphase entnommenen Gases ein weiterer Vorteil. Aus diesem Grund wird Wasserstoffgas aus LH₂ in der Halbleiterindustrie bereits breit eingesetzt und ist darüber hinaus auch für die chemische Industrie relevant. So entfallen z.B. beim Einsatz von LH₂ als Wasserstoffquelle weitere Reinigungsprozesse.

Die hohe Speicherdichte von LH₂ spielt insbesondere aus der Sicht von Energie-Importländern wie Deutschland eine entscheidende Rolle für Transport und Logistik. Die Energie zur Verflüssigung ist im H₂-Erzeugungsland aufzubringen, wo erneuerbare Energie günstig und in großen Mengen vorhanden ist. Der LH₂-Transport und die Regasifizierung von LH₂ stellt dann die einzige Variante des Flüssigtransports von Wasserstoffs dar, bei der für die Nutzbarmachung des Gases keine zusätzliche Energie im Zielland benötigt wird – es wird nicht nur Wasserstoff, sondern auch wertvolle „Kälte“ importiert. Wird das Regasifizierungsverfahren innovativ gestaltet, lässt sich die verfügbare Kälteleistung in mechanische und/oder elektrische Leistung umwandeln, und ein Teil der Verflüssigungsenergie wieder zurückgewinnen.

Der Vektor LH₂ weist einen hohen technologischen Reifegrad auf.

Der Importvektor LH₂ weist im Vergleich zu anderen flüssigen Speichervarianten einen hohen technologischen Reifegrad bzgl. verschiedenster Transportwege und zur barrierearmen Bereitstellung von Wasserstoff auf:

- So zeigt das HESC-Pilotprojekt (Hydrogen Energy Supply Chain zwischen Australien und Japan) weltweit erstmalig, dass LH₂ in größeren Mengen produziert, gespeichert, über 9000 km sicher transportiert und schließlich am Zielort verwertet werden kann. Dieser muss dabei keinesfalls mit dem Standort des Anlandungs-Terminals identisch sein.
- Der Transport von LH₂ auf der Straße ist in Deutschland lange etabliert und erlaubt so in kurzer Zeit die Einrichtung einer „virtuellen Pipeline“ zwischen einem LH₂-Speicher und jedem beliebigen Ort, an dem Wasserstoff benötigt wird. Bestehende Schienen- und Wasserwege sind für diesen Zweck ebenfalls nutzbar. Insbesondere Branchen, die bereits heute Grauen Wasserstoff verbrauchen oder in ihren Prozessen fossile Energien ersetzen können, wird mit dieser „virtuellen Pipeline“ der beschleunigte Zugang zu Grünem Wasserstoff ermöglicht. Gleiches gilt auch für den Aufbau einer Infrastruktur für die oben beschriebenen mobilen Anwendungen. Weil eine „virtuelle Pipeline“ auf verfügbaren Technologien und existierenden Transportwegen basiert, ist sie ein beschleunigender Faktor für den Aufbau der Wasserstoffwirtschaft.

Vor dem Hintergrund der kriegsbedingten Gaskrise des Winters 2022/2023 muss an dieser Stelle auf die aktuell unternommenen Anstrengungen zum Aufbau einer LNG-Infrastruktur in Deutschland und vor allem auf deren spätere Nutzbarkeit für den Wasserstoffimport eingegangen werden.

LNG-Terminals sind nicht nur der Zugang zum globalen Flüssiggasmarkt und strategische Erdgasspeicher, sie dienen auch der Stabilisierung der Leitungsnetze: Die von den Verbrauchern im Tagesgang stark unterschiedlich abgefragten Gasmengen werden durch das große Dichteverhältnis zwischen Flüssigkeit und Gas (ca. 1:600) sehr schnell ausgeglichen. Dieses sog. peak shaving im Gasnetz erfolgt im Terminal durch das parallele Zuschalten von Pumpen und vervielfacht innerhalb kurzer Zeit die Gasabgabe in das Leitungsnetz. Diese essentielle Funktionalität werden die zukünftigen Terminals mit Flüssigwasserstoff (Dichteverhältnis ca. 1:842) verlässlich bewahren, im Gegensatz zu allen anderen diskutierten H₂-Derivaten, die durch die nachgeschalteten trägen Hochtemperatur-Dehydrierungsprozesse nicht in der Lage sind, diese wertvolle Funktionalität zu gewährleisten.

Über die bislang beschriebenen Anwendungsfälle für Flüssigwasserstoff hinaus bietet seine tiefe Temperatur von ca. -253 °C Chancen für neue, innovative Technologien. So transportieren bei dieser Temperatur supraleitende Materialien elektrische Energie verlustfrei. Konstruktiv in eine LH₂-Pipeline eingebunden, lassen sich mit supraleitenden Leitungen elektrische und chemische Energie hocheffizient und in einer einzigen Trasse über große Distanzen transportieren. Zudem eröffnet die Supraleitung neue Perspektiven zur Effizienzsteigerung und Performance-Verbesserung von Elektromaschinen und Anwendungen in der elektrischen Energietechnik. Schließlich stellt die Kälte des Wasserstoffs selbst einen Mehrwert dar, wenn man sie an konventionelle Anwendungen koppelt und auf diese Weise den Energiebedarf z.B. für Prozesskälte oder Gebäudeklimatisierung reduziert.

Neben dem eingangs angesprochenen Schwerpunkten LH₂-Nutzung und -Logistik werden in dem vorliegenden Whitepaper auch die wesentlichen Grundlagen zur Verflüssigung und Speicherung von Wasserstoff behandelt. Die physikalischen Eigenschaften des Fluids nehmen Einfluss auf die Verfahrenstechnik, Konstruktion und Werkstoffauswahl von Anlagen und Komponenten. Dabei werden auch die Sicherheitsaspekte beleuchtet, denen insbesondere durch die Eigenschaften der tiefkalten Flüssigkeit und des kalten Dampfes besondere Beachtung geschenkt wird.

2

Anwendungsfelder für H₂, Wasserstoff-Erzeugungs- und Import-Bedarfe

Die Transformation des Energiesystems

Wie die meisten Industrienationen der Welt, deckt auch Deutschland seinen Primärenergiebedarf aktuell weitgehend durch Importe. Im Jahr 2020 hat Deutschland ca. 70 % der Primärenergie in Form von Steinkohle, Mineralöl, Naturgasen und Kernenergie importiert. Lediglich in den verbleibenden, vorwiegend im Strom zu verortenden 30 % finden sich die regenerativen Anteile des Energiemix wieder, um schließlich im Jahr 2020 mit lediglich 16 % zum Gesamtbedarf beizutragen.¹

Die Wirkung dieser Zahlen auf die Lebensumstände der Menschen zeigt deren Bezug auf die Landesfläche. Im Ergebnis stehen 1,5 GJ/km² regenerativer Energiedichte einer Bedarfsdichte von 36 GJ/km² gegenüber. Allein die vollständig regenerative Stromerzeugung erfordert etwa die Verdopplung der Erzeugungskapazitäten mit den zugehörigen Eingriffen in die Landschaft. Vor diesem Hintergrund wird deutlich, dass die autarke Versorgung aller Energiesektoren durch Produktion im eigenen Land sowohl ökologisch unverträglich als auch gesellschaftlich nicht umsetzbar ist. Im Ergebnis wird Deutschland, wie die meisten anderen Industrienationen, auch in Zukunft Energie in großen Mengen importieren.

Die großen Herausforderungen bestehen in der Substitution der fossilen Energieträger durch eine massive Produktionssteigerung von aus erneuerbaren Quellen erzeugter elektrischer Energie und daraus erzeugtem Grünen Wasserstoff, sowie dem raschen Aufbau

adäquater Übertragungs- und Transport-Infrastrukturen für Strom und Wasserstoff. Es besteht in Deutschland eine flächendeckende Erdgas-Infrastruktur aus Übertragungs- und Verteilnetzen, wohingegen Wasserstoffleitungen aktuell vorwiegend in Industrienetzen und nicht zur Energieversorgung benutzt werden; ein zur Energieversorgung vorgesehenes Wasserstoff-Startnetz soll bis 2030 realisiert sein.

Der allseits gewünschte beschleunigte Aufbau einer globalen Wasserstoffwirtschaft ist nur mit dem gleichzeitigen Ausbau transkontinentaler Erzeugungs- und Transportketten sowie regionaler, auf die lokalen Verhältnisse zugeschnittene Verteilnetze erreichbar.

Erwartete H₂-Bedarfe in LH₂-relevanten Anwendungsfeldern und Anwendungsszenarien in Deutschland

Spätestens seit dem Urteil des Bundesverfassungsgerichts im April 2021, in dem das Bundes-Klimaschutzgesetz (KSG) vom Dezember 2019 in Teilen für verfassungswidrig erklärt wurde, besteht in Deutschland eine Einigung auf das Prinzip der Klimaneutralität bis 2045.^{2,3,4} Infolgedessen haben mehrere politische und wissenschaftliche Einrichtungen Studien in Auftrag gegeben bzw. erarbeitet, wie Deutschland die Klimaneutralität bis 2045 erreichen kann.

Tabelle 2.1: Überblick über Studien, die den Weg Richtung Klimaneutralität bis 2045 in Deutschland untersuchen. Quellen: ^{5,6,7}

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------------|--|--|---|---|---|---------------------------|
| Name | Klimaneutrales Deutschland 2045 | Klimapfade 2.0 | Aufbruch Klimaneutralität | Langfristszenarien für die Transformation des Energiesystems in Deutschland 3 | Deutschland auf dem Weg zur Klimaneutralität 2045 | Wege für die Energiewende |
| Im Auftrag von | Stiftung Klimaneutralität, Agora Energiewende, Agora Verkehrswende | Bundesverband der Deutschen Industrie e.V. (BDI) | Deutsche Energie Agentur (dena) | Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK) | Ariadne - Kopernikus Projekte | |
| Bearbeiter bzw. Bearbeiterin | Prognos, Öko-Institut, Wuppertal Institut | BCG | EWI, FIW, ITG, Uni Bremen, Stiftung Umweltenergie recht, Wuppertal Institut | Fraunhofer ISI (Fh-ISI), Consentec, TU Berlin, ifeu | PIK, MCC, PSI, RWI, IER, Hereon, Fh-ISI, Fh-ISE, Fh-IEG, Fh-IEE, DLR-VF, DLR-VE, DLR-FK | Forschungszentrum Jülich |
| Ausgewählte Szenarien | KNDE2045 | Klimapfade 2.0 Zielpfad | KN 100 | TN-Strom TN-PtG/PtL TN-H2-G | REMIND-Mix, REMod-Mix, TIMES PanEU-Mix | Szenario 95 |

In diesem Zusammenhang werden häufig fünf dieser Studien („Big Five“, in Tabelle 2.1: Nr. 1-5) genannt und hier durch weitere ergänzt. Dadurch wird ein breites Spektrum der politischen, industriellen und wissenschaftlichen Diskurse abgedeckt. Tabelle 2.1 listet die Auftraggeberinnen, Auftraggeber, Bearbeiterinnen und Bearbeiter betrachteter Studien auf. Lediglich die Studien 4 und 6 betrachten 2050 als Zieljahr, da diese Studien vor der Novellierung des KSG verfasst wurden.⁵

In diesen Studien wird der erwartete künftige H₂-Bedarf in Deutschland quantifiziert. Abbildung 2.1 zeigt Ergebnisse der Studien für die Jahre 2030 bzw. 2045/50. Trotz der unterschiedlichen Herkunft der Untersuchungen kommen die Autorinnen und Autoren der Studien zum folgenden Ergebnis: Vor allem die drei Energiesektoren Industrie, nationaler Verkehr und Energiewirtschaft werden Wasserstoff in Zukunft benötigen.

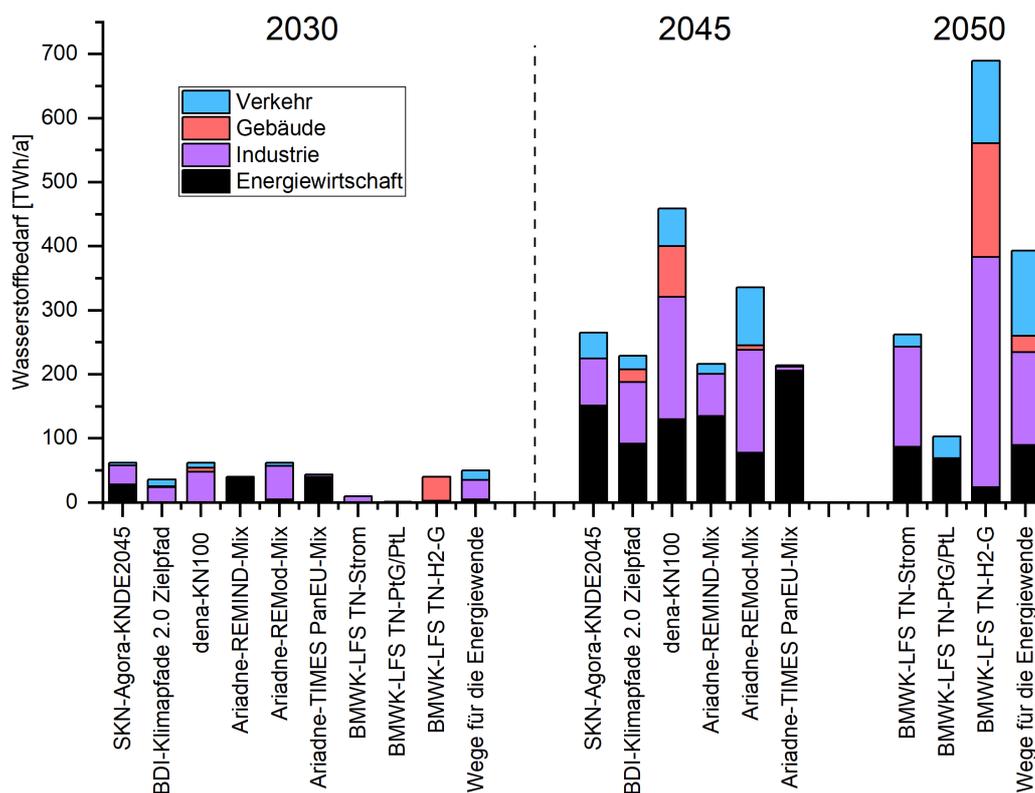
Eine dieser Studien prognostiziert ebenfalls einen hohen Wasserstoffbedarf im Gebäudesektor. Aufgrund der hohen Effizienz und der niedrigen Kosten sehen die restlichen Studien einen Einsatz von Wärmepumpen in diesem Sektor im Vorteil, dieser Trend wird durch die aktuellen Pläne zur Installation von 500.000 Wärmepumpen pro Jahr ab 2024 verstärkt.⁸ Die Unterschiede in den dargestellten Energiemengen sind auf verschiedene Variablen

zurückzuführen – beispielsweise auf die Höhe des Endenergieverbrauchs und des Bruttostromverbrauchs in den jeweiligen Sektoren.

Umstritten bleibt, wie und in welchen Mengen der Wasserstoff innerhalb der oben genannten Sektoren verwendet wird. In dieser Hinsicht sind die Studien weniger konkret. Am deutlichsten zeichnet sich die Verwendung vom Wasserstoff in der Industrie für die Reduktion von Metalloxiden, z. B. für die Stahlherstellung, sowie als Grundstoff, z. B. für die Ammoniak- und die Chemieproduktion.

Für den Verkehrssektor wird in den Studien vor allem der Wasserstoffeinsatz im LKW-Bereich betrachtet. Der Schienenverkehr, sowie die Luft- und die Schifffahrt werden hier nicht genannt. Teilweise liegt das an der möglichen Verwendung von synthetischen Kraftstoffen, die gesondert aufgelistet werden.

In der Energiewirtschaft ist Wasserstoff vor allem für die Energieumwandlung vorgesehen. Hier eignet sich Wasserstoff für die Energiespeicherung in längeren Zeiträumen (saisonaler Speicher), in denen eine Stromerzeugung aus Solar- und Windenergie in nicht ausreichender Menge vorhanden ist. Wird der Wasserstoff für die Rückverstromung in Gasturbinen eingesetzt, wird zusätzlich durch Kraft-Wärme-Kopplung ein Teil der Fernwärme durch Wasserstoff dekarbonisiert.

Abbildung 2.1: Einsatz von CO₂-frei hergestelltem Wasserstoff. Quellen: ^{5, 6, 7}

Details über die Wasserstoffformen – ob gasförmig oder flüssig – werden in den aufgelisteten Studien nicht ausgeführt. Durchaus kann aber flüssiger Wasserstoff zukünftig in den oben genannten Sektoren verschiedene Rollen spielen. Obwohl konkrete LH₂-Bedarfe deutschlandweit noch schwer zu quantifizieren sind, können hier qualitative Aussagen über künftige LH₂-Anwendungen getroffen werden.

Wenn die stationäre energetische Verwertung oder die Verwendung von Wasserstoff als Prozessgas wie im Industriesektor im Vordergrund stehen, werden die Verbraucher vorzugsweise aus einem Pipelinetz versorgt. Ausführungen dieser Art können sich an existierenden Netzen, z. B. dem im Chemiedreieck Leuna-Buna-Bitterfeld orientieren. Diese und ähnliche Standorte können mit großer Wirkung dekarbonisiert werden, indem diese lokalen Leitungsnetze statt wie bisher mit reformiertem Erdgas, von einer oder mehreren Einspeisestellen mit Grünem H₂, z.B. aus LH₂, versorgt werden („missing link“).

Gilt es wie im Mobilitätssektor Tankstellen, Logistikzentren mit Nutzfahrzeugen, Binnenhäfen oder Flughäfen mit LH₂ als Treibstoff-Wasserstoff zu versorgen, wird auch deren Versorgung auf der Basis von LH₂ erfolgen. In den mobilen Anwendungen stellt die hohe Speicherdichte des flüssigen Wasserstoffs ein wesentliches

Alleinstellungsmerkmal für den Einsatz von LH₂ dar und wird aktuell in der Entwicklung von Fahr- und Flugzeugen umgesetzt (siehe auch Kap. 8). Idealerweise kann zukünftig der aus dem transkontinentalen, bzw. transnationalen stammende Flüssigzustand des Wasserstoffs innerhalb der Distributionskette durchgehend bis zur mobilen Endanwendung erhalten und eine energieaufwendige Verflüssigung am Ort der Verwendung vermieden werden.

Wasserstoff-Transportoptionen

Die Wahl des Transportsystems für Wasserstoff hängt stark von den Bedingungen der Produktion, den Anforderungen auf der Anwendungsseite und den dazwischen zu überwindenden Distanzen ab. So lässt sich die kontinuierliche Wasserstoffproduktion einer Erdgasreformierungsanlage („grauer Wasserstoff“) in der Chemieindustrie nicht mit der aus Offshore-Überschussstrom gespeisten Elektrolyseanlage für den H₂-Mobilitätssektor vergleichen. Anders als im ersten Fall, in dem Produktion und Bedarf planbar und aufeinander abstimbar sind, erfordert gerade der aus erneuerbaren Quellen erzeugte, „grüne“, Wasserstoff mehr Speicherelemente und eine großräumigere Logistik.

LH₂ kann als „missing link“ die Umstellung auf Grünen H₂ beschleunigen.

Die Frage, ob der Pipelinetransport, behältergebundene Transport als Druckgas oder Flüssigwasserstoff oder Wasserstoffderivat die jeweils kostengünstigere Variante ist, lässt sich nur mit guter Kenntnis der geographischen Verhältnisse, der jeweiligen Angebots- und Nachfrage-Parameter und der Marktsituation beantworten. Der Flüssigwasserstoff besitzt insbesondere bei mittleren, bis großen Mengen und mittleren, bis großen Entfernungen sowie in geographischen Umgebungen, die ungünstig für den Bau von Pipelines sind, Vorteile gegenüber anderen Energieträgern^{10,11,12} – ganz abgesehen von Verbrauchern, die ausschließlich LH₂ benötigen.⁹ Zudem ist die LH₂-Technologie, nicht zuletzt durch ihren seit Jahrzehnten in der Raumfahrt etablierten Einsatz, ausgereift.¹³

Über den Transportaspekt hinaus hat LH₂ in zukünftigen Netzen eine besondere Position, und kann ähnlich wie LNG in den derzeitigen Erdgasnetzen eingesetzt werden: So kann dem Flüssig-Wasserstoff in H₂-Versorgungsstrukturen die Rollen einer weiteren unabhängigen Importquelle, strategischen Speichers und zur Deckung von Spitzenbedarfen (sog. „peak shaving“) zukommen.

Die verfügbare Technologie, eine zuverlässige und etablierte Produktion (siehe Kap. 5) und seine vielseitige Verwendbarkeit machen LH₂ zu einem beschleunigenden Element beim Hochlauf der Wasserstoffwirtschaft. Die Dauer der in Dekaden bemessenen Transformationszeit wird neben den technischen und geographischen Randbedingungen auch von den H₂-Akteuren nahezu unbeeinflussbaren Abhängigkeiten von äußeren Faktoren bestimmt.

Neben der Energiebranche sind es Industriebereiche wie z. B. Chemie, Halbleiter-, Stahl- und Glasproduktion, welche entweder sofort ihren bereits bestehenden H₂-Bedarf aus Grünem Wasserstoff statt wie bisher aus Grauem decken könnten oder die ihre Prozesse kurzfristig von fossilen Energieträgern auf Grünen Wasserstoff umstellen könnten.

An diesen Stellen kann LH₂ als „missing link“ fungieren. Der Aufbau der Flüssig-Versorgung an den Standorten kann mittelfristig, typischerweise während der Prozessumstellung, erfolgen. Die sukzessive Umstellung von „Grauem LH₂“ auf „Grünen LH₂“ geschieht mit dem voranschreitenden Ausbau regenerativer Produktionsstandorte im In- und Ausland. Sobald dann später ein Wasserstoff-Pipelinetz zwischen den beiden Enden der Wasserstoffkette aufgebaut ist, können lokale LH₂-Infrastrukturen entweder rückgebaut oder z.B. für regionale Verteilzentren, Tankstellen etc. nachgenutzt werden. In diesem Sinne hat LH₂ die Eigenschaft, gleichzeitig als Beschleunigungstechnologie und als dauerhaft tragende Säule der globalen Wasserstoffwirtschaft fungieren zu können.

Gleichwohl soll nicht verschwiegen werden, dass in der LH₂ -Technologie ein erhebliches Optimierungspotential steckt. So erfordert der Verflüssigungsprozess derzeit noch ca. 30 % des Heizwertes (siehe Kap. 5). Die kryogene Flüssigkeit siedet bei 20 K, wobei täglich – abhängig von Tankgröße und Tankkonfiguration – ein kleiner Anteil der Speicherkapazität verdampfen (siehe Kap. 5.3). Schließlich sorgt der Siedezustand auch dafür, dass bei Umfüllvorgängen bis zu 25 % der Menge als sog. flash gas (Verdampfungsverlust) anfallen, entweder separat prozessiert und rückgewonnen werden müssen oder über Abblasung bzw. Fackel verloren gehen. Diese Herausforderungen werden in der aktuellen Forschung adressiert. Dabei stehen die bei verschiedenen Temperaturniveaus erfolgende Nachnutzung der Kälte, der parallele Transport elektrischer Energie in supraleitenden Kabeln, die Verbesserung der Tankisolation durch Vermeiden von Wärmebrücken und die Entwicklung von Transferpumpen im Fokus dieser Arbeiten. Im Ergebnis dieser Arbeiten wird sich die Effizienz der LH₂-Logistik deutlich steigern und den Abstand zu alternativen Speicher- und Transportmethoden vergrößern.

Literaturangaben

- (1) BMBK (2022): Energiedaten: Gesamtausgabe. Online verfügbar unter https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Binaer/Energiedaten/energiedaten-gesamt-xls-2022.xlsx?__blob=publicationFile&v=8, zuletzt geprüft am 16.05.2022).
- (2) Bundesverfassungsgericht (2021): Verfassungsbeschwerden gegen das Klimaschutzgesetz teilweise erfolgreich. Pressemitteilung Nr. 31/2021 vom 29. April 2021. Karlsruhe. Online verfügbar unter <https://www.bundesverfassungsgericht.de/SharedDocs/Pressemitteilungen/DE/2021/bvg21-031.html>, zuletzt aktualisiert am 29.04.2021, zuletzt geprüft am 30.06.2022.
- (3) Deutscher Bundesrat (2021): Entwurf eines Ersten Gesetzes zur Änderung des Bundes-Klimaschutzgesetzes. Drucksache 411/21. Berlin. Online verfügbar unter <http://dipbt.bundestag.de/dip21/brd/21/0411-21.pdf>, zuletzt aktualisiert am 14.05.2021.
- (4) Bundestag (18.12.2019): Bundes-Klimaschutzgesetz. KSG. Online verfügbar unter <https://www.gesetze-im-internet.de/ksg/>, zuletzt geprüft am 19.05.2022.
- (5) Stiftung Klimaneutralität (2022): Vergleich der „Big 5“ Klimaneutralitätsszenarien. Berlin. Online verfügbar unter https://www.stiftung-klima.de/app/uploads/2022/03/2022-03-16-Big5_Szenarienvergleich_final.pdf, zuletzt aktualisiert am 16.03.2022, zuletzt geprüft am 14.06.2022.
- (6) BMWK (2021): Langfristszenarien für die Transformation des Energiesystems in Deutschland <https://www.langfristszenarien.de/enertile-explorer-wAssets/docs/LFS3-Langbericht-Energieangebot-final.pdf>, zuletzt geprüft 05.09.2022
- (7) Jülich Forschungszentrum (2020): Wege für die Energiewende https://juser.fz-juelich.de/record/877960/files/Energie_Umwelt_499.pdf, zuletzt geprüft 05.09.2022
- (8) <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Pressemitteilungen/2022/06/20220629-breites-buendnis-will-mindestens-500000-neue-waermepumpen-pro-jahr.html>, zuletzt zugegriffen am 1.7.22
- (9) Busch, Toni; Gillissen, Bastian; Linssen, Jochen; Stolten, Detlef (2021): Analyse von Transport-Optionen für flüssigen Wasserstoff in Deutschland. In: TU Wien (Hg.): IEWT 2021. Das Energiesystem nach Corona: Irreversible Strukturänderungen - Wie? 12. Internationale Energiewirtschaftstagung der TU Wien. Wien, Austria, 8.-10.09.2021. TU Wien.
- (10) C. Yang and J. Odgen, Determination of lowest-cost hydrogen delivery mode; International Journals of Hydrogen Energy, 32 (2007), p. 268-286

Literaturangaben

- (11) Leopoldina und der Akademieunion. Staiß, Frithjof; Adolf, Jörg; Ausfelder, Florian; Erdmann, Christoph; Fishedick, Manfred; Hebling, Christopher et al. (2022): Optionen für den Import grünen Wasserstoffs nach Deutschland bis zum Jahr 2030: Transportwege – Länderbewertungen – Realisierungserfordernisse. München (Schriftenreihe Energiesysteme der Zukunft). Online verfügbar unter <https://www.acatech.de/publikation/wasserstoff/download-pdf?lang=de>, zuletzt geprüft am 16.08.2022
- (12) Joint Research Centre (JRC) (2021): Assessment of Hydrogen Delivery Options. Unter Mitarbeit von Rafael Ortiz-Cebolla, Francesco Dolci und Eveline Weidner. European Commission (Science for Policy Briefs). Online verfügbar unter https://joint-research-centre.ec.europa.eu/system/files/2021-06/jrc124206_assessment_of_hydrogen_delivery_options.pdf, zuletzt geprüft am 14.03.2022
- (13) <https://www.nasa.gov/feature/kennedy-plays-critical-role-in-large-scale-liquid-hydrogen-tank-development>, zuletzt zugegriffen am 28.07.2022

3

Eigenschaften von H₂, LH₂ und H₂-Derivaten

Grundlegende Eigenschaften und das Phasendiagramm von Wasserstoff

Wasserstoff ist das leichteste Element und kommt in den drei Isotopen Protium (${}^1_1\text{H}$), Deuterium (${}^2_1\text{H}$) und Tritium (${}^3_1\text{H}$) vor. Letzteres ist instabil und in der Natur kaum vorkommend. Da natürlich vorkommender Wasserstoff zu mehr als 99,9 % aus Protium besteht, wird im Folgenden ausschließlich dieses Isotop bzw. die natürliche Protium/Deuterium-Mischung betrachtet. Durch seine geringe Größe werden vergleichsweise große Diffusionsraten in Festkörpern beobachtet, was bei der Materialauswahl zu berücksichtigen ist (siehe Kap. 4).

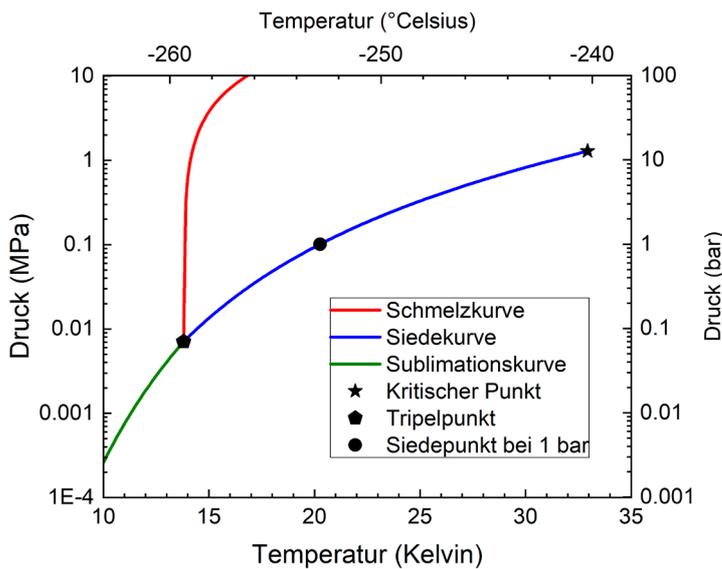
Wasserstoff liegt meist als zweiatomares Molekül (H₂) vor. Bei Umgebungsbedingungen (Temperatur ~ 20 °C, Umgebungsdruck 1 bar) ist es gasförmig und weist eine sehr geringe Dichte von 0,084 kg/m³ auf - einem deutlich geringeren Wert verglichen mit den Hauptbestandteilen der Luft, Stickstoff und Sauerstoff. Dies ist beispielsweise bei der sicherheitstechnischen Betrachtung von Wasserstoff-Anlagen oft von Vorteil (siehe Kapitel 4).

Wasserstoff ist nach Helium das Element mit der zweitniedrigsten Siedetemperatur, sie beträgt 20,4 Kelvin (-253 °C) bei Normaldruck (0,101325 MPa). Die Dichte des flüssigen Wasserstoffs beträgt dort 71 kg/m³, was 842-mal der Dichte des gasförmigen Wasserstoffs bei Standardbedingungen (15 °C, 1 bar) entspricht. Dennoch ist die

Dichte von Flüssig-Wasserstoff deutlich geringer als die anderer tiefkalt-verflüssigter Gase, insbesondere Flüssig-Erdgas (LNG, 422 kg/m³). Der Tripelpunkt von Wasserstoff liegt bei 13,8 Kelvin und 0,007 MPa. Abbildung 3.1 zeigt das Phasendiagramm von Para-Wasserstoff.

Betrachtet man die Energiemenge, die nötig ist, um Flüssig-Wasserstoff aufzuwärmen (z. B. für eine nachfolgende Anwendung in einer Brennstoffzelle), so werden etwa 10 % der Energie zur Verdampfung des LH₂, und ca. 90 % zur Aufwärmung des kalten H₂-Gases benötigt. Mit anderen Worten: Im „kalten“ H₂-Gas steckt wertvolle Kälte, die zur Steigerung der Energieeffizienz in die Gesamtsystembetrachtung integriert werden kann. Auch hier unterscheidet sich LH₂ deutlich von LNG, wo das Verhältnis der beiden Energiebeiträge nahezu 1:1 ist.

Je nach Kernspinkonfiguration der beiden Wasserstoff-Atome im Wasserstoff-Molekül unterscheidet man zwischen Ortho (o)- und Para (p)-Wasserstoff, bzw. die sich aus beiden im thermodynamischen Gleichgewicht einstellende Gleichgewichtsmischung (e-H₂). Da die Gleichgewichtskonzentration temperaturabhängig und der Umwandlungsvorgang von Ortho- zu Para-Wasserstoff exotherm ist (d. h. Energie wird bei der Umwandlung von o-H₂ in p-H₂ freigesetzt), ist dies insbesondere bei der Verflüssigung von Wasserstoff zu berücksichtigen (Kap. 5).

Abbildung 3.1: Phasendiagramm von (Para-)Wasserstoff. Datenquelle¹

Wasserstoffdichte

Die sich im Gleichgewicht einstellende Flüssigwasserstoffdichte reicht von 77 kg/m³ am Tripelpunkt bis zu 31,3 kg/m³ am kritischen Punkt (vgl. Abbildung 3.2). Diese sehr ausgeprägte Abnahme der Flüssigdichte entlang der Dampfdruckkurve stellt eine Besonderheit des LH₂ dar und muss besonders beachtet werden. In einem abgeschlossenen LH₂-Behälter etwa verändern sich durch unvermeidlichen Wärmeeintrag nicht nur Druck und Temperatur, sondern auch die Flüssigdichte. Daher sind LH₂-Speicherbehälter nur so weit zu befüllen, dass es auch bei einem später ggf. erreichten maximalen Arbeitsdruck nicht zu einer Überfüllung kommen kann. Je nach Auslegung begrenzt dies die erlaubte Befüllung auf 70 – 90 % des verfügbaren Volumens.

Energiedichten

Für die energetische Nutzung von Wasserstoff sind dessen Energiedichten von besonderer Bedeutung. Abbildung 3.3 visualisiert die volumetrischen (links) und gravimetrischen (rechts) Energiedichten relevanter Wasserstoff-basierter Energieträger und im Vergleich mit einigen Kohlenwasserstoffen.

Wasserstoff weist die größte gravimetrische Energiedichte von 33,3 kWh/kg bezogen auf den Heizwert auf. Dieser übertrifft auch Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff-Derivate deutlich. Aufgrund der geringen Dichte bei Normalbedingungen und der daraus resultierenden geringen volumetrischen Energiedichte bei Normalbedingungen muss der Wasserstoff zu Transport und Speicherung komprimiert, verflüssigt oder abgekühlt und komprimiert werden.

Die volumetrische Energiedichte des Flüssig-Wasserstoffs am Siedepunkt bei Normalbedingungen (20 K = -253 °C, 0,1 MPa) liegt mit 2,4 kWh/l über der des komprimierten Wasserstoffs von 1,3 kWh/l bei 70 MPa, 20°C und unter der des bei 30 Kelvin auf 30 MPa komprimierten tiefkalten Wasserstoffs (2,8 kWh/l).

Dennoch ist die Energiedichte generell deutlich geringer als die von flüssigen Kohlenwasserstoffen (LNG, LPG, Diesel).

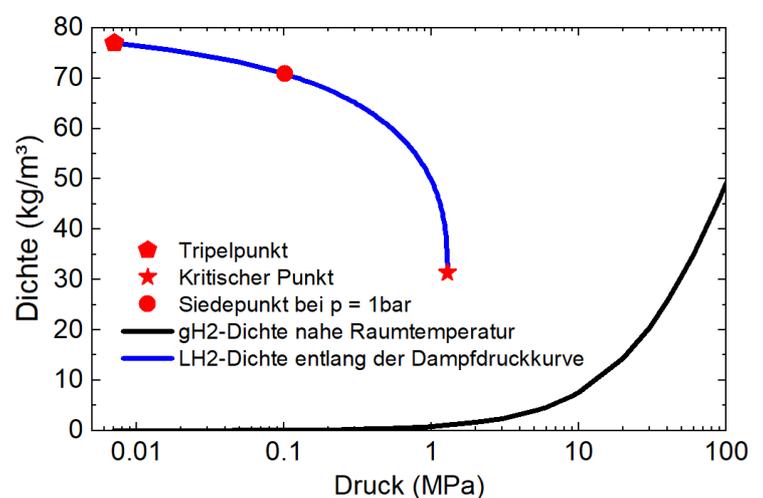
Andere Wasserstoff-basierte Energieträger wie Ammoniak oder LOHC (liquid organic hydrogen carriers) weisen ebenfalls hohe volumetrische Energiedichten auf – für Ammoniak liegt dies über der aller reinen Wasserstoff-Transportformen - jedoch ist deren gravimetrische Energiedichte deutlich geringer als für reinen Wasserstoff.

Darüber hinaus weist aus LH₂ regasifizierter Wasserstoff eine sehr hohe Reinheit von bis zu 99.9999 % (Qualität 6.0) auf und kann bei geringen Drücken gespeichert, transportiert und umgefüllt werden. LH₂ benötigt keine Reformierung oder Verfahren zur Freisetzung am Einsatzort – Umgebungswärme genügt – und ist somit direkt gebrauchsfertig, was insbesondere in mobilen Anwendungen mit begrenztem Platzbedarf vorteilhaft ist.

Ein weiterer Vorteil des LH₂-Einsatzes besteht darin, dass der Energieaufwand zur Verflüssigung (siehe Kap. 5) am Ort der Wasserstoff-Erzeugung anfällt. Dieser wird vorteilhaft durch die effiziente und kostengünstige Bereitstellung elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen ausgewählt, sodass die Verflüssigung kostenoptimiert und treibhausgasneutral erfolgen kann.

Aus den genannten physikalischen Eigenschaften des flüssigen Wasserstoffs leiten sich einige vorteilhafte Transport- und Speicheranwendungen ab, beispielsweise den Wasserstoff-Transport über Schiffe, Kesselwagen, LKW, Anwendung insbesondere im CO₂-neutralen Flugverkehr, Schiffe, Züge, große Landfahrzeuge sowie Synergien durch Nutzung der LH₂-Kälte.

Diese werden im Folgenden detaillierter ausgearbeitet.

Abbildung 3.2: Flüssigdichte entlang der Dampfdruckkurve (blaue Kurve; kritischer Punkt etc. rot gekennzeichnet), sowie die druckentsprechende H₂-Gasdichte nahe Umgebungstemperatur (schwarze Kurve). Eigene Darstellung basierend auf Daten aus¹

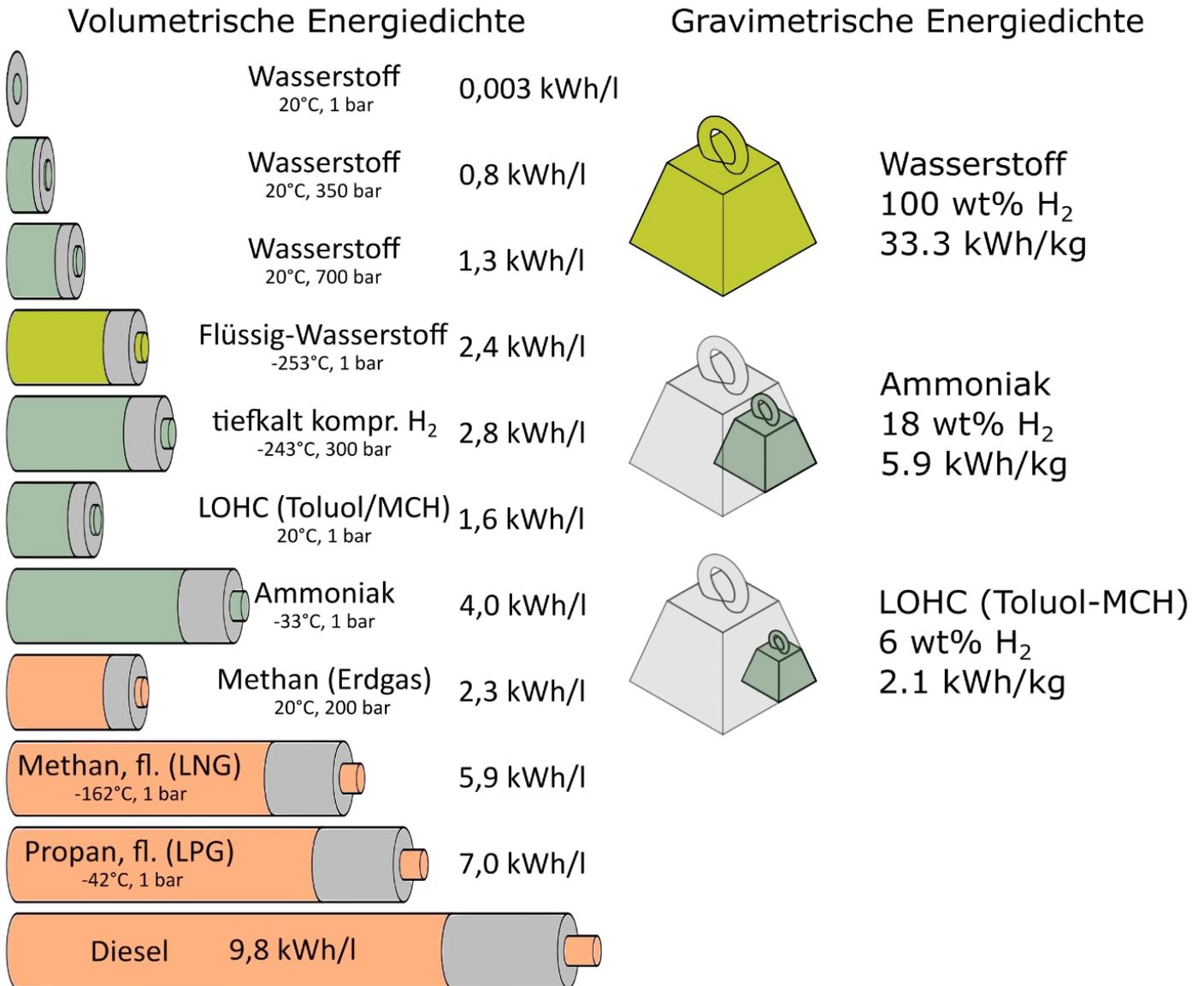


Abbildung 3.3: Energiedichten von Wasserstoff-basierter Energieträger (grün), insbesondere Flüssig-Wasserstoff (hellgrün) und von Kohlenwasserstoffen (orange).
Datenquellen ^{3,4,5}

Literaturangaben

- (1) Lemmon, E.W., Bell, I.H., Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2018. doi: <https://doi.org/10.18434/T4/1502528>
- (2) https://produkte.linde-gase.de/reingase_in_tankwagen_und_trailern/wasserstoff_fluessig_li-pur_6.0.html zuletzt geprüft am 30.05.2022
- (3) Lemmon, E.W., Bell, I.H., Huber, M.L., McLinden, M.O. NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties-REFPROP, Version 10.0, National Institute of Standards and Technology, Standard Reference Data Program, Gaithersburg, 2018. doi: <https://doi.org/10.18434/T4/1502528>
- (4) Preuster, Patrick; Alekseev, Alexander; Wasserscheid, Peter (2017): Hydrogen Storage Technologies for Future Energy Systems. In: Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering 8 (1), S. 445–471. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-060816-101334.
- (5) Flynn, Thomas M. (2005): Cryogenic engineering. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Dekker. <https://h2tools.org/hyarc/calculator-tools/lower-and-higher-heating-values-fuels>

4

Sicherheit, Materialien und Flüssig-Wasserstoff

Wasserstoff-Sicherheit

Wasserstoff ist im Vergleich mit anderen Brennstoffen generell nicht mehr oder weniger gefährlich, er verhält sich jedoch in vielen Aspekten anders. Wenn er professionell gehandhabt wird und seine besonderen Eigenschaften beim Design und beim Betrieb von entsprechenden Anlagen berücksichtigt werden, kann ein mindestens gleich hohes Sicherheitsniveau mit Wasserstofftechnologie erreicht werden. Der sichere Umgang mit gasförmigem und flüssigem Wasserstoff ist gängige Praxis im industriellen Umfeld. Für den kryogenen, flüssigen Wasserstoff haben die Erfahrungen, die insbesondere in der Raumfahrt gesammelt wurden, einen hohen Wert. Die Nutzung von LH₂ und flüssigem Sauerstoff (LOX) als binärer Treibstoff für die Raketenmotoren gab die ersten Impulse zum technischen Einsatz von LH₂. Dazu musste LH₂ sicher in großen Mengen produziert, transportiert, gespeichert und verwendet werden. Diese Erfahrungen sind jedoch nur teilweise auf neue Anwendungen in nicht-industrieller Umgebung übertragbar.

Es gibt technologische und sicherheitstechnische Vor- und Nachteile der Verwendung von Wasserstoff in gasförmiger oder flüssiger Form für verschiedene Anwendungen, die sich aus den jeweiligen, grundlegenden physikalischen Phänomenen ableiten lassen.

Sicherheitsrelevante Phänomene von komprimiertem, gasförmigen und flüssigen Wasserstoff

Viele sicherheitsrelevante Eigenschaften sind für komprimierten (cgH₂) und als auch verflüssigten Wasserstoff ähnlich.

Wasserstoff ist in hohem Maße diffusionsfähig und kann, z. B. über mangelhafte Dichtungen, austreten und sich mit Luft vermischen, wodurch leicht entzündliche Gemische in einem vergleichsweise breiten Brennbarkeitsbereich entstehen. Die brennbare Wolke, die sich nach Freisetzung oder Verschütten von LH₂ bildet, ist jedoch meistens gut über das Auskondensieren der Feuchte in der Umgebungsluft mit dem Auge erkennbar. Die Grenze der so sichtbaren weißen Wolke fällt dabei unter den üblichen Bedingungen mit der unteren Brennbarkeitsgrenze von 4 Volumenprozent Wasserstoff in Luft zusammen. Aufgrund der höheren Dichte (unter 22 Kelvin ist Wasserstoff schwerer als trockene umgebungswarme Luft) und der Kondensation von Wasserdampf erfährt der aus dem LH₂-Reservoir freigesetzte Wasserstoff viel geringere Auftriebskräfte. Er breitet sich zunächst entlang des Bodens aus. In vergleichsweise kurzer Zeit übernehmen jedoch aufgrund der weiteren Erwärmung die Auftriebskräfte die wesentliche Kontrolle und die sichtbare, brennbare Wolke steigt auf. Dabei wird das Wasserstoff-Luft-Gemisch weiter verdünnt bis es nicht mehr zündfähig und nicht mehr sichtbar wird. Dieser Mischungsprozess wird teilweise von molekularen Diffusionskräften, im Wesentlichen aber von Turbulenz in der Umgebungsluft getrieben

So spielen die leicht unterschiedlichen Transportkoeffizienten des kryogenen Wasserstoffs, im Vergleich zu umgebungswarmem Wasserstoff, nur eine untergeordnete Rolle.

Wasserstoff hat die niedrigste Mindestzündenergie (engl. minimum ignition energy, MIE), und es ist zu erwarten, dass praktisch jeder freigesetzte und mit Luft vermischte Wasserstoff leicht entzündet werden kann. In keinem der mehr als 500 Experimente, die von der NASA in den 80er Jahren und im Rahmen des EU Projekts PRESLHY 2017-2021 durchgeführt wurden, ist jedoch eine spontane Zündung beobachtet worden. Die Zündgrenzen selbst sowie die zur Zündung notwendige Temperatur von heißen Oberflächen hängen nur schwach von der eigentlichen Temperatur der vorgemischten Luft-Wasserstoff-Mischungen ab. Insgesamt, wie sich auch aus zugänglichen Datenbanken ableiten lässt, verringert die niedrige Temperatur von Gemischen mit kryogenem Wasserstoff die Zündneigung jedoch deutlich.

Wegen der fehlenden Kohlenstoffatome führt die Kinetik der Wasserstoff-Luft-Verbrennung zu einer relativ schnellen chemischen Reaktion und Flammenausbreitung. Aufgrund von Instabilitäten, die auf die geringe Dichte, das hohe Diffusionsvermögen und die niedrige Viskosität von Wasserstoff zurückzuführen sind, neigen Wasserstoff-Luft bzw. Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen stark zur Beschleunigung. Niedrigere Temperaturen verringern die laminare Brenngeschwindigkeit. Dies wird aber, wie im EU-Projekt PRESLHY beobachtet, durch die höheren Dichten kompensiert. Die Anlaufstrecke für den Übergang

zur Detonation ist für kryogenen Wasserstoff deutlich verkürzt. Insgesamt unterscheidet sich kryogener und umgebungswarmer Wasserstoff nicht wesentlich hinsichtlich der sicherheitskritischen Transienten der Verbrennung von vorgemischten Systemen.

Der Strahlungswärmestrom von Wasserstoffflammen ist aufgrund des Fehlens von Kohlenstoff viel geringer als bei Kohlenwasserstoffen. Einige Werkstoffe, insbesondere hochfeste Stähle, sind der Wasserstoffversprödung ausgesetzt. Beide Effekte sind für LH₂ reduziert.

Es ist wichtig zu verstehen, wie die beschriebenen Sicherheitseigenschaften von Wasserstoff durch die technische Realisierung der Speicherung beeinflusst werden, d. h. durch die Speicherung von Wasserstoff in komprimierter, gasförmiger oder verflüssigter Form.

Speicherung und unbeabsichtigte Freisetzung

Der komprimierte Wasserstoff in einem Druckbehälter mit einem Druck von bis zu 100 MPa enthält beträchtliche mechanische Energie, verglichen mit dem Druck von LH₂, der bei Drücken typischerweise unter 1 MPa in einem Kryostaten gespeichert wird. Im Nahfeld eines katastrophal versagenden Druckbehälters überwiegt die Druckwirkung der schlagartig entspannten Gase derjenigen, die durch das Verbrennen der freigesetzten Gase entstehen kann. Hochdruckfreisetzungen, die manchmal kleine Fragmente der Bruchfläche selbst mit sich führen, können auf andere Komponenten einwirken oder Personen verletzen.

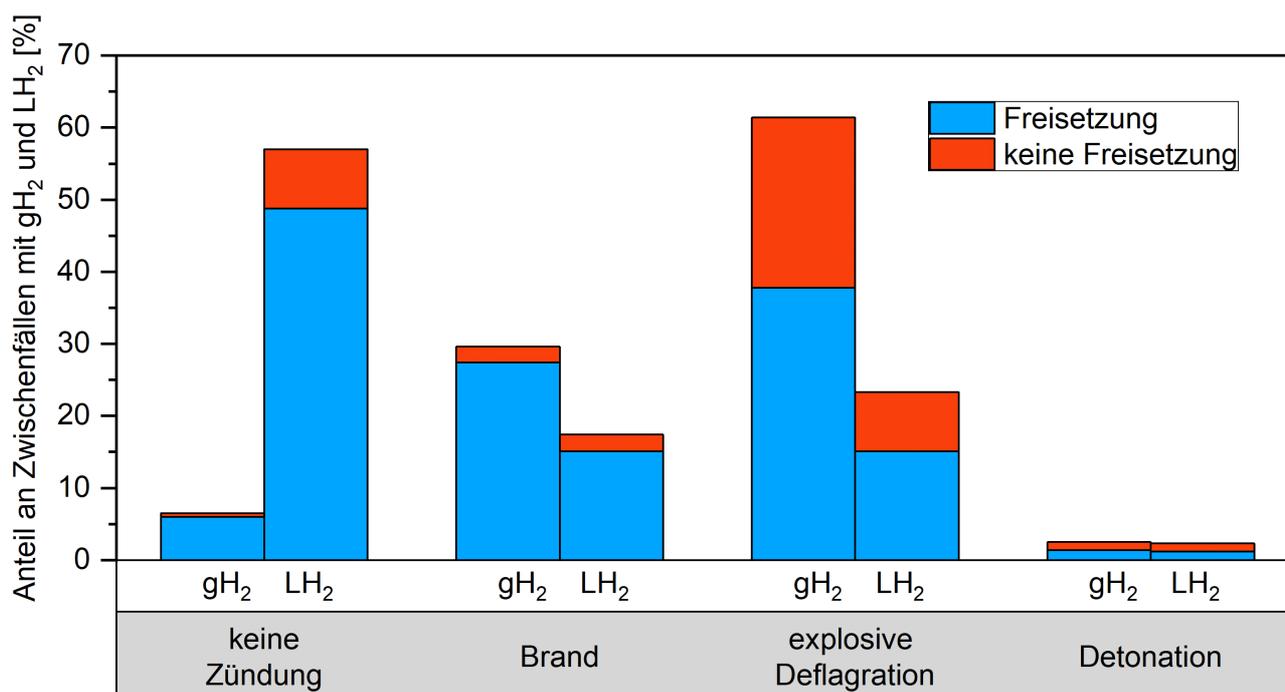


Abbildung 4.1: Anteil an Zwischenfällen mit gH₂ und LH₂. Eigene Darstellung basierend auf Daten aus ¹

Die Freisetzung von Gasen mit hohem Impuls führt zu einer starken Rückstoßkraft auf die Leitung beziehungsweise Behälter.

Diese hohen Impulslasten sind bei einem Versagen eines Kryostaten nicht zu erwarten. Insbesondere bei Brandlasten kann jedoch der überhitzte LH_2 beim Aufbrechen des Kryostaten spontan verdampfen und sich entzünden. Diese Überlagerung eines spontanen Phasenübergangs, einer Dampfexplosion, und einer chemischen Reaktion (engl. boiling liquid expanding vapour explosion, BLEVE) ist von Unfällen mit LPG bekannt und befürchtet. Es ist jedoch noch nicht klar, ob BLEVEs wirklich relevante Phänomene für LH_2 sind, da der Kryostat selbst einen relativ guten Schutz gegen die Überhitzung bietet. Ähnlich energiereich können jedoch schnelle Phasenänderungen (engl. RPTs, rapid phase transitions) sein, die zum Beispiel beim Verschütten von LH_2 auf Wasser im Projekt SH2IFT beobachtet wurden. Die generierten Explosionslasten sind erheblich.

Sowohl Druckgasbehälter als auch Kryostaten müssen gegen Überdruck gesichert werden. Im ersten Fall wird typisch ein oder mehrere thermische Druckentlastungseinrichtungen (engl. thermal pressure relief devices, TPRD) eingesetzt, bei Kryostaten werden ein Abblase- und Sicherheitsventil verwendet sowie eine Berstschutzmembran.

LH_2 wird in der Regel bei moderaten Drücken gelagert, die weit unter dem kritischen Druck von 1,3 MPa liegen. Die extrem niedrigen Temperaturen können jedoch ungeeignete Materialien verspröden und zu thermischen Spannungen führen. Wenn die kalten Oberflächen nicht sorgfältig abgeschirmt werden, kann es zur Kondensation von hochreaktivem Sauerstoff oder zu Kryoverbrennungen kommen, wenn Menschen mit diesen kalten Oberflächen oder versehentlich freigesetztem kryogenem Wasserstoff in Berührung kommen.

Die höhere Dichte des tiefkalten, flüssigen Wasserstoffs führt dazu, dass die sonst starken Auftriebskräfte, die auf den in die Atmosphäre freigesetzten warmen Wasserstoff wirken, im Anfangsstadium der Freisetzung wegfallen. Bis zu 22 Kelvin ist Wasserstoff schwerer als Luft bei Umgebungstemperatur. Die Vermischung mit Umgebungsluft führt schnell zu einer Erwärmung auf der einen Seite und zu einer Verdünnung auf der anderen Seite. Die entflammbare Gasmischung, die durch die Freisetzung von LH_2 in Luft entsteht, ist an der sichtbaren Wolke zu erkennen, die sich bildet, wenn der freigesetzte kryogene Wasserstoff die Feuchte in der Umgebungsluft kondensiert. Die entflammbare Hülle und die Grenze der sichtbaren Wolke stimmen recht gut überein.

LH_2 hat im Vergleich zu cgH_2 ein reduziertes Gefährdungspotenzial, insbesondere hinsichtlich Drucklasten.

Die Forschung im EU-Projekt PRESLEY hat gezeigt, dass der Konzentrationsabfall in impulsdominierten Wasserstoffstrahlen bei Tiefsttemperaturen dem Ähnlichkeitsgesetz folgt, das derzeit in der Wasserstoffsicherheitstechnik weit verbreitet ist.

Bei der Verbrennung von kryogenen Wasserstoff-Luft-Gemischen gibt es mindestens zwei konkurrierende Effekte. Im Vergleich zu warmem Wasserstoff kann die Dichte der kalten Wasserstoff-Luft-Gemische bis zu 4-mal höher sein. Das bedeutet, dass im gleichen Volumen fast 4 mal mehr chemische Energie zur Verfügung steht. Andererseits verlangsamt die niedrige Temperatur die Flammenausbreitung erheblich, was zu anderen Instabilitätsphänomenen in der Flammenfront führt. Dies führt zu etwas kritischeren Szenarien mit flüssigem Wasserstoff in geschlossenen und versperrten Räumen und zum Gegenteil für die Szenarien mit offenen Räumen. Dies spiegelt sich auch in den Statistiken wider (siehe Abbildung 4.1) und wurde in den im Rahmen des PRESLEY-Projekts durchgeführten Experimenten bestätigt.

Phänomene wie BLEVEs oder schnelle Phasenübergänge (RPT), die bei Flüssigerdgas (LNG) und Flüssiggas (LPG) beobachtet werden, sind bei LH_2 noch nicht ausreichend untersucht worden, da vergleichsweise große Mengen von LH_2 verwendet werden müssen, was relativ hohe Kosten für Experimente und Sicherheitsvorkehrungen mit sich bringt. Dies würde eine Investition von finanziellen und intellektuellen Ressourcen erfordern.

Bei großskaligen Verbrennungen wird kein oder nur ein geringer Unterschied in der Größe des Feuerballs nach dem Bruch des Wasserstofftanks erwartet. Die maximale Größe des Feuerballs skaliert mit der gespeicherten Masse in $1/3$ Potenz und dürfte weitestgehend unabhängig vom Speicherzustand sein.

Gefährdungsprofile von cgH_2 und LH_2 im Vergleich entlang der Ereigniskette eines Unfalls

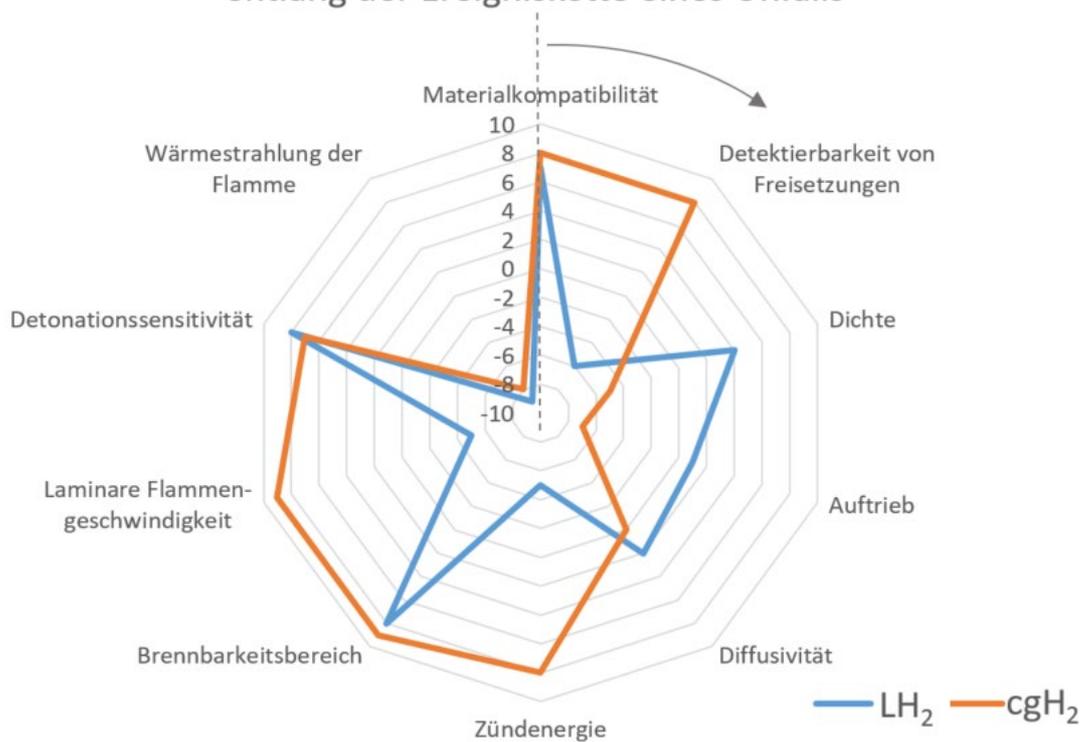


Abbildung 4.2: Vergleich der sicherheitskritischen Eigenschaften von flüssigem Wasserstoff und komprimiertem gasförmigem Wasserstoff entlang eines prototypischen Unfallablaufs. Eigene Darstellung basierend auf ²

Die Gefährdungsabstände für eine gezündete Freisetzung aus einem Druckspeicher oder aus einem Kryostat bestimmt werden, folgen der gleichen dimensionslosen Flammenlängenkorrelation, die bereits heute von Wasserstoff-Sicherheitsingenieuren verwendet wird.

Der direkte Vergleich von LH_2 mit komprimiertem gasförmigem Wasserstoff zeigt so also einige Nachteile, die sich insbesondere aus der stärkeren Ausbreitung des Wasserstoffs am Boden und der möglichen Bildung von mit Sauerstoff angereicherten Zonen ergeben. Diese Nachteile werden jedoch durch die Vorteile "kompensiert", die sich aus der geringeren Entzündungsneigung und der allgemein verlangsamten Reaktivität bei den niedrigen Temperaturen ergeben. Abbildung 4.2 fasst diese Erkenntnisse in einem Eigenschafts-/Gefahrenprofil zusammen.

Um Wasserstoff als Energieträger sicher einsetzen zu können, bedarf es eines tiefgreifenden Verständnisses der damit verbundenen sicherheitskritischen Phänomene, einer angemessenen Sicherheitsplanung, der Überwachung der Betriebsabläufe und des gesamten Sicherheitsmanagements sowie einer generell proaktiven neuen Sicherheitskultur bei der Nutzung von Wasserstoff im öffentlichen Bereich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Gefährdungspotenzial von LH_2 mit dem von komprimiertem, gasförmigem Wasserstoff vergleichbar sind, mit leichten Vorteilen für LH_2 . Mit dem Wissen um die unterschiedlichen Eigenschaften von gasförmigem und flüssigem Wasserstoff und den Grundlagen der Wasserstoffsicherheitstechnik ist es jedoch ein Leichtes, ein zuverlässiges Wasserstoffsicherheitssystem zu entwickeln, das ein ähnliches wenn nicht sogar besseres Maß an Sicherheit für Menschen und die gebaute Umwelt bietet.

Materialien und LH_2

Noch vor Beantwortung der Frage nach geeigneten Materialien für den LH_2 -Einsatz ist es wichtig, sowohl die Betriebsbedingungen, als auch mögliche Extremfälle für den Einsatz in LH_2 -Umgebung zu definieren: Die betreffenden Komponenten müssen komplexe Belastungsfälle in einem großen Temperaturbereich zwischen Umgebungstemperatur und tiefkalten Temperaturen von 20 Kelvin und einem Druckbereich, beispielsweise von 0,1 bis 1,3 MPa standhalten. Des Weiteren soll möglichst keine negative Beeinflussung durch LH_2 stattfinden. Aus diesen Betriebsbedingungen leiten sich schließlich Anforderungen an die verschiedenen Materialien, aus denen die Komponenten gefertigt werden ab, um deren sicheren und langlebigen Einsatz zu gewährleisten.

Negative Beeinflussung des Materials durch LH₂ möglichst vermeiden.

Um zu prüfen inwieweit Materialien in einem LH₂-System eingesetzt werden können, müssen folgende Faktoren in Betracht gezogen werden:

- I. Kompatibilität mit Wasserstoff (bzgl. Wasserstoffversprödung, Hydrierung, Blasenbildung, Porosität, Permeation und Diffusivität);
- II. Verträglichkeit mit den Betriebsbedingungen (Einflüsse von Temperatur und Druck z.B. auf Duktilität, Expansion/Kontraktion, Eigenschaftsänderungen);
- III. Versagensverhalten (spröder, duktiler);
- IV. Verträglichkeit mit angrenzenden Materialien (Anpassungseigenschaften bei Temperatur- und Druckänderungen, Auswirkungen auf Form und Abmessungen);
- V. Kompatibilität mit der Umgebung (z.B. eine korrosive Umgebung);
- VI. Herstellungs- und Bearbeitungsmöglichkeiten (Gießen, Walzen, Biegen, Schweißen, additive Fertigung);
- VII. Wirtschaftlichkeit und Verfügbarkeit.³

Die Auswahl eines Materials für den Einsatz basiert in der Regel auf dessen mechanischen und physikalischen Eigenschaften. Zu den mechanischen Eigenschaften zählen z.B. E-Modul, Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit, Duktilität und Kerbempfindlichkeit. Idealerweise sollen sich diese Eigenschaften über den gesamten Temperaturbereich in einem tolerablen Bereich entsprechend den Anforderungen bewegen.

Im Hochtemperaturbereich sollten die Materialien im Notfall z.B. einem Wasserstoffbrand standhalten. Für die Tieftemperaturanwendung bei 20 Kelvin muss darauf geachtet werden, dass eine ausreichende Duktilität vorhanden ist. Eine Betrachtung der physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise die unterschiedliche thermische Kontraktion oder Leitfähigkeit von Materialien ist notwendig, um diese gegebenenfalls ausgleichen zu können.^{1,4}

Metalllegierungen werden häufig als Strukturmaterialien im Tieftemperaturbereich eingesetzt. Dabei wird ein stabiles Gefüge vorausgesetzt und Gefüge-, Phasen- oder Kristallstrukturänderung aufgrund der Belastungsdauer oder der Temperaturzyklen sind zu vermeiden. Die Kristallstruktur beispielsweise steuert weitgehend das Tieftemperaturverhalten metallischer Werkstoffe. So weisen Legierungen mit einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur hohe Festigkeiten bei einer geringen Abnahme ihrer Duktilität bei kryogenen Temperaturen auf.

Neben metallischen Legierungen kommen vermehrt faserverstärkte Verbundmaterialien und laminierte Strukturen zum Einsatz, welche ein zufriedenstellendes Verhalten im kryogenen Betrieb zeigen.^{1,2}

Materialien und deren Eigenschaften müssen somit sorgfältig bewertet werden, um die Beeinflussung durch eine Wasserstoffumgebung zu kennen und um zu verifizieren, ob die Anforderungen erfüllt werden können oder ob es Grenzen für deren Betrieb gibt. Dabei bietet es sich an, sich in Bereichen verwandter LH₂-Technologien und Kryo-Technologien, wie z.B. der Medizin oder der Raumfahrttechnologie nach Materialien umzusehen, welche bereits seit Jahrzehnten erfolgreich eingesetzt und aufgrund dessen entsprechend ausgereift sind. Sind Daten jedoch lückenhaft oder nicht vorhanden, empfiehlt es sich, die vorhandene Expertise von Kryo-Laboratorien zu nutzen [z.B. CryoMaK⁵] und Experimente durchzuführen, welche die entsprechenden Betriebsszenarien nachbilden. Die Weiterentwicklung und Optimierung der LH₂-Technologien z.B. durch den Einsatz von noch hochfesteren oder leichteren Materialien, ist Gegenstand der Forschung, weswegen die Expertise ebenfalls genutzt werden soll um neue Materialien auf ihre LH₂-Eignung hin zu untersuchen und zu bewerten.

Literaturangaben

- (1) Kreiser, André Manfred (1994): Analyse von Störfällen mit Wasserstoff in bisherigen Anwendungsbereichen mit besonderer Berücksichtigung von LH2. Stuttgart: IKE ([Bericht]). PPN=1115813846
- (2) T. Jordan und J. L. Saw: PRESLEY Whitepaper (Pre-normative REsearch for Safe use of Liquid Hydrogen (PRESLEY)) , online:
https://hysafe.info/wp-content/uploads/sites/3/2021/06/PRESLEY_D6_4_WhitePaper_202101505_V2p1.pdf zuletzt geprüft am 12.12.2022
- (3) Sandia Report 2013
- (4) ISO/ODTR15916
- (5) <https://www.itep.kit.edu/148.php>

5

Verflüssigung und Speicherung

Wasserstoffverflüssigung

Energetischer Mindestaufwand und Einflussgrößen

Die theoretischen Zusammenhänge werden am besten mit nachfolgender Grafik verdeutlicht (Abbildung 5.1). Aufgetragen ist hier die Exergie gegen die Temperatur. Die Exergie steht für das Energieniveau des Wasserstoffs in dem jeweiligen thermodynamischen Zustand.

Der Exergieaufwand bzw. Mindestenergieaufwand berechnet sich nach der Formel:

$$E_{min} = m \cdot [h_o - h_u - T_u(s_o - s_u)] = m \cdot (e_o - e_u)$$

| | | |
|-----|--------------|---|
| mit | E_{min} : | minimaler (reversibler) Energieaufwand für Zustandsänderung |
| | m : | Wasserstoffmasse |
| | h_o, h_u : | spez. Enthalpie des Wasserstoffs bei jeweiliger End- bzw. Starttemperatur |
| | T_u : | Umgebungs- bzw. Starttemperatur |
| | s_o, s_u : | spez. Entropie des Wasserstoffs bei jeweiliger End- bzw. Starttemperatur |
| | e_o, e_u : | spez. Exergiewert des Wasserstoffs bei jeweiliger End- bzw. Starttemperatur |

Die Ableitung nach der Zeit ergibt dann entsprechend den Mindestleistungsaufwand P_{min} für die Verflüssigung versus H_2 -Massenstrom \dot{m} :

$$P_{min} = \dot{m} \cdot [h_o - h_u - T_u(s_o - s_u)] = \dot{m} \cdot (e_o - e_u)$$

Die benötigten Enthalpie- und Entropiewerte entnimmt man aus entsprechenden Stoffwerte-Tabellen, bzw. inzwischen routinemäßig aus Stoffdatenprogrammen (am bekanntesten und bewährtesten hierbei REFPROP, herausgegeben von NIST – National Institute of Standards and Technologie, USA). Diese Werte entsprechen dem heutigen Genauigkeitsstandard, mit Abweichungen im hier relevanten Abschnitt max. im Promille-Bereich. Der Nullpunkt der Exergieskala ist hier (willkürlich) auf Umgebungsbedingungen (300 K, 1 bar_{abs.}) gesetzt.

Einfluss von Druck und Starttemperatur

Aufgetragen in Abbildung 5.1 sind die Exergiewerte entlang einzelner Isobaren (1 ... 1000 bar_{abs.}). Eingezeichnet ist ferner der Zweiphasenbereich. Wird beispielsweise Wasserstoff ab Startpunkt 1 bar_{abs.}/300 K isobar abgekühlt, so beginnt bei 20 K / e = 8 MJ/kg die Verflüssigung, es kondensiert der erste Tropfen Flüssigphase. Zielpunkt ist normalerweise die vollständige Verflüssigung, genauer das Vorliegen von fast ausschließlich Parawasserstoff in flüssiger Phase bei ca. 1,05 ... 1,2 bar_{abs.}.

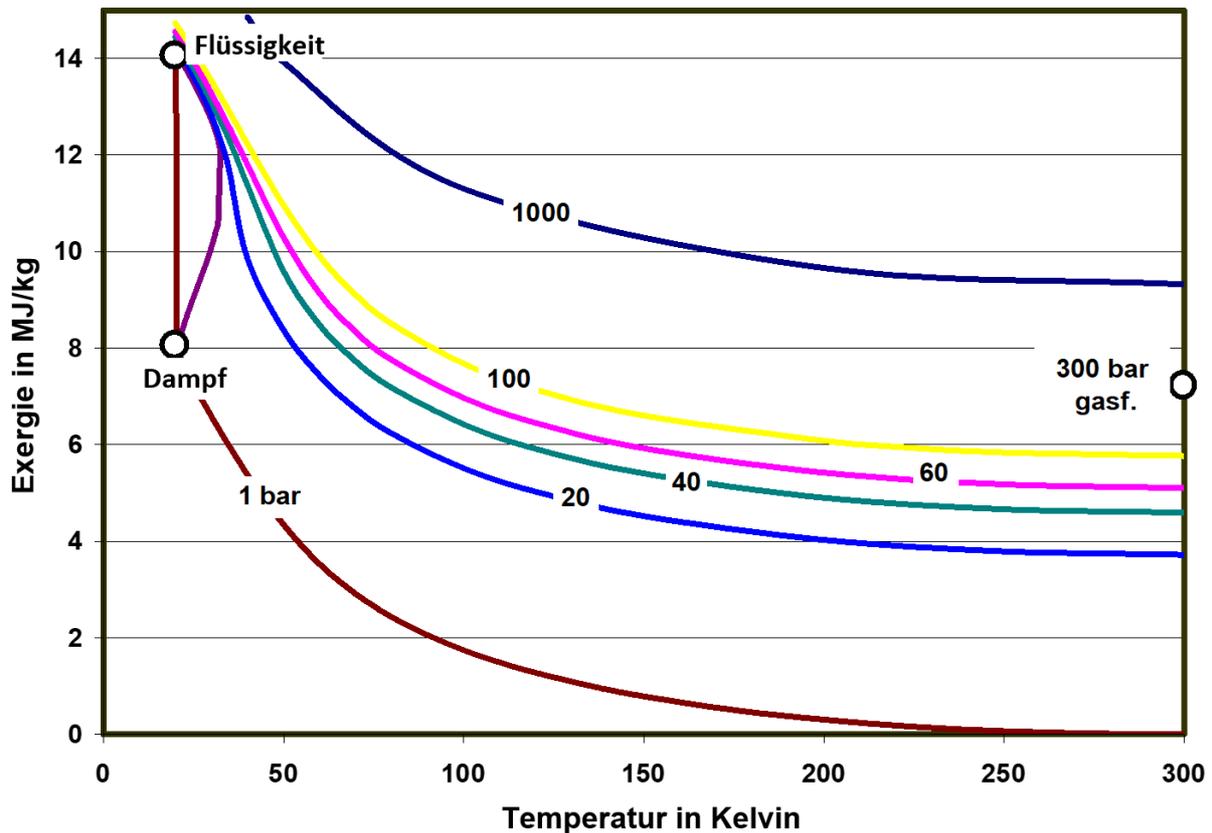


Abbildung 5.1: Mindestenergie zur Verflüssigung von Wasserstoff, inkl. o-p-Umwandlung (Erstellung: TU Dresden, H. Quack). Der Energie- (Exergie-)Zustand des Fluids ist festgelegt durch Druck, Temperatur und Aggregatzustand. Energieunterschiede zwischen unterschiedlichen Zustandsparametern können unmittelbar auf der Hochachse abgelesen werden.

Der hierfür nötige Mindestenergie-Aufwand beträgt 14,2 MJ/kg. Umgerechnet sind das 0,279 kWh/l_{H₂} bzw. 11,8 % des Heizwerts der betreffenden Wasserstoffmenge.

Mittels der graphischen Auftragung werden unmittelbar folgende Punkte deutlich:

- Eine Variation der Starttemperatur hat so gut wie keinen Einfluss. Der Grund hierfür liegt letztendlich im Carnot-Faktor: Erst bei sehr tiefen Temperaturen wird der Kühlaufwand sehr groß und energetisch „teuer“. Es spielt also so kaum eine Rolle, ob der Feedgasstrom z. B. mit 15 °C, mit 20 °C oder vorgekühlt auf z.B. 5 °C zugeführt wird. Selbst ein Vorkühlen auf 77 K mittels LN₂ bringt zwar bestimmte prozesstechnische Vorteile, aber nur einen begrenzten Effekt hinsichtlich des theoretischen Mindestenergieaufwands.
- Ein Verzicht auf die o-p-Umwandlung brächte eine spürbare Vereinfachung. Das liegt daran, dass der nötige Mehraufwand entsprechend der exothermen Reaktion insbesondere bei tiefen Temperaturen anfällt. Allerdings ist das Produkt n-LH₂ schlecht zu verwenden und kaum verkäuflich.

- Eine in der Tat deutliche Energieeinsparung ergibt sich, wenn mit einem höheren Eingangsdruck gestartet werden kann:

< 25 % bei Eingangsdruck 20 bar_{abs.} statt 1 bar_{abs.}
ca. 33 % bei Eingangsdruck 40 bar_{abs.} statt 1 bar_{abs.}

Weitere Vorteile sind kompaktere, kleinere Wärmeübertragerblöcke entsprechend der höheren Gasdichte, und damit kleinere und preisgünstigere Verflüssiger-Coldboxen. Allerdings müssen auch alle betroffenen Komponenten entsprechend druckfest ausgeführt sein, und ein ggf. vorgelagerter Verdichtungsaufwand in die Gesamtbetrachtung mit einbezogen werden.

Standard ist daher zumeist ein erhöhter Eingangsdruck (z. B. 24 bar H₂-Feedgasdruck).

Ortho-para-Verhältnis

Bei der Verflüssigung sind die beiden Kernspin-Allotrope des Wasserstoffs, ortho- bzw. para-Konfiguration, zu beachten. Bei tiefer werdenden Temperaturen, also u. a. bei Abkühlung und Verflüssigung, verschiebt sich das Gleichgewicht zunehmend in Richtung Parawasserstoff, siehe Abbildung 5.2. Die o-p-Umwandlung ist, insbesondere bei tiefen Temperaturen, ein stark exothermer Vorgang.

Die ortho-para- (o-p-)Umwandlung ist in den oben gezeigten theoretischen Werten mit enthalten, d. h., die Exergie-Werte beziehen sich durchweg auf e-H₂, also auf Wasserstoff im jeweiligen temperaturabhängigen o-p-Gleichgewicht. Dies bedeutet:

- Start mit Normalwasserstoff (n-H₂), bestehend aus 75 % o-H₂ und 25 % p-H₂. Das ist die Verteilung wie vorliegend bei Umgebungstemperatur und darüber, sowie nach allen hier relevanten Erzeugungsmethoden;
- Abkühlung und Verflüssigung geschehen idealerweise exakt entlang der o-p-Gleichgewichtslinie, d.h. auf jedem Temperaturniveau liegt gleichzeitig das zugehörige o-p-Gleichgewichtsverhältnis vor;
- bei 20 K liegt Wasserstoff schließlich flüssig mit einem p-Anteil von 99,8 % vor.

Bei realen Verflüssigern wird hierzu mit Katalysatormaterial gearbeitet. Heutiger Industriestandard ist Eisenoxid (Fe₂O₃), vorliegend bzw. konfektioniert als hochporöses Granulat. Möglichkeit a) ist es, dieses zwischen den einzelnen Wärmeübertragern in separaten Behältern zu platzieren. Diese Variante findet sich bei Verflüssigern älterer Bauart, sowie auch bei heutigen Verflüssigern mit besonders großer Kapazität. Ein Nachteil besteht darin, dass dann die Neueinstellung des o-p-Verhältnisses nur in Sprüngen geschieht, mit jeweiliger Neuerwärmung des Wasserstoffs um 5...10 K aufgrund der exothermen Reaktion.

Möglichkeit b) ist es, dieses Katalysatorgranulat direkt in den jeweiligen Strömungskanal der Wärmeübertragerblöcke einzufüllen. Dimensionierung, effektive Verweilzeit und Druckverluste müssen hier genau kalkuliert sein. Die Abkühlung des Wasserstoff-Massenstroms erfolgt dann kontinuierlich und immer nahe der e-Linie (beispielsweise angenähert auf äquivalent 2 K, um benötigte Katalysatormengen sowie Druckverluste in Grenzen zu halten). Diese der Temperatur kontinuierlich folgende Umwandlung ist thermodynamisch günstiger, da die exotherm freiwerdende Wärme damit immer auf dem entsprechenden Temperaturniveau an die Kältemaschine abgegeben und daher im Schnitt mit einem günstigeren Carnot-Faktor „abgearbeitet“ werden kann.

Auch entfallen Verluste aufgrund der genannten Temperatursprünge und -mischungen. Heutige Verflüssiger sind auch aus diesem Grunde effizienter. Nachteilig hierbei ist, dass die bereits das Coldbox-Volumen bestimmenden, großen Wärmeübertragerblöcke nochmals an erforderlicher Baugröße zunehmen, da die Granulat-gefüllten Fluidkanäle für tolerable Strömungsgeschwindigkeiten entsprechend größer zu dimensionieren sind.

Gemäß gängiger Industrienorm muss das Produkt LH₂ einen Para-Gehalt von mind. 98 % bei der Abgabe aufweisen.

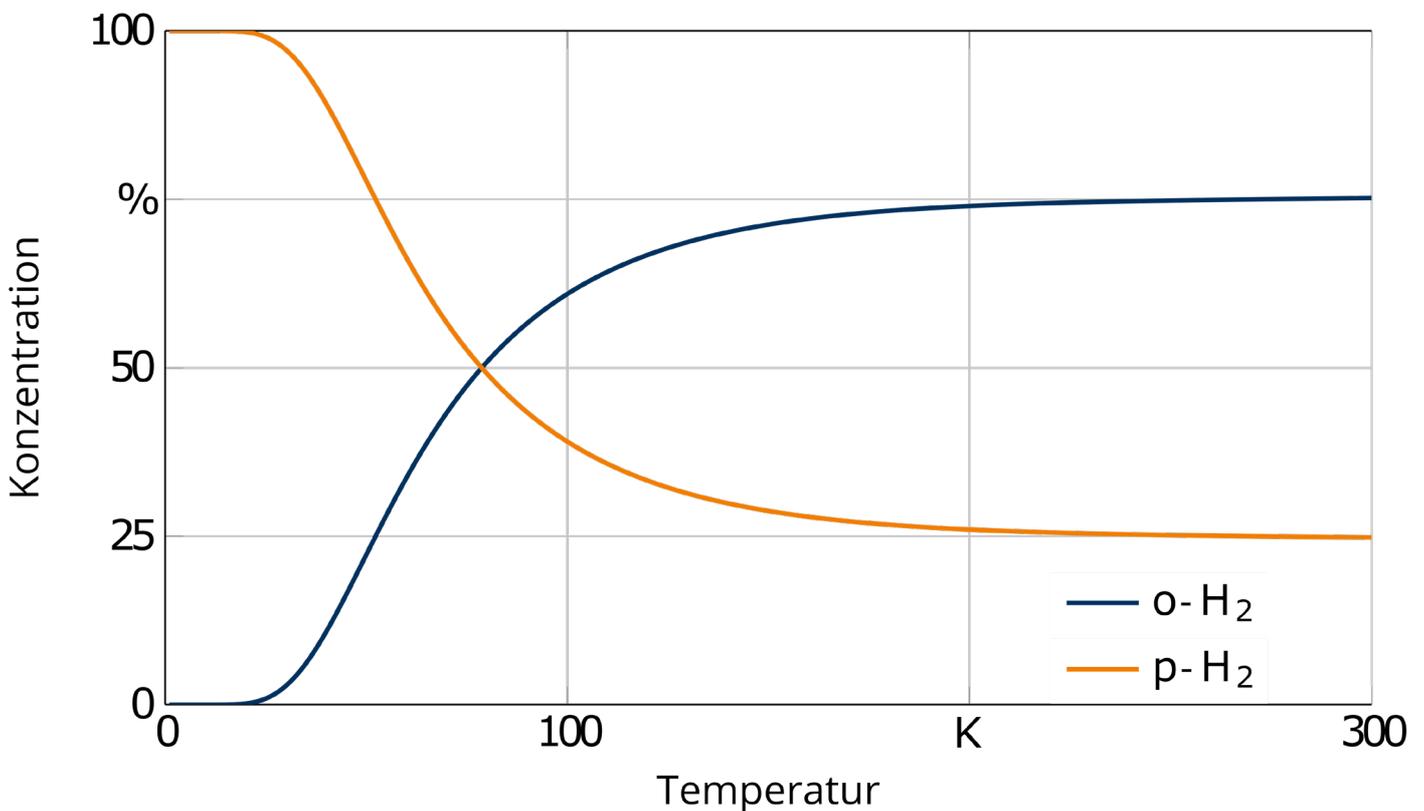


Abbildung 5.2: Gleichgewichtskonzentration der H₂-Allotrope.

Ausführungsbeispiele für Wasserstoff-Verflüssiger

Derzeitige Verflüssiger weltweit

In der folgenden Tabelle 5.1 sind bekannte Anlagen zusammengestellt. Die Angaben stammen aus verschiedenen Quellen^{1,2,3} und sind zum Teil leicht widersprüchlich. Unterschiedliche Kapazitätsangaben sind in Klammern zusätzlich vermerkt. US-Angaben dürften sich überdies oftmals nicht auf „metric“, sondern auf „short tons“ beziehen (1 short ton = 2000 pound ≈ 907.2 kg) – also einen um 10,25 % höheren tpd-Wert vorspiegeln; da im Allgemeinen nicht spezifiziert, ist man hier auf Quervergleiche angewiesen.

Die Liste ist nicht ganz vollständig. Hinzu kommen einige kleinere Anlagen, z.B.

- BLC, China, Bj. 2007 und 2012, jeweils 1 tpd
- Hainan, China, Bj. 2011 (2,55 tpd),
- Xichang, China, Bj. 2011 (1 tpd).

Hinzu kommen noch eine Reihe kleiner Labor- und Testanlagen mit Verflüssigerleistungen von 14 ... 40 l_{LH₂}/h ≈ 1 ... 3 kg_{H₂}/h.

Neben den mit * gekennzeichneten Anlagen dürften auch einige der anderen aufgeführten Altanlagen zwischenzeitlich nicht mehr in Betrieb sein.

Tabelle 5.1: Wasserstoffverflüssigungsanlagen weltweit (tpd: tonnes bzw. tons per day).

| Standort | Anlagenhersteller | Kapazität | Baujahr |
|--|--|------------------------|-------------|
| Painsville, OH / USA | Air Products | 3 tpd | 1957 * |
| West Palm Beach, FL / USA | Air Products | 3,2 tpd | 1957 * |
| | Air Products | 27 tpd | 1959 * |
| Long Beach, CA / USA | Air Products | 30 tpd | 1958 |
| Mississippi (Test Fac.) | Air Products | > 36 tpd | 1960 * |
| Ontario, CA / USA | Linde | 20 tpd | 1962 * |
| Sacramento, CA / USA | Air Products | (54) 60 tpd | 1966 * |
| | | 6 tpd | 1986 |
| New Orleans, LA / USA | Air Products | 34 tpd | 1977 (1963) |
| | Air Products | 34 tpd | 1978 |
| Niagara Falls, NY / USA | Linde | 30 tpd | 1981 |
| Pace, FL / USA | Air Products | 30 tpd | 1994 * |
| McIntosh, AL / USA | Linde | 30 tpd | 1995 |
| East Chicago, IN / USA | Linde | 30 tpd | 1997 |
| Sarnia, Ontario / Canada | Air Products | 30 tpd | 1982 |
| Montreal, Canada | Air Liquide Canada Inc. | 10 tpd | 1986 |
| Bécancour, Quebec /Canada | Air Liquide | 12 tpd | 1988 |
| Magog, Quebec /Canada | | 15 tpd | 1989 |
| Kourou, Franz. Guayana | Air Liquide | 5 tpd | 1990 |
| Lille (Wazier), Frankreich | Air Liquide | 10,5 tpd | 1985 |
| Rozenburg, Niederlande | Air Products | 5 tpd | 1986 |
| La Porte, USA | Linde | 35 tpd | 2020 |
| Leuna (nähe Leipzig) | Linde | 5 tpd | 2008 |
| | Linde | 5 tpd | 2021 |
| Dresden | TU Dresden | 10 l/h | 2004 |
| Baikonur, Kazachstan Plesetsk, Russia | Cryogenmash | 4 – 17 tpd | ~1960 |
| Amagashi, Japan | Iwatani | 1,2 tpd | 1978 * |
| Tashiro, Japan | Mitsubishi Heavy Industr. | 0,6 tpd | 1984 * |
| Ooita, Japan | Pacific Hydrogen Co, Jpn. | 1,4 tpd | 1986 |
| Tane-Ga-Shima, Japan | Jpn Liquid Hydrogen | 1,4 tpd | 1986 |
| Minamitane, Japan | Jpn Liquid Hydrogen | 2,2 tpd | 1987 |
| Kimitsu, Japan | Nippon Steel Corp. (Air Products?) | 0,2 (0,3?) tpd | 2004 |
| Sakai, Japan | Iwatani Gas | 1,1 tpd | 2006 |
| Osaka, Japan | Iwatani (Hydro Edge) | 11,3 tpd | 2006 |
| Chiba (Tokio), Japan | Iwatani (built by Linde) | 10 (5?) tpd | 2008 |
| Yamaguchi (Shunan), West-Japan | Iwatani (built by Linde) | 5 tpd | 2008 |
| KHI Akashi, Japan | Eigenentwicklung Kawasaki Heavy Industr. | (5 tpd Prototypanlage) | 2015 |
| Indien | Asiatic Oxygen | 1,2 tpd | k.A. |
| Mahendragiri, Indien | ISRO | 0,3 tpd | 1992 |
| Beijing, China | CALT | 0,6 tpd | 1995 |

* nicht mehr in Betrieb

Substantielle Erweiterung der weltweiten Verflüssigerkapazitäten bis 2025 projiziert.

Derzeit stattfindend ist ein rasanter Ausbau dieser Verflüssigerkapazität. Im Bau sind bereits vier bzw. fünf weitere industrielle Großverflüssiger in den USA (10 - 32 tpd). Bereits in Betrieb ist ein kleinerer Verflüssiger (0,25 tpd) in Port of Hastings, Australien. Für 2022 ist die Inbetriebnahme eine 30 tpd-Verflüssigers in Südost-China angekündigt, für 2023 ein 5 tpd-Verflüssiger in Südkorea (Doosan). Weitere Verflüssiger mit jeweils 30 tpd sollen 2023 in Südkorea entstehen.

Gemäß bereits vertraglich feststehenden Anlagenbeauftragungen werden in den USA insgesamt eine Verflüssigerkapazität von mind. 135 tpd, in Fernost eine Verflüssigerkapazität von 120 tpd allein in den Jahren 2022 – 2025 hinzukommen. Das entspricht einer Steigerung von 46 % in Nordamerika bzw. von 360 % in Fernost.⁴

Kleinanlagen

In diese Klasse fallen Verflüssiger einer Leistungsklasse von typ. $600 I_{LH_2}/h = 1$ tpd bis maximal ca. $2000 I_{LH_2}/h$ (3,4 tpd). Anwendungsgebiete bzw. Betreiber sind Demonstrationsanlagen, Forschungszentren oder industrielle Nutzer, wenn

- nur überschaubare Mengen an LH_2 benötigt werden,
- die Verflüssiger ggf. nur phasenweise betrieben werden, und
- wenn niedrige Investitionskosten wichtiger sind als eine hohe Effizienz.

Gearbeitet wird hier typischerweise mit einem Kältekreislauf mit Helium als Kältemittel sowie mit ölgeschmierten Schraubenkompressoren als Kreislauf-(Antriebs-)kompressor.

Dies erlaubt den Einsatz vergleichsweise unkomplizierter und gut erprobter Technologie bei gleichzeitig verringerten Sicherheitsanforderungen. Gearbeitet wird mit einem H_2 -Einlassdruck (Feeddruck) von 10 ... 25 bar. Der spezifische Energiebedarf solcher Kleinverflüssiger ist vergleichsweise hoch:

- spez. Energiebedarf (exkl. LN_2 , exkl. Kompression Feed):

$$8,05 \dots 9,5 \text{ kWh/kg}_{LH_2} = 29 \dots 34 \text{ MJ/kg}$$

- spez. Energiebedarf (inkl. LN_2 , inkl. Kompression Feed):

$$12,3 \dots 13,4 \text{ kWh/kg}_{LH_2} = 44 \dots 48 \text{ MJ/kg}$$

- Gesamtcharakteristik:

geringer Investitionsaufwand; hoher Betriebsaufwand

Bei solchen H_2 -Kleinanlagen handelt es sich im Grunde um modifizierte Helium-Kälteanlagen: Kältekreislauf inkl. Kreislaufkompressor, Mitteldruckspeicher, Expansionsturbinen und Braytonkreislauf innerhalb der Coldbox arbeiten ausschließlich mit Helium als Kältemittel. Es ist lediglich ein weiterer Kanal innerhalb der verwendeten Gegenstrom-Wärmeübertrager vorhanden, in welchem der H_2 -Feedgasstrom abgekühlt und schließlich kondensiert wird – eine für Kleinanlagen durchaus sinnvolle Konzeption, mindert es doch die Sicherheitsanforderungen entscheidend. Kreislaufkompressor, Kälteanlagenkomponenten und Verrohrung sind ausschließlich mit inertem Heliumgas beaufschlagt und unterliegen damit keinerlei Sicherheitsanforderungen oder Restriktionen für brennbare Gase. Es können handelsübliche Heliumkomponenten verwendet werden, der Kompressorraum und betroffene Gebäudeabschnitte unterliegen keinen ATEX-Regeln o.ä. Die wasserstoffführenden Teile sind auf ein Mindestmaß beschränkt. Dies vereinfacht Konzeption, Anforderungen, Inbetriebnahme sowie auch die spätere Wartung entscheidend; Anlage und Gebäude lassen sich mit erheblich geringerem Kostenaufwand realisieren. Abbildung 5.4 zeigt einen derartigen Verflüssiger.

Generell wird bei H_2 -Kleinverflüssigern mit LN_2 -Vorkühlung gearbeitet. LN_2 -Tank, Transferleitung und Abführung von gasförmigem N_2 sind daher ebenfalls vorzuhalten (was z.B. für derzeit diskutierte maritime Anwendungen – hier für eine angestrebte Rückverflüssigung von H_2 -Abdampfverlusten auf Tankschiffen – eine große zusätzliche Verkomplizierung bedeutet). Es ist mit einem LN_2 -Bedarf von typischerweise ca. $0,4 I_{LN_2}/I_{LH_2}$ zu kalkulieren.

Neben dem „Geradeausbetrieb“ ist die LN_2 -Vorkühlung insbesondere auch beim Kaltfahren der Anlage von Bedeutung.



Abbildung 5.3: HYLIAL-Verflüssiger-Coldbox
(Quelle: Fa. Air Liquide ⁵).

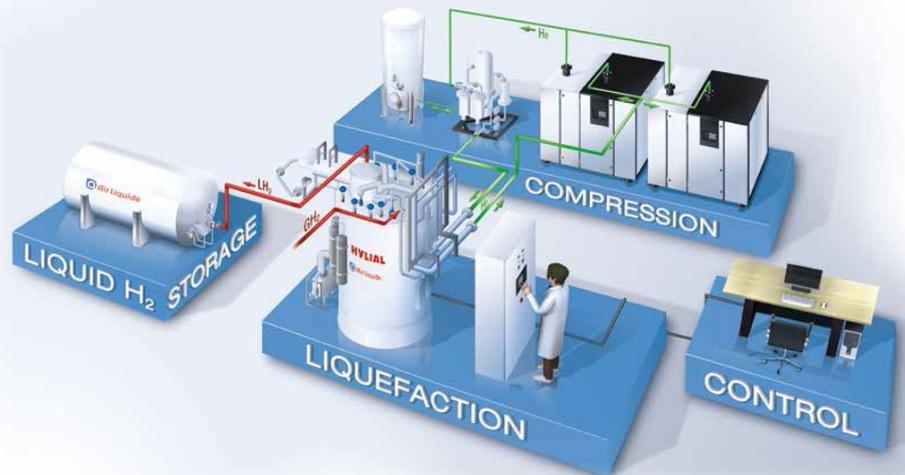


Abbildung 5.4: Konzeption H₂-Verflüssigeraufbau Baureihe HYLIAL (Quelle: Fa. Air Liquide ⁵).

Hier steht quasi ab dem ersten Moment die volle Kälteleistung zur Verfügung, während der Brayton-Kreislauf noch fernab jeweiliger Nominal-Betriebspunkte und daher sehr ineffektiv arbeitet. Durch die vorhandene LN₂-Vorkühlung verkürzt sich die Einkühlzeit um Faktoren. Dies gilt für H₂-Anlagen aller Größenordnungen. Der Grund liegt insbesondere in der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität (Debye-Temperatur): Mehr als 95 % der zu entziehenden Wärmemenge sind im Bereich zwischen 300 K – 80 K abzuarbeiten.

In Abbildung 5.3 ist ein von der Fa. Air Liquide unter der Baureihenbezeichnung HYLIAL angebotener Verflüssiger dieser Größe dargestellt. Abbildung 5.4 zeigt schematisch ein diesbezügliches Gesamtarrangement (ein benötigter LN₂-Standtank ist nicht mit dargestellt).

Gemäß bekannter Zahlen ergibt sich für einen HYLIAL 1500 – Verflüssiger (Kapazität 1500 I_{LH₂}/h = 2,55 tpd) ein spezifischer Energiebedarf von 16,7 kWh/kg_{LH₂}. Diese Zahl setzt sich zusammen aus der elektrischen Antriebsleistung, plus dem typischen energetischen Aufwands-Äquivalent der LN₂-Vorkühlung. Dies entspricht 60,1 MJ/kg und damit reichlich der Hälfte des entsprechenden Heizwerts des Wasserstoffs (H_u = 119,95 MJ/kg). Großverflüssiger kommen mit weniger als der Hälfte dieses mengenspezifischen Energiebedarfs aus.

Die Zahlen beziehen sich jeweils nur auf den stationären Verflüssigungsbetrieb am Auslegungspunkt, also exkl. Kaltfahrzeiten, transienten Zuständen o.ä.

Industrieverflüssiger: Beispiel Anlage Leuna

Es werden hierbei Anlagen der Kapazität 5 - 35 tpd verstanden, wie sie gemäß Tabelle 5.1 üblicherweise von der Industrie betrieben werden. Als Beispiel soll hier die Linde-Anlage in Leuna dienen.

Aufbau und Fließbild sind in Abbildung 5.5 gezeigt.

Basisdaten:

- zweistufige Verdichtung (trockenlaufende Kolbenverdichter, isothermer Wirkungsgrad 65...70 %; Vorverdichter regelbar)
- 3 Expansionsturbinen (ölgelagert), isentroper Wirkungsgrad > 85 %; erste Expansionsstufe dabei alternativ umschaltbar auf dynamisch gasgelagerte Turbine.
- kalter Ejektor zur Rücknahme von Flashgas aus den Speicher-Dewartanks.
- Feed-Eingangsdruck: 24 bar; LH₂-Abgabedruck: 1,3 bar.
- LH₂-Speichertanks liegend, (2 x 250 m³ Innenvolumen).

Angegeben wird ein spez. Energiebedarf bei diesem Verflüssiger (inkl. einer „LN₂-penalty“ von 0,4 kWh/I_{LH₂}) von 9,5 kWh/kg_{LH₂} = 34,2 MJ/kg. Dies entspricht 28,5 % von H_u bzw. fast dem Dreifachen des o.g. theoretischen Minimalwerts.

Der spezifische Energiebedarf konnte hier auf 10 kWh/kg_{LH₂} = 36 MJ/kg ≈ 0,30 H_u verbessert werden.

Die Kaltfahrzeit für eine Anlage dieser Art liegt bei typisch ca. 3 - 5 Tagen (bei betriebsbereit konditionierter und gespülter Anlage, sowie bei bereits bzw. noch LH₂-kaltem Speichertank).

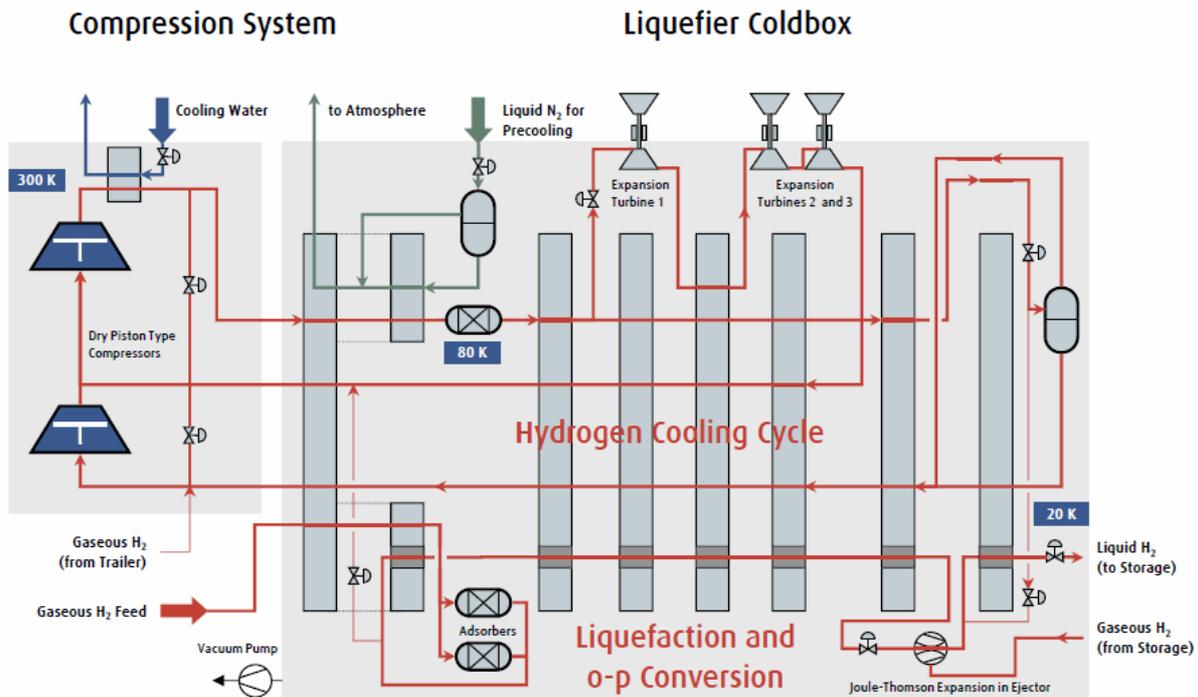


Abbildung 5.5: Fließbild H_2 -Verflüssiger Leuna in vereinfachter Form. Quelle: Fa. Linde⁶

Ein reguläres, kontrolliertes Herunterfahren der Anlage benötigt ca. ½ Tag. Hieraus folgt, dass Verflüssiger dieser Art nach Möglichkeit nur im Dauerbetrieb, idealerweise am Bestpunkt, gefahren werden. Ein peak shaving, ein kurzzeitiges Anfahren beispielsweise in Perioden von Stromüberschuss und vorübergehender Wasserstoff-Bereitstellung ist sehr unwirtschaftlich (zumal bereits während des Kaltfahrens fast die volle Antriebs- und Vorkühlleistung abgerufen wird).

Konzipierte Großanlagen zur Wasserstoffverflüssigung (50 ... 200 tpd)

Angedacht sind Konzepte für künftige Großanlagen im Bereich 50 ... 200 tpd. Hier läge dann das Hauptaugenmerk auf den Betriebskosten, d. h. auf der Realisierung hoch-effizienter Kreisläufe und Komponenten. Es wurden sorgfältige Studien erstellt hinsichtlich neuartiger Anlagenkonzepte sowie, welche Wirkungsgrade hier zu erwarten sind.⁷

Realisierbar erscheint ein spez. Energiebedarf von 6,4 kWh/kg (bzw. 6,76 kWh/kg inkl. Neben-aggregate), entsprechend 19 - 20 % von H_{U_2} . Ermittelt wurden Verflüssigungskosten von (nur) 1,72 €/kg $_{LH_2}$ (Stand 2013, bezogen auf eine 50 tpd-Anlage; enthalten hierin Annuität/Abschreibung, Wartungskosten, Kosten für Strom und LN_2 sowie Kosten für Kühlwasser und Gasverluste). Gemäß den vorliegenden Erfahrungen dürften sich die Verflüssigungskosten mit steigender Anlagengröße weiter verringern, näherungsweise mit einem Skalierungsfaktor von (Verflüssigerkapazität)^{2/3}.

Bei größeren Anlagen wird eine Teillastfähigkeit von 70-100% ohne zusätzlichen apparativen und steuertechnischen Aufwand realisiert. Einen noch weiteren Lastbereich (50-110%) kann durch zusätzlichen

apparativen und steuertechnischen Aufwand erkaufte werden. Zudem sind gewisse Wirkungsgradeinbußen im tiefen Teillastbetrieb nicht zu vermeiden.

Stationäre Speicher

Die Technologie zur Speicherung flüssigen Wasserstoffs ist hoch entwickelt. Es werden hauptsächlich zylindrische und sphärische Behälter genutzt. Die Verwendung von Flachbodentanks zur Speicherung von Flüssigwasserstoff, wie sie zur Lagerung von großen Mengen an Flüssigerdgas, Flüssigstickstoff und Flüssigsauerstoff üblicherweise in der Gasindustrie eingesetzt werden, ist nicht bekannt.

Sphärische Behälter

An größeren Verflüssigungsanlagen werden typischerweise sphärische Dewar-Behälter mit einem Volumen von ca. 1000 m³ verwendet.

Die größten existierenden Flüssigwasserstoffspeicher dieser Art stehen an den Weltraumbahnhöfen zur Bereitstellung von LH_2 als Raketentreibstoff. Die zwei größten wurden bereits 1965 an den Launchpads A und B am Kennedy Space Center installiert. Die beiden identisch aufgebauten Tanks haben ein Innenvolumen von jeweils 3500 m³. Zur Isolation ist der Raum zwischen Innen- und Außentank mit Perlit gefüllt und auf 130 mbar bis 270 mbar evakuiert. Bemerkenswerterweise wurde über 30 Jahre Betriebszeit keine Degradation der Isolationsgüte beobachtet. Die Abdampftrate wird in verschiedenen Quellen mit 0,075 % pro Tag bis 0,18 % pro Tag angegeben.⁸

Tabelle 5.2: Typische Abdampfraten stationärer Flüssigwasserstoffspeicher

| Speichervolumen | Boil-off Rate pro Tag |
|-----------------------|------------------------|
| 500 m ³ | 0,18 % ¹¹ |
| 3 500 m ³ | 0,07 % |
| 20 000 m ³ | < 0,03 % ¹² |

Die neueste Installation befindet sich in Japan. Es handelt sich um einen sphärischen Tank mit 540 m³ Innenvolumen. Das Isolationskonzept besteht wie bei o.g. Tanks am Kennedy Space Center aus der Kombination von Perlit und Vakuum. Die Abdampfrate ist mit 0,18 % pro Tag angegeben.⁹

Der Haupttechnologie-Provider ist das US-Unternehmen CB&I. Neulich wurde ein Konzept für 40 000 m³-Tank von CB&I präsentiert. Diese Größe wird als bereits heute lieferbar betrachtet. Auch eine Studie zu 100 000 m³ Behältern wird von CB&I zwischen 2021-2023 durchgeführt.¹⁰

Die relative Abdampfrate skaliert sehr stark mit der Tankgröße. Das liegt simplerweise daran, dass der Tankinhalt kubisch, die Tankoberfläche und damit ein Großteil des Wärmeeintrags quadratisch mit den Abmessungen skaliert. In Tabelle 5.2 sind Abdampfraten typischer Speichergrößen aufgeführt.

Zylindrische Behälter

An kleineren Verflüssigungsanlagen, sowie bei Flüssigwasserstoffverbrauchern werden typischerweise zylindrische Dewar-Behälter mit einem Volumen von bis zu 500 m³ verwendet. Große Tanks sind meist liegend, kleinere zur besseren Raumausnutzung vertikal ausgeführt. Diese Tanks sind in der Regel superisoliert (Multilagenisolation im Hochvakuum).

Tanksysteme mit integrierter Rückverflüssigungsanlage (Zero boil-off tanks)

Die großen Tanksysteme befinden sich in der Regel an den Wasserstoffverflüssiger-Standorten. Das verdampfende Wasserstoff-Gas wird dort über Verflüssiger standardmäßig rückkondensiert.

Die großen „stand-alone“- Flüssigwasserstoff-Tanksysteme (ohne Verflüssiger) sind eigentlich nur an Weltraumbahnhöfen zu finden, da große Mengen Flüssigwasserstoff in der Raumfahrt in der Vergangenheit verwendet wurden und teilweise auch heute noch verwendet werden. Die modernsten kommerziellen Raketen wie „Falcon“ und „Launcher One“ verzichten auf Wasserstoff als Treibstoff, jedoch die „New Shepard“-Rakete sowie die älteren schweren Raketen wie z.B. Ariane und Delta sind für Flüssigwasserstoff als Treibstoff ausgelegt. In Zukunft können ähnliche „stand-alone“- Flüssigwasserstoff-Tanksysteme an Import-LH₂-Terminals entstehen. Die NASA schätzt die Verluste durch Transport und Lagerung vom Verflüssiger bis zum Wasserstoff an Bord des Raumfahrzeugs auf 50 %. Diese Mengen sind vor allem auf längere Speicherungszeiten zwischen einzelnen Launches zurückzuführen.

Zur Minimierung dieser Verluste wird bei der NASA an Speichern mit 5300 m³ Innenvolumen, sowie an einer eigenen Kälteanlage zur Kompensation des unvermeidlichen Wärmeeintrags gearbeitet. Unter dem Arbeitstitel „Zero boil-off“ werden seit 1970 Studien zu diesem Thema veröffentlicht. Zuletzt wurden von Fesmire et al.¹³ experimentelle Ergebnisse eines Zero boil-off Speichers vorgestellt (Ground Operations and Demonstration Unit for Liquid Hydrogen (GODU LH₂)).

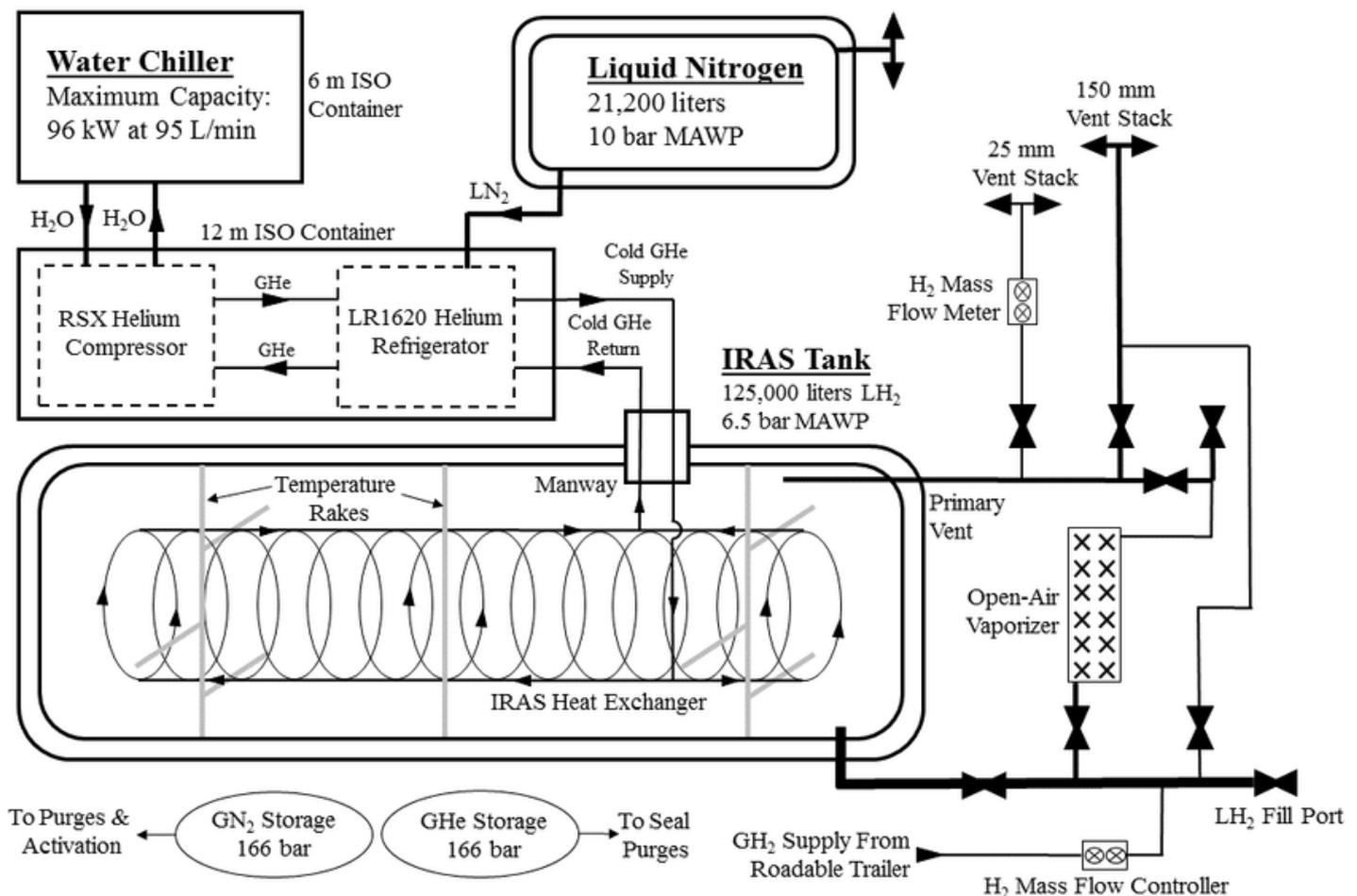


Abbildung 5.6: Zylindrische LH₂-Tanks am Wasserstoffverflüssiger in Leuna, Deutschland. Quelle: Linde

Abbildung 5.7: Foto des zum zero boil-off – Tank umgebauten LH₂-Speichers.Quelle: ¹³

Hier wurde für einen horizontalen zylindrischen LH₂ -Speicher (Innenvolumen 125 m³, Wärmeeintrag ca. 300 W) ein integrierter Wärmeübertrager entwickelt und getestet. Über eine eigene Kälteanlage wird Kälteleistung von bis zu 880 W bei 20 K bereitgestellt. Zusätzlich zur Kompensation des unerwünschten Wärmeeintrags kann mit der Kälteanlage der gespeicherte Wasserstoff bis auf 15 K unterkühlt werden. Damit einhergehend ist eine Dichteerhöhung von 66,4 g/l auf 76,2 g/l erreicht. Ökonomisch wird die Installation sehr positiv bewertet.

In einer Mitteilung der NASA ist das Verhältnis der Energiekosten zur Bereitstellung der notwendigen Kälteleistung zur Ersparnis an Wasserstoff mit 1:5 angegeben (\$ 1 Ersparnis an LH₂ je \$ 0,2 Energiekosten).¹⁴ Weitere Details sind in W.U. Notardonato et al. ¹⁵ wiedergegeben. U.a. konnten auch Zero-loss Transfer – Aktionen demonstriert werden, also jedweder Flashgasverlust während der Überfüllvorgänge vermieden werden.

Abbildung 5.8: IRAS-Tank USA, Fließbild des Tanks mit innenliegenden Kühlleitungen sowie Rückkühlanlage. Quelle: ¹⁶

Literaturangaben

- (1) Verfondern, K. Handbook of hydrogen safety: Chapter on LH2 safety, PRESLHY-Report March 2021; ,
- (2) Referenzlisten Fa. Linde, Fa. Air Liquide bzgl. realisierter Verflüssigungsanlagen
- (3) S. Al Ghafri, U. Cardella, Th. Funke, W. Notardonato, E. May et al. Hydrogen liquefaction: a review of the fundamental physics, engineering practice and future opportunities. DOI: 10.1039/D2EE00099G (Review Article). Energy Environ. Sci., 2022, 15, 2690-2731
- (4) L. Decker, European Cryogenics Days, online, 3.11.2021
- (5) <https://advancedtech.airliquide.com/hylial-hydrogen-liquefiers>, https://advancedtech.airliquide.com/sites/alat/files/2021/09/14/hylial_brochure_en_04.21_sd.pdf
- (6) M. Bracha, L. Decker, Grosstechnische Wasserstoffverflüssigung in Leuna, DKV-Tagungsbericht Ulm, 2008, S. 455 – 460
- (7) s. z.B. www.idealhy.eu
- (8) Krenn, A. G.: Diagnosis of a poorly performing liquid hydrogen bulk storage sphere. AIP Conference Proceedings 1434, 376 (2012)
- (9) Yoshimura, K.: KHI Activity for Hydrogen Supply Chain. Präsentation, KISR-JCCP Joint Conference on Renewable Energy, 2016
- (10) Jacobsen, Andy: Liquid Hydrogen Storage Technologies, Beitrag am Liquid Hydrogen Technologies Workshop 2022 des DOE, 23.02.2022: Online: <https://www.energy.gov/sites/default/files/2022-03/Liquid%20H2%20Workshop-CBandI.pdf> Link zum gesamten Workshop: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/liquid-hydrogen-technologies-workshop>
- (11) Yoshimura, K.: KHI Activity for Hydrogen Supply Chain. Präsentation, KISR-JCCP Joint Conference on Renewable Energy, 2016.
- (12) U.S. DRIVE Partnership: Hydrogen Delivery technical Team Roadmap. Bericht, 2017
- (13) Fesmire, J. E., Tomsik, T. M., Bonner, T., Oliveira, J. M., Conyers, H. J., Johnson, W. L., & Notardonato, W. U. (2014). Integrated heat exchanger design for a cryogenic storage tank. 1365–1372. <https://doi.org/10.1063/1.4860865>
- (14) Griffin, A.: Ultra-Cold Storage – Liquid Hydrogen may be Fuel of the Futue. Website, <https://www.nasa.gov/feature/ultra-cold-storage-liquid-hydrogen-may-be-fuel-of-the-future/> , aufgerufen 15.12.2022
- (15) W.U. Notardonato et al., Final test results for the ground operations demonstration unit for liquid Hydrogen, Cryogenics 88 (2017) 147–155

Literaturangaben

- (16) Notardonato, W. U., Swanger, A. M., Fesmire, J. E., Jumper, K. M., Johnson, W. L., & Tomsik, T. M. (2017). Zero boil-off methods for large-scale liquid hydrogen tanks using integrated refrigeration and storage. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 278, 012012. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/278/1/012012>

6

Wasserstoff-Transportoptionen

Eine Reihe unterschiedlicher Faktoren stellen die Grundlagen der globalen Wasserstoffwirtschaft dar: Die räumliche Verteilung der Bedarfs- und Erzeugungsregionen bezüglich regenerativer Energie, die geographischen Bedingungen der Erzeugungsregionen für die Wasserstoffproduktion sowie die politischen und wirtschaftlichen Verhältnisse in den jeweiligen Regionen. Daraus leiten sich eine Vielzahl individueller Konstellationen ab, die sich unmittelbar auf die Wahl des Transportsystems auswirken. Deutschland hat bereits Partnerschaften bzw. Lieferabkommen zum Wasserstoff-Import sowohl mit europäischen Staaten wie Norwegen¹ als auch mit außereuropäischen Staaten bzw. Staatengemeinschaften wie Australien, Neuseeland, Kanada sowie West- und Südafrika geschlossen.²

Dieses Whitepaper thematisiert den Transport von Flüssig-Wasserstoff, vergleicht und ordnet andere Transportformen ein und betrachtet die jeweiligen Schnittstellen. Anhand der transportierten Menge und Entfernung zwischen Flüssig-Wasserstoff-Erzeugung und Nutzung ergeben sich folgende Transport-Kategorien, die im Folgenden betrachtet werden:

- Interkontinentaler, maritimer Transport
- Europäischer, internationaler Transport
- Regionaler Transport / Distribution

Dabei kann weiterhin nach der Wahl des Transportmittels unterschieden werden, beispielsweise Hochsee-Schiffs-Transport, Bahn-, Binnenschiff-, oder LKW-Transport sowie Pipelines.

Interkontinentaler, maritimer Transport

Im interkontinentalen Transport von Wasserstoff und Wasserstoff-Derivaten sind Entfernungen zwischen 4.000 km (Marokko) und 15.000 km (Australien) dabei auf dem Seeweg zu überwinden, so dass sich die Wahl des H₂-Transportsystems in erster Linie an der Speicherdichte und den spezifischen Transportkosten orientiert.

Im Vergleich dreier CO₂-freier, oftmals für den Schiffstransport diskutierten flüssigen Wasserstoffträger Ammoniak (NH₃), Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) und Flüssig-Wasserstoff (LH₂) besitzt LH₂ die höchste gravimetrische Energiedichte und die zweithöchste volumetrische Energiedichte, wie dies in Kap. 3.3 und Abbildung 3.3 erläutert ist.

Auch im Vergleich der in der Gesamtkette von der H₂-Erzeugung bis zur H₂ Verwertung aufzuwendenden Kosten, kann LH₂ unter den drei Varianten Vorteile aufweisen³, wobei bei vergleichender Betrachtung verschiedener Studien bislang kein eindeutiger Kostenvorteil für eine bestimmte Transportform zu beobachten ist. Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, dass der Energieaufwand der Verflüssigung nur beim LH₂ ausschließlich am Ort der Erzeugung anfällt, also dort wo regenerative Energie in großen Mengen und zudem kostengünstig zur Verfügung steht. Die Herauslösung von H₂ aus den anderen beiden Wasserstoff-Transportoptionen erfordert zusätzliche Energie am Zielort und reduziert entsprechend die mit dem Wasserstoff angelieferte Energiemenge, falls diese aus dem transportierten Wasserstoff gewonnen werden muss.

„Hydrogen Energy Supply Chain“ demonstriert LH₂ Interkontinental – Transporte.

Dies muss bei der Betrachtung der Transportkosten mitberücksichtigt werden, falls die Verwendung als H₂ und nicht beispielsweise direkt als Ammoniak vorgesehen ist.

Der interkontinentale Transport großer Wasserstoffmengen kann dabei auf der Basis von LH₂ erfolgen. Dementsprechend orientiert sich der Aufbau logistischer Strukturen zwischen und in den H₂-Empfängerländern an der Lieferung von LH₂.

Ein aktuelles Beispiel ist das Pilotprojekt „Hydrogen Energy Supply Chain“⁴, HESC, aus Japan hinsichtlich der Energieversorgung Japans durch Flüssigwasserstoff-Import aus Australien. Der Wasserstoff soll dabei in Australien aus Braunkohle gewonnen, verflüssigt und per Schiff nach Japan transportiert werden. Sowohl das Transportschiff selbst, als auch Lade- und Entladeinfrastruktur wurden in 2019-2021 entwickelt und die erste Flüssigwasserstofflieferung aus Port Hastings in Australien nach Kobe in Japan in 2022 erfolgreich demonstriert. Dieses Demo-Projekt ist nur die erste Phase der Entwicklung, getrieben von Kawasaki Heavy Industries (KHI). Das Pilotprojekt bildet ein Schiff mit zwei Tanks zu je 1250 m³ (aus technischen Gründen wurde dann in der „SUISO Frontier“ jedoch nur ein Tank eingebaut). Die Abdampfrate soll 0,2 % pro Tag betragen, das Isolationskonzept sieht Multilagenisolation im Hochvakuum vor. Der Schiffsantrieb wurde konventionell ausgeführt. Als nächsten Schritt ist ein LH₂-Tanker mit 160 000 m³ angekündigt⁵, isoliert ebenfalls mit Hochvakuum-MLI, um eine Abdampfrate von 0,2 % pro Tag zu erreichen. Bei 95 % Anfangsbefüllung ergibt sich mit einer Wasserstoffdichte von 70 g/l ein Flüssigwasserstoffinventar von 10.640 Tonnen. Dies ergibt 21,3 Tonnen Wasserstoff-Abdampfverlust pro Tag. Beim Entladen wird eine hinreichende LH₂-Restmenge zurückbehalten, um ein Warmfallen der Tanks bis zur Neubefüllung zu vermeiden.

Europäischer, internationaler Transport

Analog zum bestehenden Erdgas-Netz orientiert sich der länderübergreifende Transport von Wasserstoff an den jeweiligen geographischen Gegebenheiten und Entfernungen. So wird langfristig ein an den erwarteten Wasserstoff-Bedarfen ausgerichtetes H₂-Pipelinennetz für gasförmigen Wasserstoff an Land angestrebt.⁶ Bis zum Erreichen dieses Ausbauziels kommt ergänzend dazu dem LH₂-Transport über die Straße, die Schiene oder auf Binnenwasserwegen wieder die Rolle des „missing link“ zur Deckung entsprechender Wasserstoff-Bedarfe (noch) nicht an ein H₂-Gasnetz angeschlossener Verbraucher zu. Zudem kann per Hochsee-Schiff angelandeter Flüssig-Wasserstoff (analog zu LNG und dem Erdgasnetz) regasifiziert und dem europäischen gH₂-Pipeline-Netz eingespeist werden, dabei sollte die wertvolle „Tiefst-Temperatur-Kälte“ des LH₂ sinnvoll genutzt werden, wie dies für mobile Anwendungen in Kap. 8 vertieft erläutert wird. Ein Flüssig-Wasserstoff-Transport per Pipeline setzt sehr große und gleichmäßige Bedarfe voraus um den energetischen Aufwand der Kühlung der Pipeline zu rechtfertigen, würde aber Synergien in der Kopplung mit elektrischen Übertragungsnetzen bieten, wie in Kap. 9 skizziert ist.

Regionaler Transport und Distribution

In erster Linie sind die Standorte der Wasserstoffherstellung und -Nachfrage sowie die Art der Nutzung entscheidend für die Frage, wie das künftige Wasserstofftransportnetz ausgelegt werden soll.

Abschnitt 6.1 hat bereits erwähnt, dass ein Teil des Wasserstoffs aus dem europäischen bzw. außereuropäischen Ausland importiert werden wird. Zudem kann Wasserstoff inländisch dort hergestellt werden, wo die Auslastung der Elektrolyseure am höchsten wäre, um zu einer günstigen H₂-Produktion zu führen. Dann stellt der Transport per Wasserstoff-Gas-Pipeline meist die kostengünstigste Transportoption dar; insbesondere, wenn dabei bestehende Erdgas-Pipelines umgewidmet werden können.

Die Windenergie auf See im Norden Deutschlands erweist die höchsten Vollbenutzungsstunden unter den erneuerbaren Energieanlagen. Auch wenn im Vergleich dazu die Windenergie an der Küste geringere Volllaststunden zeigt, kann eine H₂-Produktion aus Windenergie an Land auch sinnvoll sein, wie die Langfristszenarien der Bundesregierung zeigen.⁷

Anwendungsseitig haben Busch et al. (2021) die Versorgung deutscher Flughäfen mit Flüssig-Wasserstoff durch LKW, Züge und Binnenschiffe techno-ökonomisch betrachtet, wobei sie die LH₂-Versorgung per Schienentransport als die günstigste Option identifiziert haben.⁸

Reuß et al. (2021) untersuchten die Kosten für den Straßentransport von Wasserstoff(-Trägern) zur Versorgung eines Wasserstoff-Tankstellennetzes für das Bezugsjahr 2050. Sie kommen zum Schluss, dass unter den betrachteten Optionen LOHC, gH₂ und LH₂ ab einer Entfernung von 130 km der Straßentransport in flüssiger Form am günstigsten ist und nahezu linear mit der Transportdistanz zunimmt.⁹

LH₂-Trailer

Die volumetrische Energiedichte von Flüssigwasserstoff ist signifikant höher als von gasförmigem Wasserstoff (Vgl. Abbildung 3.3). Ökonomische Betrachtungen zeigen, dass bei Transportwegen weiter als 200 km und einer Liefermenge von mehr als einer Tonne die Versorgung mit verflüssigtem Wasserstoff wirtschaftlicher ist.

Im Gegensatz zum Transport konventioneller Kraftstoffe wie Benzin oder Diesel ist die Transportkapazität für Flüssigwasserstoff auf der Straße durch das Volumen, nicht durch das Gewicht bestimmt. Flüssigwasserstofftrailer (siehe Abb. 6.1) haben typischerweise eine Nennkapazität von 2500 bis 4000 kg, die größten bei einem Speichervolumen von 65-70 m³. Typische Arbeitsdrücke liegen zwischen 1 bar(a) und 4 bar(a)¹⁰, zum Teil auch bis 12,75 bar(a). Die bekannten Hersteller sind:

- Linde
- Chart
- Air Products bzw. Gardner Cryogenics
- Schwingenschlögel GmbH
- MAN Cryo (Gothenburg, Schweden).

Zur thermischen Isolation des Speichers dient typischerweise Superisolation (Multilagenisolation im Hochvakuum). In manchen Fällen wird auch eine Kombination aus Multilagenisolation und LN₂-

Schildkühlung verwendet.

Der unvermeidliche Restwärmeeintrag resultiert in einem langsamen Druckaufbau. Der Tank ist zur Vermeidung von H₂-Abblasen druckfest ausgelegt. In den USA gibt es vom Department of Transportation entsprechende Regelungen, die das Abblasen von Wasserstoff auf der Straße während des Transports verbieten. Der maximal erlaubte Druck im Trailer auf der Straße ist vom Füllstand abhängig: ein voller Trailer darf nur mit kleinem Überdruck fahren, einen halbvollen mit maximalem Druck.

Stratifikationseffekte wie aus großen stationären LNG-Behältern bekannt treten beim Straßentransport so gut wie nicht auf. Nach Verfordern¹¹ sorgt die Fluidbewegung – solange das Fahrzeug in Bewegung ist – für eine ausreichende Durchmischung. Der Preis eines LH₂-Trailers ist in Reuß et al.¹² mit 860 000 € pro Trailer in 2017 angegeben (zum Vergleich: ein Hochdruck-Trailer lag damals im Bereich von 550 000 €, Drucklage 250 bar für 670 kg Wasserstoff). Inzwischen liegen Preise deutlich höher, um einen Faktor von 1.5-2.

Auf dem Foto in Abbildung 6.2 ist die Anlieferung von Flüssigwasserstoff zu sehen. Die Transferverluste setzen sich dabei aus vier Bestandteilen zusammen:

1. dem verdrängten Kaltgas im Empfängerdewar (replaced gas),
2. den Verdampfungsverlusten beim anfänglichen Einkühlen von Transferleitung und Armaturen
3. den Verdampfungsverlusten durch Wärmeeintrag in das Transfersystem aufgrund unvollkommener thermischer Isolation dort
4. sowie Flash-Gas, wenn Flüssigkeit vom höheren auf niedrigeren Druck entspannt wird (da zumeist mittels Druckdifferenz transferiert wird).



Distribution

Efficient transit from source to service
Our hydrogen containers form the next link in the distribution chain. We offer containers exclusively for hydrogen as well as dual-use containers for LH₂ and liquid helium. In addition, we are currently working on semi-trailer solutions, and these are due to be launched in the near future.

Key Data for Dual-use Containers

| | |
|------------------|--|
| Design pressure: | 12 bar (174 psig) |
| Net capacity: | 2.615 kg (at 10% ullage) |
| Holding time: | ≥ 50 days to reach 11.4 bar(g) / ≥ 200 days with active LIN shield (i.e. dual-use container) |
| Design codes: | ASME VIII, Div 1 |
| Approval: | ADR, IMDG code, ASME, TIR, CSC |

Abbildung 6.1: Beispiel eines LH₂-Containers.



Abbildung 6.2: Abfuhr von verdrängtem gasförmigen Wasserstoff über den Kamin des Speichertanks bei der LH₂-Anlieferung. Durch die Kälte des abgeführten Gases kondensiert örtlich Feuchtigkeit aus der Luft und es bildet sich eine Nebelwolke.

Quelle: ¹³

Hierzu addieren sich überdies die Verdampfungsverluste durch den unverändert etwa konstanten Wärmeeintrag in den Speicherbehälter selbst während der Transferzeit (zumeist überdeckt durch Mischung mit etwas kälterem bzw. etwas wärmerem transferiertem Fluid, sowie eines sich im Zieltank einstellenden veränderten Druck).

Oft werden alle diese Verluste zusammen pauschal als das Boil-Off-Gas (BOG) bezeichnet.

Wie in Abbildung 6.3 dargestellt wird ein Flüssigwasserstofftrailer im Abfüllwerk betankt. Eine maximale Füllhöhe ist 90 %. Der Druck liegt üblicherweise bei unter 1.5 bar(a). Während des Transports treten keine große Abdampfverluste auf. Der LH₂-Transfer zum stationären Behälter geschieht durch Druckdifferenz. Zur Druckaufbau und -erhaltung im Trailer wird ein Teil des Flüssigwasserstoffs verdampft und zur Druckbeaufschlagung verwendet. Pumpen sind normalerweise nicht an Bord. Via flexibler Transferleitung mit einem Innendurchmesser von ca. 0,025-0,05 m wird der Zielspeicher von unten befüllt. Das verdrängte Kaltgas wird über die entsprechenden Leitungen nach außen hin abgeführt. Am Kennedy Space Center wird der Trailer auf 4,2 bar(a) beaufschlagt. Erfahrungsgemäß werden dazu nach Partridge¹⁴ 680 l Flüssigwasserstoff im Trailer verdampft. Die Drucklage im Trailer bei Ankunft, bzw. nach Befüllung des Tanklastzugs ist nicht benannt.

Partridge¹⁴ berechnet die LH₂-Verluste durch den Transfer von Trailer zum stat. Speicher mit 13 %. Diese Werte wurden aus der Bilanz aus Wägung des Tanklastzugs im Abfüllwerk und Füllstanderhöhung im Empfängerspeicher ermittelt. Abgedeckt sind in diesem Verlust das Einkühlen der Transferleitung, Drosselverluste, Wärmeeinträge beim Transfer und das Verdrängen des Kaltgases (vgl. Abbildung 6.3).

Die Befüllzeit eines LH₂-Trailers beträgt zwischen 4 h und 6 h, zur Entnahme sind je nach Größe des Empfängerspeichers 1 h bis 2 h notwendig. Typische Transferparameter vom Trailer in einen stationären Dewar sind 1 bar bis 2 bar Druckdifferenz bei einem Massenstrom von ca. 0,5 t/h.

Pumpen

Die Herstellung, der Transport und die Verwendung von kryogenem flüssigem Wasserstoff als Energieträger macht zahlreiche Umfüllvorgänge dieser tiefkalten Flüssigkeit notwendig.¹⁵ Um dabei auftretende Verluste durch Verdampfen zu minimieren, ist die Verwendung von geeigneten Pumpensystemen unerlässlich. Es sind verschiedene Pumpen für LH₂ in Entwicklung, sodass zukünftig ein verlustarmer und nachhaltiger Transferprozess an allen Umfüllstationen etabliert werden kann.

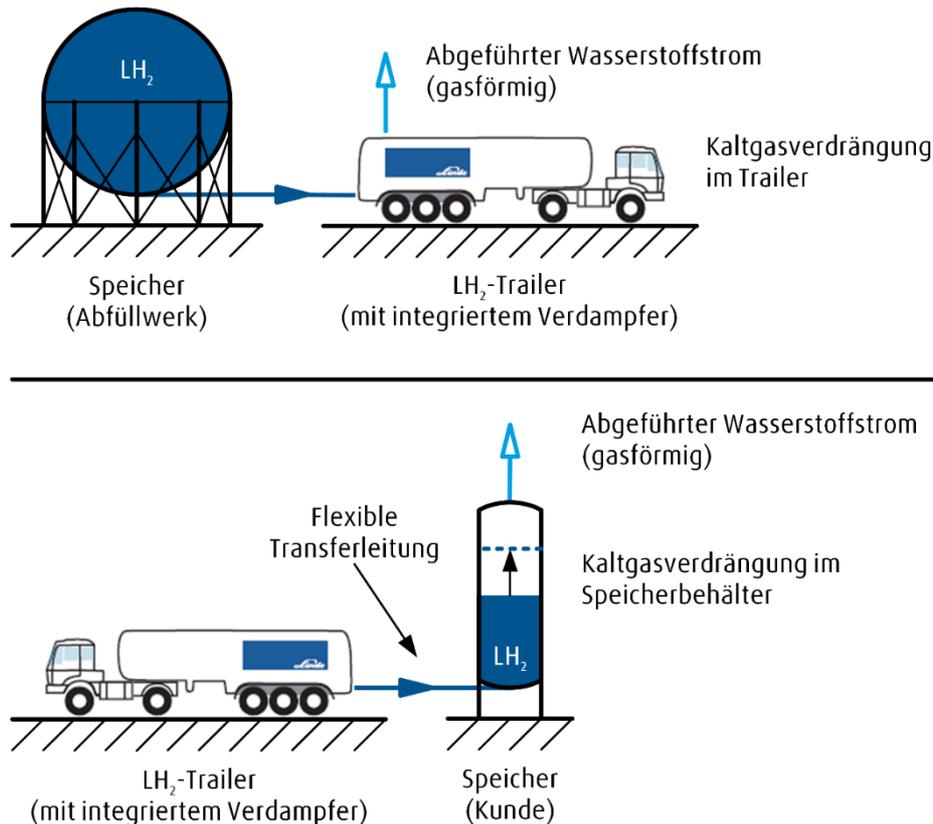


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung des LH₂-Straßentransports. Oben: Befüllung des LH₂-Trailers aus dem Speichertank des Abfüllwerks. Unten: Befüllung des Kundenspeichers aus dem LH₂-Trailer. Quelle: Linde.

Aufgrund ihrer Anwendungsfelder lassen sich Pumpen für Flüssigwasserstoff grob in drei Typen unterteilen:

- 1. LH₂-Hochdruckpumpen:** Diese Kolbenpumpen haben die Aufgabe, vergleichsweise geringe Massenströme (~100 kg/h) LH₂ auf einen hohen Druck von 350 bar bis 700 bar zu bringen. Die Flüssigkeit wird anschließend erwärmt, um mit dem gewonnenen Hochdruckgas (meist mobile) Tankbehälter zu befüllen, etwa an Wasserstofftankstellen für Straßenfahrzeuge. LH₂-Hochdruckpumpen sind am Markt verfügbar und werden bereits vielfach eingesetzt.
- 2. LH₂-Druckaufbaupumpen (Kraftstoffpumpen):** Diese Pumpen haben die Aufgabe, Druckunterschiede zwischen vorteilhaftem LH₂-Tankdruck und gefordertem Mindesteingangsdruck beim Verbraucher (Brennstoffzelle) zu überbrücken, sie fungieren somit als Kraftstoffpumpen. Ihre Spezifikationen definiert der Verbraucher, die Druckerhöhung beschränkt sich auf einige bar (<20 bar), der Förderstrom bewegt sich im Bereich bis <500 kg/h. Für LH₂-Druckaufbaupumpen kommen primär Kolbenpumpen in Frage, aber die Ausgestaltung als Kreiselpumpe ist, bei entsprechenden Spezifikationen, ebenso denkbar. Teilweise sind Flüssigwasserstoff-Pumpen am Markt erhältlich, welche als Druckaufbaupumpen zum Einsatz kommen können, für einen großen Bereich an Spezifikationen besteht allerdings noch Entwicklungsbedarf.

- 3. LH₂-Transferpumpen:** Dieser Pumpentyp dient dem Zweck, große Mengen an Flüssigwasserstoff zu bewegen. Einem Förderstrom von bis zu 10 t/h steht dabei ein relativ kleiner Druckaufbau von <5 bar gegenüber, welcher in erster Linie nur die Druckverluste in den Rohrleitungen zu überwinden hat. Als LH₂-Transferpumpen können aufgrund der Spezifikationen nur Kreiselpumpen in Betracht gezogen werden. Sie werden für schnelles Befüllen großer Mengen LH₂ gebraucht, etwa bei der Betankung von Schiffen, Flugzeugen oder Lokomotiven im Güterverkehr, aber auch in der Distribution von Flüssigwasserstoff, von zukünftigen LH₂-Import-Terminals bis hin zum Verbraucher. LH₂-Kreiselpumpen dieser Größe wurden bisher nur als Prototypen in einigen wenigen Pilotanlagen eingesetzt, am Markt erhältlich sind sie noch nicht. Für ein Projekt von Kawasaki Heavy Industries etwa wurde eine mehrstufige Kreiselpumpe beschafft, getestet und eingesetzt. Die bisher getesteten Prototypen waren großteils Pumpenmodelle, welche ursprünglich für andere kryogene Fördermedien ausgelegt, aber materialtechnisch für LH₂ adaptiert wurden. Der Wirkungsgrad solcher Konfigurationen ist noch gering, für effiziente und speziell auf LH₂ als Fördermedium ausgelegte Pumpensysteme besteht Entwicklungsbedarf. Mögliche Hersteller wären kommerzielle LNG-Pumpenhersteller wie Cryostar / France, Nikkiso ACD oder Ebara.

Insbesondere Druckaufbau- sowie Transferpumpen kommen als kryogene Tauchpumpen zum Einsatz, d.h. alle Pumpenkomponenten befinden sich innerhalb des LH_2 -Reservoirs auf LH_2 -Temperatur. Die damit verbundene Notwendigkeit von kryo-geeigneten Antriebssystemen und Lagern bringt neben lösbaren technologischen Herausforderungen einen enormen Vorteil: die Möglichkeit zur Verwendung supraleitender Bauelemente ohne die dabei sonst notwendige Kühlung. Das in der Pumpe eingesetzte passive, supraleitende Magnetlager basiert auf einer Kombination von Permanentmagneten und supraleitendem Material, wird bei Abkühlung unterhalb der Sprungtemperatur im Innern des Zielbehälters aktiviert und hält den Rotor dauerhaft in einer zuvor definierten Lage in der Schwebelage. Aufgrund der

supraleitenden Eigenschaften wird hier keinerlei elektrische Leistung verbraucht. Damit können ohne jegliche Festkörperreibung hohe Rotationsgeschwindigkeiten und Lastaufnahmen des Rotors realisiert werden. Die Stützkkräfte des Lagers sind hinreichend groß, so dass auf eine aktive Regelung verzichtet werden kann. Weiterhin können auch beim Antrieb der Pumpe supraleitende Spulen und Käfigläufer-Systeme vorteilhaft und ohne zusätzlichen Kühlaufwand eingesetzt werden, was den Wirkungsgrad der LH_2 -Pumpen insgesamt erhöhen wird. Diese Pumpentechnologien ermöglichen hocheffiziente Umfüllvorgänge beim Transport sowie die Bereitstellung unterschiedlicher Verbraucherdrücke für zahlreiche LH_2 -Transfer- und Anwendungsszenarien.

Literaturangaben

- (1) <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Pressemitteilungen/2022/03/20220316-deutschland-und-norwegen-vereinbaren-zusammenarbeit-fur-wasserstoff-importe.html>
- (2) <https://www.bmbf.de/bmbf/shareddocs/kurzmeldungen/de/woher-soll-der-gruene-wasserstoff-kommen.html>
- (3) M. Roeb et al., Wasserstoff als ein Fundament der Energiewende, Teil 1, DLR 2020, online:
https://elib.dlr.de/137796/1/DLR_Wasserstoffstudie_Teil_1_final.pdf
- (4) Kawasaki Technical Review, No. 182, February 2021, ISSN 0387-7906
- (5) Online:
https://global.kawasaki.com/en/corp/newsroom/news/detail/?f=20210506_9983 zuletzt geprüft am 28.07.2022
- (6) <https://fnb-gas.de/wasserstoffnetz/>
- (7) S. 33-36. Lux, Benjamin; Sensfuß, Frank; Kiefer, Christoph; Bernath, Christiane; Deac, Gerda (2021): Langfristszenarien 3 – Bericht Energieangebot. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). Karlsruhe, zuletzt geprüft am 15.03.2022.
- (8) Busch, Toni; Gillessen, Bastian; Linssen, Jochen; Stolten, Detlef (2021): Analyse von Transport-Optionen für flüssigen Wasserstoff in Deutschland. In: TU Wien (Hg.): IEWT 2021. Das Energiesystem nach Corona: Irreversible Strukturänderungen - Wie? 12. Internationale Energiewirtschaftstagung der TU Wien. Wien, Austria, 8.-10.09.2021. TU Wien
- (9) Reuß, M.; Dimos, P.; Léon, A.; Grube, T.; Robinius, M.; Stolten, D. – „Hydrogen Road Transport Analysis in the Energy System: A Case Study for Germany through 2050.“ *Energies* 2021, 14, 3166.
<https://doi.org/10.3390/en14113166>
- (10) Adolf, J. et al.: Energy of the Future?. Studie, Shell Deutschland oil GmbH, 2017
- (11) Verfondern, K.: Safety Considerations on Liquid Hydrogen. FZ Jülich, ISBN: 978-3-89336-530-2, 2008
- (12) Reuß, M., et al.: Seasonal storage and alternative carriers: A flexible hydrogen supply chain model. *Journal of Applied Energy* 200 (2017) 290–302, 2017.
- (13) Guillaume Petitpas: „Thermodynamic and Economic Modeling of Boil-off Losses in Liquid Hydrogen Handling Processes“, US Department of Energy Fuel Cell Technologies Office Webinar, June 26, 2018, online:
https://www.energy.gov/sites/default/files/2018/07/f53/fcto_webinar_slides_boil_off_losses_062618.pdf
- (14) Partridge, J.K.: Fractional consumption of liquid hydrogen and liquid oxygen during the space shuttle program. *AIP Conference Proceedings* 1434, 1765 (2012).

Literaturangaben

- (15) Tamhankar, S.: Terminal Operations for Tube Trailer and Liquid Tanker Filling: Status, Challenges and R&D Needs. DOE Hydrogen Transmission and Distribution Workshop, Golden, CO, 2014.

7

Stationäre Nutzung von LH₂

Flüssig-Wasserstoff wurde und wird als Treibstoff für Raketen eingesetzt und die entsprechende am Boden benötigte Speicher- und Betankungs-Infrastruktur bildeten und bilden die Basis für wichtige Innovationen und Erkenntnisse zum großtechnischen Einsatz von LH₂ (siehe Kap. 5.3). Die folgenden Kapitel des Whitepapers werden sich jedoch auf Anwendungen von LH₂ in Industrie und Mobilität zum Erreichen der Klimaziele fokussieren und für den Einsatz in der Raumfahrt auf andere Arbeiten wie z.B. ¹ und die darin genannten Referenzen verwiesen.

Halbleiterindustrie

Durch die intrinsisch hohe Reinheit (bis zur Gasqualität 6.0) des aus einem LH₂-Speicher regasifizierten Wasserstoffs wird dieser bereits heute dort eingesetzt, wo diese hohen Reinheitsgrade ohnehin gefordert werden. So kommt Wasserstoff in unterschiedlichen Prozessschritten in der Halbleiterindustrie zum Einsatz, etwa bei:^{2,3}

- Wärmebehandlung von Silizium-Wafern: Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffgases hilft dabei, die Wafer gleichmäßig auf bis zu 1000 °C zu erwärmen. Zudem wird das Produkt gereinigt, indem oxidische Unreinheiten an der Oberfläche durch H₂ reduziert und abtransportiert werden.
- Herstellung einkristalliner Schichten: In verschiedenen Epitaxieverfahren wird Wasserstoff als Trägergas eingesetzt.

Beim Aufbau von einkristallinen Siliziumschichten werden beispielsweise gasförmige Silizium-Verbindungen gemeinsam mit Wasserstoff eingebracht. Am Substrat reagieren die Gase, woraufhin sich die entstandenen einzelnen Siliziumatome als Schicht anlagern können.

- Ionenimplantation: Zur Beeinflussung der Eigenschaften einer Halbleiterschicht können Fremdionen in das Grundmaterial eingebracht werden. Das Dotieren mit Wasserstoffionen und eine nachfolgende Erwärmung des Material führt etwa zu einer sauberen Schichtabsplattung, dem sogenannten "Ion-Cut".
- Stabilisierung: Eine Wasserstoffatmosphäre trägt bei einigen, für die Halbleiterindustrie wichtigen, Chemikalien (etwa Diboran B₂H₆ und Digerman Ge₂H₆) dazu bei, die Haltbarkeit zu verlängern.
- EUV-Lithography: Im Fotolithografie-Verfahren wird das Bild einer Fotomaske mittels Belichtung auf einen Fotolack am Grundmaterial übertragen. So entsteht eine Maske, die eine weitere Bearbeitung, beispielsweise durch Ätzverfahren, ermöglicht. In der Fotolithografie mit extrem ultra violet-Licht (EUV) werden Zinntropfen mit Laserlicht beschossen, um das UV-Licht zu generieren. Es kommt dabei zu einer Verunreinigung der Spiegeloberflächen durch Zinnablagerungen. Diese werden periodisch durch Spülen des Geräts mit Wasserstoffgas unter Bildung von Stannan (SnH₄) entfernt.

Auch in gasförmigem Wasserstoff, der per Lastwagen mit Hochdruckspeichern ausgeliefert wird, kann eine hohe Reinheit des Stoffes erzielt werden. Die transportierbare Wasserstoffmasse ist dabei allerdings etwa um den Faktor 4 kleiner als bei LH₂-Tankwägen. Ebenso ist die Speicherung am Gelände des Halbleiterherstellers in LH₂-Tanks kompakter als in Hochdruckbehältern möglich, der Wasserstoff wird erst kurz vor dem Einsatz im Prozess regasifiziert. Bei dem hohen Wasserstoffbedarf vieler Halbleiterhersteller ist somit die Belieferung und Speicherung des Wasserstoffs in flüssiger Form effizienter.

LH₂-Speicher zur Versorgung von Wasserstoff-Tankstellen

Ein Tankstellen-Konzept zur Betankung von Fahrzeugen mit Hochdruckwasserstoff sieht vor, dass der Wasserstoff zuerst flüssig angeliefert und in einem Flüssigwasserstofftank direkt an der Tankstelle gespeichert wird. zur Druckerhöhung wird eine hydraulische Pumpe genutzt, die den Flüssigwasserstoff auf den erforderlichen hohen Druck pumpt, bevor dieser angewärmt und in den Fahrzeugtank abgefüllt wird. Neben dem energetischen Vorteil hat diese Pumpe eine, für die gegebene Förderleistung, sehr

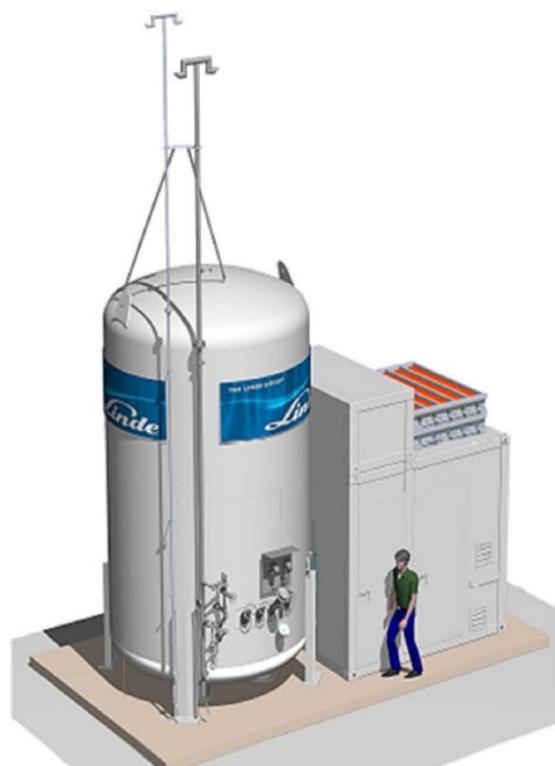
kompakte Bauweise. Der benötigte Bauraum beträgt 2,5 m³ pro 120 kg/h Fördervolumen. Es existieren bisher Eigenentwicklungen einer solchen Pumpe von Linde und Air Products.

Ein anderes Tankstellen-Konzept sieht vor, dass der gasförmige Wasserstoff in einem Verdichter komprimiert wird. Eine Tankstelle mit einem ionischen Verdichter mit einer maximalen Förderrate von 35 kg/h hat in etwa die Größe eines 10 Fuß Containers.

Beide Konzepte (Flüssigwasserstoffpumpe und ionischer Verdichter) sind relativ wartungsaufwändig. Die wartungsfreien Zeiten liegen zwischen 200 und 1000 h.

Die Wasserstoffverluste an einer Tankstelle hat Petitpas⁵ untersucht. Die Angaben beziehen sich wahrscheinlich auf eine H₂-Tankstelle mit 320 kg/Tag Wasserstoffabgabe. Im Einzelnen finden sich dort folgende Angaben:

- 5,5 kg/Tag Abdampfverlust des stat. Dewars (725 kg)
- 0,3 kg/Tag Verlust durch Transferleitung vom stat. Speicher zur externen Pumpe
- 1,1 kg/Tag Einkühlen der Pumpe
- 0,06 kg/kg-ausgegebenem H₂, Leckage bei Abgabe von 700 bar gH₂
- Bis zu 0,07 kg / kg angelieferten LH₂ durch Kaltgasverdrängung



Performance Fueling Station

- Footprint: **very small 6.10 x 3.40m**
- Capacity: **50 - 100kg/hr (at 90 Mpa)**
- Refueling performance: **6 FCEV cars/hr.**
- Bulk storage capacity: **400kg LH₂**
- MAWP: **100 MPa**
- Energy consumption (total): **45kW**
- Specific energy consumption: **1.2 kWh/kg H₂**
→ Energy saving of around 70%vs. piston compressor
- Boil-off: **4 kg/day, utilized for stand-by cooling (no additional cooling system required)**
- Refueling protocol: **SAE J2601-A70 and CEP**
- High reliability, little maintenance and low costs
- Consequent development for installations at existing gasoline/ diesel retail stations, based on joint workshops with oil companies Shell, Total, OMV

Abbildung 7.1: Abbildung einer Wasserstoff-Tankstelle mit LH₂-Tank. Quelle: ⁴

LH₂ Terminals stellen höhere Anforderungen z.B. an die thermische Isolation im Vergleich zu LNG Terminals.

Kosten

In Reddi⁶ werden Wasserstofflieferketten analysiert. Basierend auf thermodynamischer und ökonomischer Modellierung der Flüssigwasserstoffversorgung in der Raumfahrt wurde das System auf den Straßentransport adaptiert. Kosten und Kostenschätzungen einzelner Komponenten sind hinterlegt. Das Flüssigwasserstoffscenario enthält die Wasserstoffproduktion, Verflüssigung (in etwa nach oben beschriebener Technik) und LH₂-Speicherung, den Straßentransport die Verteilung, sowie die Wasserstofftankstelle. Darüber hinaus lässt sich mit diesem Programm der Transport als Hochdruckgas und via Pipeline, oder eine beliebige Kombination dieser drei Optionen miteinander kombinieren.

Es werden auch Teilergebnisse, wie die Kosten für den LH₂-Transport, berechnet und ausgegeben. Die Bandbreite der LH₂-Transportkosten reicht je nach Szenario (Transportwege, Marktdurchdringung, etc.) von 0,19 \$ / kg_{H₂} bis 0,25 \$ / kg_{H₂}. Das Modell ist als Excelfile frei verfügbar und gut dokumentiert. Es bildet derzeit wahrscheinlich die umfangreichste ökonomische Analyse einer Wasserstoffinfrastruktur im Bereich der Mobilität. Einzelne Aspekte sind ggfs. nicht als genereller Standard zu bewerten. Beispielsweise wird bei der modellierten Kryo-Tankstelle (Abbildung 7.1) der via Kryopumpe geförderten H₂-Strom komplett auf Raumtemperatur aufgewärmt und zwischengespeichert. Zur Hochdruck-Betankung wird der Wasserstoff mit separater Kälteanlage wieder auf Befülltemperatur (-40°C) abgekühlt. Effizienter wäre es, die vorhandene Kälteleistung aus dem LH₂ zu nutzen.

Importterminals für LH₂

In Kapitel 6.1 wurde der interkontinentale Transport von LH₂ als eine relevante Wasserstoff-Import-Option thematisiert. Landseitig sind entsprechende LH₂-Terminals zur Löschung, Speicherung und zum Weitertransport des angelandeten Wasserstoffs ein notwendiges Element beim Aufbau einer großskaligen Wasserstoff-Infrastruktur.

Das Be- und Entladen eines LH₂-Tankers wird in Anlehnung an LNG Terminals konzipiert. Im Unterschied hierzu sind jedoch alle LH₂-führenden Komponenten zwingend mit einer Vakuumisolation versehen. Über eine sogenannte Jetty line von bis zu 1 km Länge wird Flüssigwasserstoff an Land und gasförmiger Wasserstoff zurück in den Tank transferiert. Der Ladearm wird meist in mehrflutigen Transferleitungen ausgeführt. Diese werden dann auf der Jetty line zusammengeführt. Entsprechend den großen Mengen Flüssigwasserstoff ist hier ein LH₂-Massenstrom von 8 kg/s (28800 kg/h) und von 3000 kg/h an gasförmigem Wasserstoff bei 30 K bis 40 K zu erwarten. Thermohydraulische Modellierung der Transferleitung (Durchmesser LH₂-Leitung ca. 215 mm, gH₂-Leitung 270 mm) ohne Verladearm zeigen bis zu einem Dampfmassenanteil am Leitungseintritt von $x = 0,15$ geringe Verdampfungsverluste. Der Dampfmassenanteil erhöht sich um max. $0,007 \text{ kg}_{\text{Gas}} / \text{kg}_{\text{Flüssigkeit}}$. Absolut bedeutet das einen LH₂-Verlust von 201,6 kg/h – im Vergleich zu den vorliegenden Massenströmen ein sehr kleiner Anteil. Verladearm mit Drehgelenken und Notentriegelung (Emergency release device) verursachen nochmal die gleiche Menge an LH₂-Verlust.

Der LH₂-Transfer alleine durch Druckdifferenz wäre bei der Größenordnung der geforderten Massenströme ineffizient. Neben den Verdampfungsverlusten durch den kontinuierlichen Druckabbau in der Leitung können hohe Massenströme nur durch große Druckdifferenzen realisiert werden. Bei einer ggfs. begrenzten Druckstabilität des Speichers ist der dazu notwendige Druckaufbau nicht möglich. Für Druckdifferenzen von wenigen bar eignen sich bei den gegebenen Volumenströmen (ggfs. mehrstufige) Kreiselpumpen als LH₂-Transferpumpen, vergleiche dazu Kap. 6.3.

Literaturangaben

- (1) Kap. 7.2.1 in Verfondern, Karl (2008): Safety considerations on liquid hydrogen. Jülich: Forschungszentrum Zentralbibliothek (Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt, Bd. 10).
- (2) Häring, Heinz-Wolfgang (2007): Industrial Gases Processing, Print ISBN:9783527316854
- (3) Cigal, Jean-Charles (2016): Expanding use of hydrogen in the electronics industry, Specialty Gas Report Fourth Quarter 2016
- (4) U. Cardella, Large-scale Liquid Hydrogen Production and Supply, Vortrag 27.09.2019, Perth, online: <https://lngfutures.edu.au/wp-content/uploads/2019/10/Cardella-U.-Large-Scale-Liquid-H2-Production-and-Supply.pdf>
- (5) Petitpas, G., A.J. Simon: Liquid Hydrogen Infrastructure Analysis. LLNL-PRES-727907, DOE Hydrogen and Fuel Cells Annual Merit Review, Washington D.C., 2017
- (6) Reddi, K, et al.: HDSAM – Hydrogen Delivery Infrastructure Analysis. Argonne National Laboratory, <https://hdsam.es.anl.gov/>, aufgerufen 13.11.2018.

8

Nutzung von LH₂ in mobilen Anwendungen

Zu mobilen Anwendungen gehören

- LKW/PKWs, Busse (Straßentransport)
- Bergbau- und Baufahrzeuge
- Lokomotiven für Passagierzüge als auch für den Gütetransport
- Schiffe
- Flugzeuge

Die Transportmittel mit einer erforderlichen Wasserstofftankladung on-board von weniger als 50 kg werden tendenziell mit Druckwasserstofftank (300-700 bar) ausgerüstet. Dazu gehören z.B. PKWs, kleinere und mittlere LKWs und Busse.

Als sicher gilt auch die Annahme, dass die größeren Maschinen mit über 500 kg Wasserstoff on-board bevorzugt mit Flüssigwasserstofftank ausgerüstet werden. Dazu gehören Bergbau- und Baufahrzeuge, Lokomotiven für den Gütetransport, Schiffe und Flugzeuge. Im Bereich zwischen 50 kg und 500 kg können beide Technologien eingesetzt werden, die Entscheidung pro/contra ist oft von lokalen Gegebenheiten und Anforderungen abhängig.

Selbsterklärend werden die Tankstellen für Transportmittel mit Flüssigwasserstofftank on-board mit kryogenem Flüssigwasserstoff beliefert. Die Versorgung von Tankstellen für Transportmittel mit Druckwasserstofftanks erfolgt zurzeit entweder mit Flüssigwasserstoff oder mit Hochdruckwasserstoff-Trailer. In der Zukunft, wenn der Wasserstoffumsatz an den H₂-Tankstellen

zunehmen wird und die Marke von etwa 1 Tonne pro Tag überschritten wird, wird die Versorgung von Tankstellen und die entsprechende Infrastruktur höchstwahrscheinlich auf Flüssigwasserstoff LH₂ umgestellt.

Abschätzungen zur Effizienz von Energieketten und Antriebsstrang

Die Energieeffizienz einer fossilen Energiekette hat sich im Laufe der letzten Jahrzehnte deutlich verschlechtert, da Exploration und Transport immer aufwändiger und energieintensiver geworden sind. Das konnten zwar die Effizienzsteigerungen bei den fossilen Verbrennungsmotoren teilweise kompensieren, trotzdem erreichen nur ca. 18% bis 33% der im Rohöl gespeicherten Energie die Antriebsachse von Fahrzeugen. Verwendet man komprimiertes H₂-Gas als Treibstoff in einem Wasserstoffmotor, so kann man ca. 27% des Energiegehaltes auf der Antriebsseite CO₂-frei umsetzen; ersetzt man den Wasserstoffmotor durch die Kombination von Brennstoffzelle und e-Motor, so entfallen ca. >28% auf der Antriebsachse.¹

Wird verflüssigter grüner H₂ (LH₂) als Treibstoff eingesetzt, so erreichen -ohne weitere Systemverbesserung- über Brennstoffzelle und konventionellen e-Motor ca. 29% des Energiegehaltes die Antriebsachse (Abbildung 8.1).¹

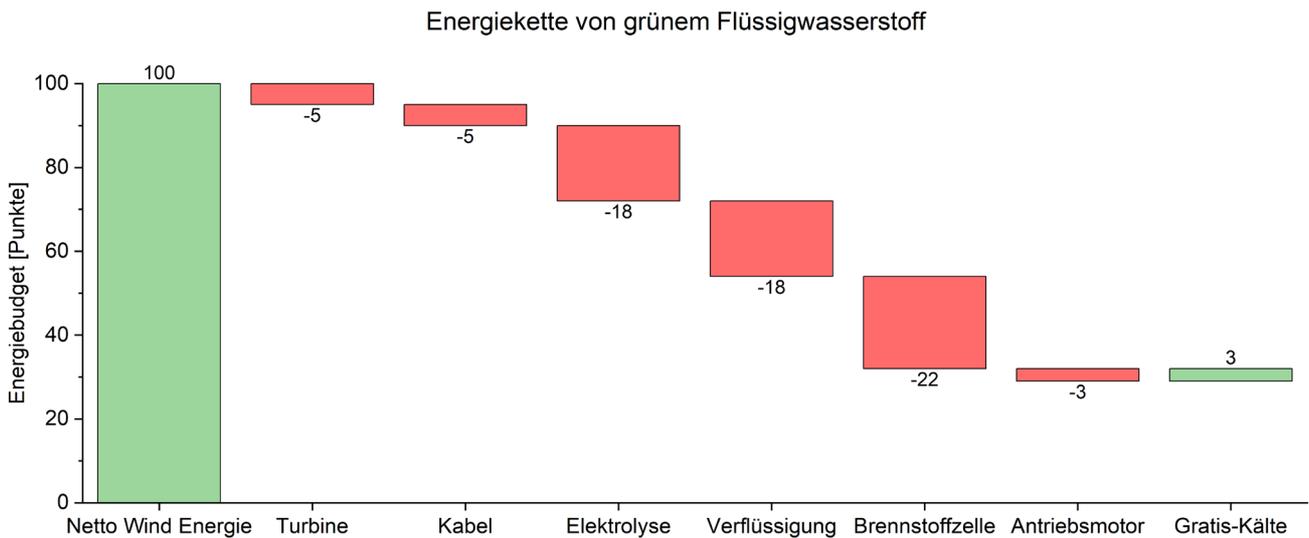


Abbildung 8.1: Energiekette von grünem Flüssigwasserstoff für Fahrzeuge.

Abhängig vom Wirkungsgrad der Brennstoffzelle (aktuell 50%...60%) liefert der erforderliche LH₂ eine maximale Kälteleistung von >3% Punkten, so dass im Antriebsstrang dann 32% des initialen Energiebudgets.

Die entsprechende Kühltechnik bietet über optimierte Designs noch weitere Effizienzsteigerungspotenziale des Antriebsstrangs.

Das initiale Energiebudget von 100 Punkten wird über erneuerbare Energien bereitgestellt (hier: Windkraft). Die elektrische Energieerzeugung arbeitet mit ca. 95% Effizienz und führt zu einer Verfügbarkeit von nur 95 Punkten. Die Übertragung per Kabel, die Wasserstoffherzeugung per Elektrolyse, und die Verflüssigung (alle noch mittels erneuerbarer Energie!) reduzieren jeweils um 5, 18 und 18 Punkte.

Die Brennstoffzelle und der Antriebsmotor im Fahrzeug reduzieren um 22 bzw. 3 Punkte.

Bei Verwendung der „Gratis-Kälte“ des Flüssigwasserstoffs vor Einspeisung in die Brennstoffzelle anstatt aufwändiger dedizierter Kühltechnik für den elektrischen Antriebsstrang ergibt eine Erhöhung der verfügbaren Energie für die Antriebsachse um 3

Punkte, so dass man final eine Effizienz von 32 vH. Punkten erreicht.

Fahrzeuge und Energiebedarf

Insbesondere die Fahrzeuggröße und das umgebende Medium ergeben besondere Anforderungen an die Art der Energiespeicherung. Beispielsweise wird eingeschätzt, dass bei Umstellung von Streckendiesellokomotiven, Flugzeugen und großen Baumaschinen auf Wasserstoffbetrieb die erforderliche Energiemenge nur in Form von LH₂ mitgeführt werden kann. Tabelle 8.1 gibt einen Überblick.

Die Brennstoffzelle im Fahrzeug

Wesentlich für eine Durchdringung der H₂-getriebenen Fahrzeuge ist eine Tankstellen-Infrastruktur. Stand 2020 gab es weltweit ca. 540 H₂-Tankstellen, die meisten in Japan, Deutschland, China und den USA.

Tabelle 8.1: Typische Leistungs- und Energiebedarfe verschiedener Fahrzeuge mit wichtigen Kenngrößen.

| Fahrzeug | Typischer Leistungsbedarf | Typischer Energiebedarf | Spezifische Kenngröße(n) |
|-------------|---------------------------|-------------------------|--|
| PKW | 30 kW | 45 kWh | Effizienz der Energiekette |
| LKW | < 0,4 MW | <5 MWh | Volumetrische und gravimetrische Energiedichte |
| Schiff | (2...20) MW | 240 MWh | Volumetrische Energiedichte, CO ₂ -Freiheit |
| Regionalzug | < 0,4 MW | <5 MWh | CO ₂ -Freiheit |
| Lokomotive | (1 ... 3) MW | (20 ... 60) MWh | Volumetrische Energiedichte |
| Flugzeug | (4...25) MW | 51 MWh ² | Gravimetrische (und volumetrische) Energiedichte |

LH₂ ermöglicht in schweren Fahrzeugen große Reichweiten und stellt Kälteleistung zur Verfügung.

Zwar wächst die Anzahl, aber die Zuwachsrate schwankt jährlich. Die Anzahl der FCEV weltweit betrug Ende 2020 ca. 34800 Fahrzeuge, davon fahren ca. 2/3 in Asien. Gegenstand aktueller Forschung ist die Nutzung von FCEV als mobiles sektorenkoppelndes Element zur dezentralen Versorgung von verschiedenen Gebäuden mit elektrischer und thermischer Energie. Für Brennstoffzellen im Fahrzeug ist die Alltagstauglichkeit nachgewiesen, der realistische H₂-Verbrauch liegt bei ca. 1.2 kg/100 km, und erhöhte Wartungskosten gegenüber ICEV sind nicht zu erwarten. Eine Herausforderung ist noch die Kühlung der Brennstoffzelle (insbesondere in LKW, s.u.). Forschungsbedarf besteht noch bzgl. Kostenreduktionspotenzialen, Lebensdauer und Wirkungsgrad. Gesetzliche Rahmenbedingungen zur Begünstigung der umweltrelevanten Systemeigenschaften (z.B. Mautbefreiung) erscheinen hilfreich und angebracht.

Wasserstoffmotoren im Fahrzeug

Bei Wasserstoffmotoren ist die ottomotorische Verbrennung gehört zum Stand der Technik, bereits in 2000-er Jahren wurden entsprechende Autos von BMW kommerzialisiert, aber auch H₂-Fahrzeuge von Daimler und Opel mit Wasserstoffmotoren haben die Kommerzialisierungsphase erreicht. Für die Umstellung auf Wasserstoff war vor allem die niedrige Kloppfestigkeit von Wasserstoff ein Hindernis. Zum Erreichen eines hohen Wirkungsgrades müssen die fremd- und selbstzündende Verbrennung (auch für hochaufgeladene Motoren) noch weiterentwickelt werden. Ein Lebensdauernachweis von modernen Wasserstoff-Motoren und die Verträglichkeiten mit modernen Werkstoffen ist noch nicht vollständig bestätigt. Jedoch werden Autos mit Wasserstoffmotor von Toyota in Autohäuser zum Kauf bereits angeboten. Die NO_x-Emissionen sind bereits auf einem sehr niedrigen Niveau und können unter den geringsten Wert von EURO6d Dieselmotoren reduziert werden. Eine politische Akzeptanz als Zero-Emission steht flächendeckend noch aus.

Zwar erscheinen die Wartungskosten höher als bei einem elektrischen Antriebsstrang, jedoch kann man weitgehend auf etablierten Techniken zurückgreifen und der Wasserstoffmotor erscheint vorteilhaft für Hochlastanwendungen.

Wasserstoff & Antriebsstrang

In elektrischen Fahrzeugen ist nicht nur die elektromagnetische Auslegung der Komponenten wichtig. Für eine hohe Effizienz ist insbesondere eine fortschrittliche Kühlstrategie relevant. Beispielsweise verfügt der aktuelle Audi e-Tron GT über vier koppelbare Kühlsysteme für Batterie, Leistungselektronik, e-Motoren, Ladetechnik und Klimaanlage. Deutlich wird die Bedeutung der Wärmeabfuhr auch im Verhältnis von Patenten zum elektromagnetischen Design zur Kühlung von e-Motoren (Recherche 2021): 3080 zu 63021. D.h., auf die Kühlung von e-Motoren wird ca. 20-fach mehr Entwicklungsaufwand als in die Elektromagnetik aufgewandt.

LH₂ kann diesen technischen Aufwand deutlich reduzieren, denn LH₂ kann bis zum Einsatz in der Brennstoffzelle Wärmeenergie (ca. 1.2 kWh/kg) aufnehmen.³ Rein rechnerisch bräuchte ein LH₂-betriebener LKW keine dedizierten Kühlsysteme für den Antriebsstrang nach der Brennstoffzelle mehr. Zur Optimierung des Gesamtsystems besteht noch Forschungsbedarf.

Fazit

Abhängig von Produktionssteigerung und Fahrzeugtyp werden FCEV und BEV in den Jahren 2021-31 günstiger als ICEV.^{4,5} Ein Ausbau der H₂-Tankstelleninfrastruktur und weitere rechtliche Rahmenbedingungen erscheinen sinnvoll. Fahrzeuge mit grünem H₂ als Kraftstoff tragen zum Umbau und zur Entlastung eines nachhaltigen elektrischen Energiesystems bei und fügen sich in eine nachhaltige Energieversorgungsstrategie unter den Randbedingungen der Sektorenkopplung und einschließlich Primärenergieimporten ein. Der Wasserstoffmotor findet eine Option in Hochlastanwendungen.

Die Nutzung von LH₂ nicht nur als Treibstoff, sondern auch als „Gratis-Kühlung“ kann die Effizienz der Energieketten und Fahrzeuge deutlich steigern. Weiterhin bietet LH₂ ein optimales „Habitat“ für Hochtemperatursupraleiter (HTS), die nicht über andere Techniken auf niedrigem Temperaturniveau gehalten werden müssen, und die aufgrund der verlustfreien hohen Stromdichte zu einer weiteren beträchtlichen Effizienz- und kompakten Leistungssteigerung im Antriebsstrang führen.

Eine tiefe Marktdurchdringung dieser Technologien sollte über politische Rahmenbedingungen gestützt werden, die das gesamte Vorteilsportfolio würdigen (z.B. CO₂-freie(r) Mobilität und Transport über Mautbefreiung) bzw. Einpreisung der Umweltkosten auch in die fossilen Energieträger

Literaturangaben

- (1) Entsprechend einer sehr konservativen Abschätzung. Größere Werte sind realistisch und möglich, weitere Steigerungen sind zu erwarten.
- (2) A320: Kerosin-Verbrauch 2700 l/h; Energiedichte Kerosin: 9.5 kWh/l; Kerosinleistung: 25.650 MWh/h; typische Mission von 2h ergibt 51.3 MWh
- (3) Peschka, Walter (1984): Flüssiger Wasserstoff als Energieträger. Technologie und Anwendungen. 1. Aufl. Wien: Springer (Innovative Energietechnik): Verdampfungsenthalpie $4.48 \cdot 10^5 \frac{\text{Ws}}{\text{kg}}$;
Enthalpiedifferenz Siedepunkt -300 K: $4 \cdot 10^6 \frac{\text{Ws}}{\text{kg}}$; zusammen: $4.448 \cdot 10^6 \frac{\text{Ws}}{\text{kg}} = 1.23556 \text{ kWh/kg}$
- (4) Kraus, S. et al. – „Vehicle Cost Analysis for Road Vehicles until 2050“, Proceedings of 30th Aachen Colloquium Sustainable Mobility 2021
- (5) Mit Wasserstoff zur Klimaneutralität – von der Forschung in die Anwendung Beiträge zur FVEE-Jahrestagung 2021, online: https://www.fvee.de/wp-content/uploads/2022/07/th2021_fvee.pdf

9

Kombination von LH₂ und Supraleitung

Besonders der Einsatz supraleitender Materialien in konventionellen Anwendungsgebieten eröffnet den Raum für technischen Fortschritt. In allen bisherigen Anwendungen der Supraleitung, z.B. in der Energie- und Medizintechnik, muss die erforderliche kryogene Temperatur durch eine aufwendige Kühlung realisiert werden. Der verlustfreie Stromtransport tritt nur auf, wenn der Supraleiter unterhalb der Sprungtemperatur abgekühlt und bei dieser Temperatur gehalten wird. Üblicherweise wird flüssiges Helium bei 4,2 Kelvin (-269 °C) für diesen Zweck eingesetzt und mit hohem Energieaufwand verflüssigt, bzw. stetig rückkondensiert. Diese Kälte wird mit dem LH₂ quasi ohne Mehraufwand bei ca. 20 Kelvin mitgeliefert. Die Auswahl geeigneter Supraleiter für Motoren, Magnetfelderzeugern, Lagern, etc. lassen eine Vielzahl gerätetechnischer Innovationen zu. Innerhalb der logistischen Kette hat der Einsatz der Supraleitung das Potential, die bei der Herstellung von LH₂ eingesetzte Energie zu einem großen Teil durch Verlustvermeidung „zurückzugewinnen“.

Kombinierte Übertragung von LH₂ und elektr. Energie („Hybride Energieübertragung“)

Die Bandbreite des um 2045-2050 erwarteten Wasserstoffbedarfs in Deutschland variiert zwischen verschiedenen Studien und Szenarien je nach Rahmenbedingungen stark zwischen ca. 100 und 900 TWh. ¹

^{2,3,4,5,6,7,8,9,10,11} Wie in Kap. 8 betrachtet, ist Flüssig-Wasserstoff aufgrund seiner Energiedichte ein möglicher Kraftstoff für große und schwer zu elektrifizierende mobile Anwendungen, wie schwere LKW, Schiffe oder Flugzeuge.¹² Wenn nennenswerte Anteile der oben genannten mobilen Anwendungen mit Flüssig-Wasserstoff als Treibstoff realisiert werden, könnten 2045-2050 pro Jahr in Deutschland, Flüssig-Wasserstoff-Bedarfe in der Größenordnung von über 100 TWh oder mehreren Millionen Tonnen Wasserstoff erreicht werden (nach eigenen Berechnungen angelehnt an ⁷ und ⁹).

Der Gesamt-Wasserstoff-Bedarf Deutschlands wird zu einem Großteil durch Importe und dabei auch durch Übersee-Importe per Schiff erfolgen. ^{3,5,6,7,8,11,13} Flüssig-Wasserstoff kann dabei ein relevanter Import-Vektor sein (siehe auch Kap. 6). ^{14,15,16,17,18} Um den Bedarf an elektrischer Leistung in Deutschland zur Verflüssigung von Wasserstoff zu minimieren und weiteren Nutzen aus der tiefkalten Flüssigkeit zu ziehen, sollte insbesondere per Schiff importierter Flüssig-Wasserstoff innerhalb Deutschlands in flüssiger Form zu den LH₂-Anwendern weiter transportiert werden. Dadurch könnten Umwandlungsverluste vermieden werden.

Behältergebundene Fahrzeuge übernehmen derzeit den LH₂-Transport, zum Beispiel per LKW. Der künftige Transport zu stark lokalisierten Abnehmern könnte mit einem kontinuierlich hohen LH₂-Bedarf per LH₂-Pipeline erfolgen – zum Beispiel an großen Flughäfen.^{19,29}

„hybride Pipelines“ kombinieren den Transport von Strom und LH₂.

LH₂-Pipeline-Transport ist derzeit bereits in einigen Anwendungen, insbesondere der Betankung von Raketen²¹ oder auch innerhalb von industriellen Verflüssigungs-Anlagen, realisiert.

Neben dem erwarteten stark zunehmenden Wasserstoff-Bedarf wird auch der elektrische Energiebedarf sowie der Übertragungsbedarf in den kommenden Jahren in Deutschland zunehmen.^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11} Daher kann der Transport von chemischer Energie in einer LH₂-Pipeline mit dem besonders effizienten Transport von Strom in einem Supraleiter zu einer „hybriden Pipeline“ kombiniert werden. Dabei wird das tiefkalte Temperaturniveau von LH₂ zur Kühlung des Supraleiters verwendet und liefert mit geringem Mehraufwand zur LH₂-Pipeline eine supraleitende Stromtrasse. Diese Trassenbündelung ist besonders vorteilhaft in Regionen dichter Bebauung oder mit hohem Durchleitungsbedarf.

Die heute bekannten technischen Supraleiter erfordern eine Kühlung unter -163 °C (110 K), sodass derzeit – neben Kältemaschinen – insbesondere die tiefkalten, verflüssigten Gase Helium (Siedetemperatur 4.2 K (-269 °C) bei Umgebungsdruck) und Stickstoff (Siedetemperatur 77 K (-196 °C) bei Umgebungsdruck) zur Kühlung in den supraleitfähigen Zustand eingesetzt werden.

Ist der Zustand der Supraleitung erreicht, weist das Material keinen elektrischen Widerstand mehr auf und es können hohe Ströme – insbesondere Gleichströme – elektrisch verlustarm übertragen werden. Die maximale Stromtragfähigkeit, der sogenannte kritische Strom I_c , eines Supraleiters ist temperaturabhängig und nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

Der Hochtemperatur-Supraleiter REBCO ist unterhalb von ca. 90 K (-183 °C) supraleitend und wird als flaches Band hergestellt – für Details wird auf ²² verwiesen. Bei Kühlung mit Flüssig-Stickstoff kann ein vier Millimeter breites REBCO-Band Ströme von 160 Ampere elektrisch verlustfrei übertragen. Bei Kühlung mit Flüssig-Wasserstoff erhöht sich dieser Wert auf nahezu 1000 Ampere.²³

Durch Verseilen zu einem Kabel kann die Stromtragfähigkeit weiter gesteigert werden und es werden elektrische Übertragungsleistungen im Bereich von 100 Megawatt und mehr bei Betrieb mit Mittelspannung (z. B. 20 kV) möglich.

Es wurden mit Flüssig-Stickstoff gekühlte supraleitende DC- und AC-Kabel entwickelt und teilweise über mehrere Jahre erfolgreich im Netz betrieben. Das 2020 begonnene Projekt SuperLink adressiert ein 12 km langes supraleitendes 110 kV Kabel für 500 MVA in München.²⁴ Vorteile von supraleitenden Kabeln gegenüber konventionellen Lösungen sind unter anderem der geringere Raumbedarf für die Trassenführung, geringere elektrische Verluste, höhere Leistungsdichten und die Möglichkeit durch höhere Ströme eine vorgegebene Leistung auf einem geringeren Spannungsniveau zu übertragen.²⁵

Da ein supraleitendes DC-Kabel für sich nur geringe elektrische Verluste aufweist, wird eine, zum LH₂-Transport bereits vorhandene LH₂-Pipeline, durch das supraleitende Kabel im abgekühlten Zustand und Betrieb nur in sehr geringem Umfang zusätzlich thermisch belastet. Somit lässt sich dann die bereits hohe Übertragungsleistung einer LH₂-Pipeline durch die Integration einer supraleitenden Übertragungsleitung noch weiter steigern.

Die kombinierte Nutzung einer kryogen-führenden Leitung zur Kühlung von Supraleitern wurde bereits in den 1970er Jahren vorgeschlagen²⁶ und insbesondere in Kombination mit Hochtemperatursupraleitern (MgB₂) mit Übertragungsleistungen im GW-Bereich diskutiert^{27,28,29,30,31,32} und dafür eine vertiefte Infrastruktur-Integration vorgeschlagen.³³ Erste Demonstratoren des kombinierten Energietransports mit dem Supraleiter MgB₂ mit elektrischen und Flüssig-Wasserstoff-Übertragungsleistungen im Bereich von je ca. 50-75 MW wurden 2013 – 2015 erfolgreich getestet.^{34,35,36,37}

Fortschritte bei der Herstellung des Supraleiters REBCO machen dieses Material auch für Anwendungen in der hybriden Energieübertragung interessant, da sich durch die hohe kritische Temperatur eine deutlich höhere Temperaturmarge und damit Betriebssicherheit und -reserve einstellen lässt – verglichen mit dem bisher erprobten Material MgB₂.

Die Entwicklung und der Test eines hybriden Kabels und seiner Komponenten in einer Demonstrator-Umgebung sowie die Bewertung des vorteilhaften Einsatzes sind Gegenstand aktueller Forschungen innerhalb des Vorhabens.

LH₂ + HTS in der Energietechnik

Ein weitergehender, zweiter Ansatz ist die Anpassung der elektrischen Betriebsmittel an die neuen Kühloptionen mittels LH₂. Ein Beispiel ist die Anwendung von kryogekühlten Zwischenkreisen (mittels supraleitender Komponenten) in Umrichtern oder die Ausgestaltung von galvanischen Trennungen (Transformatoren,

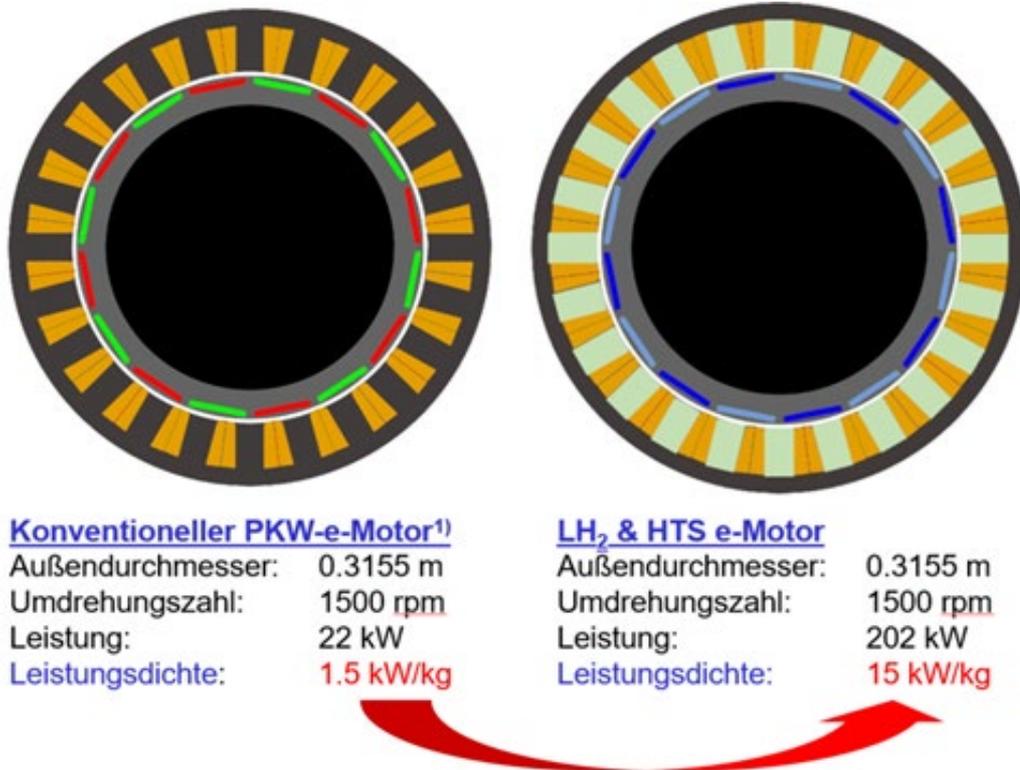


Abbildung 9.1: Links: Querschnitt eines konventionellen synchronen e-Motors eines Honda Accord mit konventionellen Seltenerd-Magneten im Rotor, Eisenzähnen und Kupferwicklungen im Stator und entsprechenden Leistungsdaten.

Rechts: Querschnitt eines LH₂-gekühlten synchronen e-Motors gleichen Durchmessers mit einem HTS-Feldspulen-erregten Rotor, Luftzähnen und Kupferwicklungen im Stator und entsprechenden Leistungsdaten.

Spulen) an den Terminals von elektrischen Übertragungsleitungen, die damit auch den Eintrag von parasitärer Wärme vermeiden.

LH₂ + HTS in Mobilen Anwendungen

In vielfachen Demonstratoren wurde die überlegene Effizienz von elektrischen rotierenden Maschinen basierend auf Hochtemperatursupraleitern (HTS) gezeigt. Da HTS größte elektrische Stromdichten (bis zu >600 A/mm²) verlustfrei leiten, entsteht in diesen Maschinen keine ohmsche Abwärme. Der Stand der Technik zeigt das bei realisierten Maschinen in Anwendungen von Generatoren und Schiffsmotoren, und kürzlich auch bei elektrischen Antriebsmaschinen für Flugzeuge. Besondere Systemvorteile werden erzielt, wenn man die elektromagnetischen Vorteile von HTS (größere nutzbare Stromdichten und Magnetfelder) auch im Design der Maschinen nutzt und so besonders effiziente und kompakte (high power-to-mass-ratio) rotierende Maschinen konstruiert.

Verwendet man zur Abkühlung der e-Maschinen den Treibstoff LH₂, so benötigt man keine weitere Kühltechnik und kann die Verluste gegenüber konventionellen Maschinen um mehr als 80 % reduzieren.

Beispielhaft wurde für einen (etwas älteren, aber gut bekannten) e-Motor eines Honda Accord nur ein einfaches elektromagnetisches Basis-Design mit HTS durchgeführt, was bei ansonsten gleichen Betriebsdaten zu einer Steigerung der Leistungsdichte um den Faktor 10 führte (Abbildung 9.1).

Literaturangaben

- (1) Boston Consulting Group (BCG) (2021): Klimapfade 2.0. Ein Wirtschaftsprogramm für Klima und Zukunft. Gutachten für den BDI. Bundesverband der Deutschen Industrie (BDI), zuletzt geprüft am 18.03.2022.
- (2) Boston Consulting Group (BCG); Prognos (2018): Klimapfade für Deutschland. Unter Mitarbeit von Philipp Gerbert, Patrick Herhold, Jens Burchardt, Stefan Schönberger, Florian Rechenmacher, Almut Kirchner et al. Hg. v. Bundesverband der Deutschen Industrie (BDI). Online verfügbar unter <https://web-assets.bcg.com/e3/06/1c25c60944a09983526ff173c969/klimapfade-fuer-deutschland.pdf>, zuletzt geprüft am 05.04.2022.
- (3) Brandes, Julian; Haun, Markus; Wrede, Daniel; Jürgens, Patrick; Kost, Christoph; Henning, Hans-Martin (2021): Wege zu einem klimaneutralen Energiesystem. Die deutsche Energiewende im Kontext gesellschaftlicher Verhaltensweisen. Update November 2021: Klimaneutralität 2045. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE. Freiburg, zuletzt geprüft am 23.02.2022
- (4) Bründlinger, Thomas; König, Julian Elizalde; Frank, Oliver; Gründig, Dietmar; Jugel, Christoph; Kraft, Patrizia et al. (2018): dena-Leitstudie Integrierte Energiewende: Impulse für die Gestaltung des Energiesystems bis 2050. Ergebnisbericht und Handlungsempfehlungen. Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena). Berlin, zuletzt geprüft am 23.02.2022.
- (5) Jugel, Christoph; Albicker, Martin; Bamberg, Carsten; Battaglia, Manuel; Brunken, Elias; Bründlinger, Thomas et al. (2021): dena-Leitstudie Aufbruch Klimaneutralität. Abschlussbericht. Eine gesamtgesellschaftliche Aufgabe. Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), zuletzt geprüft am 18.03.2022.
- (6) Luderer, Gunnar; Kost, Christoph; Sörgel, Dominika (2021): Deutschland auf dem Weg zur Klimaneutralität 2045 - Szenarien und Pfade im Modellvergleich. Potsdam (Ariadne-Report), zuletzt geprüft am 17.03.2022.
- (7) Lux, Benjamin; Sensfuß, Frank; Kiefer, Christoph; Bernath, Christiane; Deac, Gerda (2021): Langfristszenarien 3 – Bericht Energieangebot. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). Karlsruhe, zuletzt geprüft am 15.03.2022.
- (8) Prognos; Öko-Institut; Wuppertal-Institut (2021): Klimaneutrales Deutschland 2045. Wie Deutschland seine Klimaziele schon vor 2050 erreichen kann. Langfassung. 1.0. Aufl. Stiftung Klimaneutralität, Agora Energiewende, Agora Verkehrswende, zuletzt geprüft am 23.02.2022.
- (9) Sensfuß, Frank; Lux, Benjamin; Bernath, Christiane; Kiefer, Christoph; Pfluger, Benjamin; Kleinschmitt, Christoph et al. (2021): Langfristszenarien 3 - Kurzbericht. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). Karlsruhe, zuletzt geprüft am 15.03.2022.

Literaturangaben

- (10) Sterchele, Philip; Brandes, Julian; Heilig, Judith; Wrede, Daniel; Kost, Christoph; Schlegl, Thomas et al. (2020): Wege zu einem klimaneutralen Energiesystem. Die deutsche Energiewende im Kontext gesellschaftlicher Verhaltensweisen. Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE. Freiburg, zuletzt geprüft am 23.02.2022.
- (11) Robinius, Martin; Markewitz, Peter; Lopion, Peter; Kullmann, Felix; Heuser, Philipp-Matthias; Syranidis, Konsantinos et al. (2020): Wege für die Energiewende: kosteneffiziente und klimagerechte Transformationsstrategien für das deutsche Energiesystem bis zum Jahr 2050. Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag (Energie & Umwelt / Energy & Environment). Online verfügbar unter https://juser.fz-juelich.de/record/877960/files/Energie_Umwelt_499.pdf, zuletzt geprüft am 23.02.2022.
- (12) P. 68 in, IEA (2021): Global Hydrogen Review 2021. International Energy Agency. Paris, zuletzt geprüft am 14.03.2022.
- (13) Boston Consulting Group (BCG) (2021): Klimapfade 2.0. Ein Wirtschaftsprogramm für Klima und Zukunft. Gutachten für den BDI. Bundesverband der Deutschen Industrie (BDI), zuletzt geprüft am 18.03.2022.
- (14) Hydrogen Council, McKinsey & Company (2021): Hydrogen Insights - A perspective on hydrogen investment, market development and cost competitiveness.
- (15) Heuser, Philipp (2021): Weltweite Infrastruktur zur Wasserstoffbereitstellung auf Basis erneuerbarer Energien. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment. RWTH Aachen University, Jülich. Online verfügbar unter <https://juser.fz-juelich.de/record/893099>, zuletzt geprüft am 07.04.2022.
- (16) Joint Research Centre (JRC) (2021): Assessment of Hydrogen Delivery Options. Unter Mitarbeit von Rafael Ortiz-Cebolla, Francesco Dolci und Eveline Weidner. Hg. v. European Commission (Science for Policy Briefs), zuletzt geprüft am 14.03.2022.
- (17) Pfnigg, Maximilian; Gerhardt, Norman; Pape, Carsten; Böttger, Diana (2017): Mittel- und langfristige Potenziale von PTL- und H2-Importen aus internationalen EE-Vorzugsregionen. Teilbericht. Auftraggeber: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Förderkennzeichen: 16EM3007, Förderprogramm Erneuerbar Mobi. Hg. v. Fraunhofer-Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (Fraunhofer IWES) Institutsteil Kassel. Kassel. Online verfügbar unter http://www.energieversorgung-elektromobilitaet.de/includes/reports/Teilbericht_Potenziale_PTL_H2_Importe_FraunhoferIWES.pdf, zuletzt geprüft am 14.04.2022.

Literaturangaben

- (18) Hank, Christoph; Sternberg, André; Köppel, Nikolas; Holst, Marius; Smolinka, Tom; Schaadt, Achim et al. (2020): Energy efficiency and economic assessment of imported energy carriers based on renewable electricity. In: Sustainable Energy Fuels 4 (5), S. 2256–2273. DOI: 10.1039/D0SE00067A.
- (19) Hoelzen, J.; Flohr, M.; Silberhorn, D.; Mangold, J.; Bensmann, A.; Hanke-Rauschenbach, R. (2022): H2-powered aviation at airports – Design and economics of LH2 refueling systems. In: Energy Conversion and Management: X 14, S. 100206. DOI: 10.1016/j.ecmx.2022.100206.
- (20) Busch, Toni; Gillissen, Bastian; Linsen, Jochen; Stolten, Detlef (2021): Analyse von Transport-Optionen für flüssigen Wasserstoff in Deutschland. In: TU Wien (Hg.): IEWT 2021. Das Energiesystem nach Corona: Irreversible Strukturänderungen - Wie? 12. Internationale Energiewirtschaftstagung der TU Wien. Wien, Austria, 8.-10.09.2021. TU Wien.
- (21) Granath, Bob (2018): Innovative Liquid Hydrogen Storage to Support Space Launch System. In: NASA, 19.12.2018. Online verfügbar unter <https://www.nasa.gov/feature/innovative-liquid-hydrogen-storage-to-support-space-launch-system>, zuletzt geprüft am 10.05.2022.
- (22) Noe, Mathias; Bauer, Markus (2021): Ohne Widerstand in die Anwendung. In: Phys. Unserer Zeit 52 (6), S. 290–297. DOI: 10.1002/piuz.202101615.
- (23) Wimbush, Stuart; Strickland, Nick (2019): Critical current characterisation of THEVA Pro-Line 2G HTS superconducting wire. figshare. Dataset. <https://doi.org/10.6084/m9.figshare.3759327.v2>
- (24) Ein aktueller Überblick findet sich in T. Arndt and M. Noe: „Superconductivity for Green Energy“, EUCAS 2021. Sowie Noe, Mathias; Bauer, Markus (2021): Ohne Widerstand in die Anwendung. In: Phys. Unserer Zeit 52 (6), S. 290–297. DOI: 10.1002/piuz.202101615.
- (25) Thomas, Heiko; Marian, Adela; Chervyakov, Alexander; Stückrad, Stefan; Salmieri, Delia; Rubbia, Carlo (2016): Superconducting transmission lines – Sustainable electric energy transfer with higher public acceptance? In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 55, S. 59–72. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.041.
- (26) W. J. R. Bartlit, F. J. Edeskuty and E. F. Hammel, (1972) "Multiple use of cryogenic fluid transmission lines", Proc. ICEC4, pp. 177-180
- (27) Grant, Paul M.: Cryo-delivery Systems for the Co-transmission of Chemical and Electrical Power. In: AIP Conference Proceedings: AIP, S. 291–301.

Literaturangaben

- (28) Grant, P. M. (2005): The SuperCable: Dual Delivery of Chemical and Electric Power. In: IEEE Transactions on Applied Superconductivity 15 (2), S. 1810–1813. DOI: 10.1109/tasc.2005.849298.
- (29) S. Yamada, et al., (2010): Conceptual design of 1 GW class hybrid energy transfer line of hydrogen and electricity. In: J. Phys.: Conf. Ser. 234 (3), S. 32064
- (30) Morandi, Antonio (2015): HTS dc transmission and distribution: concepts, applications and benefits. In: Superconductor Science and Technology 28 (12), S. 123001. DOI: 10.1088/0953-2048/28/12/123001.
- (31) Chen J., Zhang G., Qiu Q. (2020): Simulation and experiment on superconducting DC energy pipeline cooled by LNG. In: Cryogenics 112.
- (32) Thomas, Heiko; Marian, Adela; Chervyakov, Alexander; Stückrad, Stefan; Salmieri, Delia; Rubbia, Carlo (2016): Superconducting transmission lines – Sustainable electric energy transfer with higher public acceptance? In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 55, S. 59–72. DOI: 10.1016/j.rser.2015.10.041.
- (33) Markowz, G.; Dylla, A.; Elliger, T. (2010): icefuel® - An Infrastructure System for Cryogenic Hydrogen Storage, Distribution and Decentral Use. In: Detlef Stolten (Hg.): Proceedings / 18th World Hydrogen Energy Conference 2010 - WHEC 2010: Proceedings. Jülich: Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek (Schriften des Forschungszentrums Jülich: Reihe Energie & Umwelt, vol. 78,1), S. 365–371.
- (34) V. Vysotsky, et al. (2013): Hybrid Energy Transfer Line With Liquid Hydrogen and Superconducting MgB₂ -Cable—First Experimental Proof of Concept. IEEE Trans. Appl. Supercond. 23 (3), S. 5400906.
- (35) V. Vysotsky, et al. (2015): New 30-m Flexible Hybrid Energy Transfer Line With Liquid Hydrogen and Superconducting MgB₂ Cable—Development and Test Results. In: IEEE Trans. Appl. Supercond. 25 (3), S. 1–5. Art. ID: 5400205
- (36) Vysotsky, V. S.; Antyukhov, I. V.; Firsov, V. P.; Blagov, E. V.; Kostyuk, V. V.; Nosov, A. A. et al. (2015): Energy Transfer with Hydrogen and Superconductivity – The Review of the First Experimental Results. In: Physics Procedia 65, S. 299–302. DOI: 10.1016/j.phpro.2015.05.158.
- (37) Vysotsky, V. S.; Antyukhov, I. V.; Firsov, V. P.; Blagov, E. V.; Kostyuk, V. V.; Nosov, A. A. et al. (2015): Cryogenic Tests of 30 m Flexible Hybrid Energy Transfer Line with Liquid Hydrogen and Superconducting MgB₂ Cable. In: Physics Procedia 67, S. 189–194. DOI: 10.1016/j.phpro.2015.06.033.