

ATZ/MTZ-Fachbuch

Manfred Klell
Helmut Eichlseder
Alexander Trattner



Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik

Erzeugung, Speicherung, Anwendung

4. Auflage

Die komplexe Technik heutiger Kraftfahrzeuge und Antriebsstränge macht einen immer größer werdenden Fundus an Informationen notwendig, um die Funktion und die Arbeitsweise von Komponenten oder Systemen zu verstehen. Den raschen und sicheren Zugriff auf diese Informationen bietet die Reihe ATZ/MTZ-Fachbuch, welche die zum Verständnis erforderlichen Grundlagen, Daten und Erklärungen anschaulich, systematisch, anwendungsorientiert und aktuell zusammenstellt.

Die Reihe wendet sich an Ingenieure der Kraftfahrzeugentwicklung und Antriebstechnik sowie Studierende, die Nachschlagebedarf haben und im Zusammenhang Fragestellungen ihres Arbeitsfeldes verstehen müssen und an Professoren und Dozenten an Universitäten und Hochschulen mit Schwerpunkt Fahrzeug- und Antriebstechnik. Sie liefert gleichzeitig das theoretische Rüstzeug für das Verständnis wie auch die Anwendungen, wie sie für Gutachter, Forscher und Entwicklungsingenieure in der Automobil- und Zulieferindustrie sowie bei Dienstleistern benötigt werden.

Manfred Klell · Helmut Eichlseder ·
Alexander Trattner

Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik

Erzeugung, Speicherung, Anwendung

4., aktualisierte und erweiterte Auflage



Springer Vieweg

Manfred Klell
HyCentA Research GmbH
Graz, Österreich

Alexander Trattner
HyCentA Research GmbH
Graz, Österreich

Helmut Eichlseder
TU Graz
Graz, Österreich

ATZ/MTZ-Fachbuch
ISBN 978-3-658-20446-4
<https://doi.org/10.1007/978-3-658-20447-1>

ISBN 978-3-658-20447-1 (eBook)

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

Springer Vieweg

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 2008, 2010, 2012, 2018

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften. Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Umschlaggestaltung: © Alexander Trattner

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Vieweg ist Teil von Springer Nature

Die eingetragene Gesellschaft ist Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Abraham-Lincoln-Str. 46, 65189 Wiesbaden, Germany

Vorwort

Es freut uns sehr, dass nach der 1. Auflage im Jahre 2008 nunmehr die 4. aktualisierte und erweiterte Auflage dieses Studienbuchs vorliegt. Das zeigt einerseits das anhaltende Interesse am Thema Wasserstoff, andererseits den Erfolg des Konzepts des Buches, einen möglichst umfassenden Überblick zum Thema zu geben und auf aktuelle Entwicklungen vor allem in der Fahrzeugtechnik im Detail einzugehen. Der Inhalt des Buchs wurde in allen Abschnitten aktualisiert, vor allem das Thema Anwendung des Wasserstoffs in der Brennstoffzelle wurde erweitert und vertieft.

Angesichts zunehmender Umweltbelastung und global steigenden Energiebedarfs bietet sich die Nutzung von Wasserstoff als schadstofffreie Alternative zu fossilen Energieträgern an. Vor allem die Ansätze zur Eindämmung des Klimawandels haben der Vision der Dekarbonisierung durch Energiewende und Wasserstoffwirtschaft neuen Auftrieb verliehen.

Das Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik der Technischen Universität Graz verfügt über jahrelange Erfahrung in der Optimierung von Brennverfahren mit Wasserstoff in Verbrennungsmotoren. Im Zuge des Aufbaus der erforderlichen Prüfstandsinfrastruktur mussten Fragen der Werkstoffwahl, der Sicherheitseinrichtungen, der Gasversorgung usw. gelöst werden. In Kooperationen mit den Firmen MAGNA und der OMV entstand aus den gemeinsamen Interessen die Idee, eine dem Thema Wasserstoff gewidmete Forschungseinrichtung ins Leben zu rufen. Dies wurde von einigen Partnern aus Wissenschaft und Industrie unterstützt und die entstandene Initiative von der öffentlichen Hand nachhaltig gefördert. So entstand im Jahre 2005 auf dem Gelände der Technischen Universität Graz das HyCentA, Hydrogen Center Austria, die erste österreichische Forschungs- und Abgabestelle für Wasserstoff, die von der HyCentA Research GmbH betrieben wird.

Um die Erfahrungen der Forschungs- und Prüftätigkeit in die Lehre einfließen zu lassen, wurde 2007 erstmals eine dem Thema Wasserstoff gewidmete Vorlesung an der Technischen Universität Graz angeboten. Im Zuge der Ausarbeitung der Studienunterlagen dazu kam der Anstoß, diese in gebundener Form zu veröffentlichen. Das vorliegende Studienbuch ist in diesem Kontext mit Schwerpunkten auf der angewandten Thermodynamik des Wasserstoffs sowie seiner Anwendung in der Brennstoffzelle und in der Verbrennungskraftmaschine zu verstehen. Um einen breiteren Überblick zum Thema Wasserstoff zu

geben, wurden neben einleitenden und geschichtlichen Anmerkungen auch Abschnitte über die Herstellung von Wasserstoff, seine Speicherung und Verteilung sowie über Normung, Recht und Sicherheit aufgenommen.

Das Buch konnte unter Mitwirkung zahlreicher Fachleute realisiert werden, die Abschnitte des Texts gelesen und korrigiert oder mit Anregungen zur Bereicherung des Inhalts beigetragen haben. Ihnen allen sei an dieser Stelle herzlich gedankt, insbesondere den Mitarbeitern des Instituts für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik der Technischen Universität Graz sowie der HyCentA Research GmbH.

Dem Verlag danken wir für die freundliche, effiziente und kompetente Betreuung.

Für die vorliegende Auflage wurden die Kap. 1 und 4 von Klell und dem neu ins Autorenteam gekommenen Trattner verfasst, Kap. 6 überwiegend von Trattner, Kap. 7 überwiegend von Eichlseder, die übrigen von Klell.

Wir geben der Hoffnung Ausdruck, dass auch diese 4. Auflage bei Interessierten und Fachleuten auf so gute Resonanz stößt und Studierenden wie auch Ingenieuren in der Praxis als brauchbarer Arbeitsbehelf dienen kann.

Graz, Oktober 2017

Manfred Klell,
Helmut Eichlseder,
Alexander Trattner

klell@hycenta.at
eichlseder@ivt.tugraz.at
trattner@hycenta.at

Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen

Lateinische Formelzeichen¹

a	Schallgeschwindigkeit [m/s]; spezifische Arbeit [J/kg]; Temperaturleitfähigkeit [m ² /s]; Kohäsionsdruck [m ⁶ Pa/mol ²]
A	(Querschnitts-)Fläche [m ²]
b	Kovolumen [m ³ /mol]
B	Brennwert (früher: oberer Heizwert) [J/kg]
c	spezifische Wärmekapazität (früher kurz: spezifische Wärme), $c = dq_{\text{rev}} / dT$ [J/kg K], Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, $c = 2,997925 \cdot 10^8$ m/s
c_v, c_p	spezifische Wärmekapazität bei $v = \text{konst.}$ bzw. $p = \text{konst.}$ [J/kg K]
C	Konstante (verschiedene Dimensionen)
C_{mv}	molare Wärmekapazität (früher auch: Molwärme) bei $v = \text{konst.}$ [J/kmol K]
C_{mp}	molare Wärmekapazität (früher auch: Molwärme) bei $p = \text{konst.}$ [J/kmol K]
d	Durchmesser [m]
D	Diffusionskoeffizient [cm ² /s]
e	spezifische Energie [J/kg]; elektrische Elementarladung $e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C
e_a	spezifische äußere Energie [J/kg]
E	Energie [J]; Exergie [J]; Energiepotential, Zellspannung, elektrisches Potential [V]
E_a	äußere Energie [J]
E_N	Nernstspannung [V]
f	Frequenz [s ⁻¹]
F	Faraday Konstante [As/mol], freie Energie [J]
g	Erdbeschleunigung, Normfallbeschleunigung: $g_n = 9,80665$ m/s ²
G	freie Enthalpie [J]
G_m	molare freie Enthalpie [J/kmol]
G_m^0	molare freie Enthalpie beim Standarddruck p^0 [J/kmol]
h	spezifische Enthalpie [J/kg]; Plancksches Wirkungsquantum: $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s [J s]

¹ In Anlehnung an DIN 1304, DIN 1345 sowie DIN 1940.

H	Enthalpie [J]
H_G	Gemischheizwert [MJ/m ³]
H_m	molare Enthalpie [J/kmol]
H_m^0	molare Enthalpie beim Standarddruck p^0 [J/kmol]
H_u (, gr)	(gravimetrischer) Heizwert (früher unterer Heizwert) [kJ/kg]
H_u (, vol)	(volumetrischer) Heizwert (früher unterer Heizwert) [kJ/dm ³]
$\Delta_B H$	Bildungsenthalpie [kJ/kmol]
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie [kJ/kmol]
I	Stromstärke [A]
k	turbulente kinetische Energie [m ² /s ²]
l	Länge [m]
m	Masse [kg] oder [kmol]
\dot{m}	Massenstrom [kg/s]
M	molare Masse [g/mol]
n	Stoffmenge, Molzahl [kmol]; Laufvariable [–]
N	Anzahl der Teilchen
N_A	Avogadro-Konstante: $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23}$ 1/mol
p	Druck, Partialdruck [bar, Pa]
p^0	Standarddruck, $p^0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$ / häufig auch $p^0 = 1 \text{ bar}$
p_i	indizierter Mitteldruck [bar]
P	Leistung [W, kW]
q	spezifische Wärme(menge) [J/kg]
Q	Wärme [J]; elektrische Ladung [C]
r	spezifische Verdampfungswärme [J/kg];
R	spezifische Gaskonstante [J/kg K]; elektrischer Widerstand [Ω]
R_m	allgemeine (molare) Gaskonstante: $R_m = 8314,472 \text{ J/kmolK}$
s	spezifische Entropie [J/kg K]
S	Entropie [J/K]
t	Zeit [s], Temperatur [°C]
T	Temperatur [K]
T_S	Siedetemperatur
u	spezifische innere Energie [J/kg]
U	innere Energie [J]; elektrische Spannung [V]
v	spezifisches Volumen [m ³ /kg]; Geschwindigkeit [m/s]
V	Volumen [m ³]
V_m	Molvolumen [m ³ /kmol]
w	spezifische Arbeit [J/kg]; Geschwindigkeit [m/s]
W	Arbeit [J]
W_o	Wobbeindex [MJ/Nm ³]
x	Koordinate [m]; Dampfziffer [–]
y	Koordinate [m]
z	Koordinate [m]; Ladungszahl [–]
Z	Realgasfaktor, Kompressibilitätsfaktor [–]

Griechische Formelzeichen

α	Wärmeübergangskoeffizient [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$]
β	thermischer Ausdehnungskoeffizient ($1/\text{K}$)
δ	Grenzschichtdicke [m]
ε	Verdichtungsverhältnis [–]; Dissipation [m^2/s^3]
η	(dynamische) Viskosität [$\text{Ns}/\text{m}^2 = \text{kg}/\text{ms}$]; Wirkungsgrad [–]
η_C	Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses [–]
η_e, η_i	effektiver Wirkungsgrad, indizierter (innerer) Wirkungsgrad [–]
η_g	Gütegrad [–]
η_m	mechanischer Wirkungsgrad [–]
$\eta_{s-i,K}, \eta_{s-i,T}$	innerer isentroper Wirkungsgrad des Kompressors (Verdichters), der Turbine [–]
η_{th}	thermodynamischer Wirkungsgrad [–]
η_v	Wirkungsgrad des vollkommenen Motors [–]
κ	Isentropenexponent [–]
λ	Wärmeleitfähigkeit, Wärmeleitzahl [W/mK]; Wellenlänge [m]; Luftverhältnis, Luftzahl [–]
μ	Durchflussszahl [–]; Überströmungskoeffizient [–]; chemisches Potential [kJ/kmol]
μ_i	Masseanteil der Komponente i [–]
μ_{JT}	Joule-Thomson-Koeffizient [K/Pa]
ν	kinematische Zähigkeit [m^2/s]; Geschwindigkeitsfunktion [–]
ν_i	Molanteil der Komponente i [–]
$\nu_{st A}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente A [–]
ρ	Dichte [kg/m^3]
σ	Versperrungsziffer [–]; (Oberflächen-)Spannung [N/m^2]
τ	Schubspannung [N/m^2]; Zeit [s]
φ	Kurbelwinkel [$^\circ \text{KW}$]; Geschwindigkeitsbeiwert [–]; relative Feuchte [–]
φ_i	Volumenanteil der Komponente i [–]
ω	Winkelgeschwindigkeit [s^{-1}]
ζ	exergetischer Wirkungsgrad [–]; Verlustbeiwert [–]
ζ_u	Umsetzungsgrad [–]
Φ	Equivalence Ratio ($= 1/\lambda$) [–]

Operatoren und Bezeichnungen

[P]	Konzentration der Spezies P [kmol/m^3]
d	vollständiges Differential
δ	unvollständiges Differential
∂	partiell Differential

Π	Produkt
Σ	Summe
Δ	Differenz zweier Größen; Laplace-Operator
'	Zustand (im Querschnitt, am Punkt) ', 1. Ableitung
"	Zustand (im Querschnitt, am Punkt) ", 2. Ableitung
.	zeitliche Ableitung

Weitere Indices und Abkürzungen

0	Bezugs- oder Standardzustand
1	Zustand (im Querschnitt, am Punkt) 1
2	Zustand (im Querschnitt, am Punkt) 2
1D	eindimensional
3D	dreidimensional
a	aus, außen, äußere
ab	abgeführt(e Wärme)
abs	absolut
aq	wässrig
A	Aktivierung
AFC	Alkaline Fuel Cell
AGB	äußere Gemischbildung
APU	Auxiliary Power Unit
ATEX	Atmospheres Explosibles
B	Bildung
BoP	Balance of Plant
BZ	Brennstoffzelle
C	Kompression
ch	chemisch
CFD	Computational Fluid Dynamics
CGH2	compressed gaseous hydrogen
CZ	Cetanzahl
D	Diffusion
Da	Damköhler-Zahl, $Da = \tau_I / \tau_{ch}$
DI	Direct Injection (Direkteinspritzung bzw. Direkteinblasung)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DNS	Desoxyribonukleinsäure, direkte numerische Simulation
e	ein, (Behälter-)Eintritt; eingebracht
el	elektrisch, Elektron
engl.	englisch
E	Exa (10^{18})
EB	Einspritzbeginn bzw. Einblasebeginn

ECE	Economic Commission for Europe
EN	Europäische Norm
EU	Europäische Union
fl	flüssig, Flamme
F	Formation
FS	Füllstand
FTP	Federal Test Procedure
g	gasförmig
ggf.	gegebenenfalls
gr	gravimetrisch
G	Gemisch, Giga (10^9)
GB	Gemischbildung
GDL	Gasdiffusionsschicht
GH2	gaseous hydrogen
CGH2	compressed gaseous hydrogen
GuD	Gas- und Dampfprozesskopplung
H	Hochdruck(phase), Hub
HF	Hydrofining
HT	Hochtemperatur
i	Laufvariable (1, 2, ..., n), innere
I	Integral
IPTS	Internationale Praktische Temperaturskala
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k	Kilo (10^3)
konst.	konstant
kr, krit	kritisch
K	kühlen, Kolben
Kl	Klemme
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
l	flüssig (liquid)
LH2	liquid hydrogen
LOX	liquid oxygen
m	mittel; molar
max	maximal
min	minimal
M	Mega (10^6)
MBF	Mass Fraction Burnt
MBT	Maximum Brake Torque
MCFC	Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
MEA	Membrane Electrode Assembly
MLI	Multi Layer Insulation

MPI	Multi Point Injection
MVEG	Motor Vehicle Emissions Group
MZ	Methanzahl
n	nach
N	Normalbedingungen
NEDC	New European Driving Cycle
NEFZ	Neuer Europäischer Fahrzyklus
NT	Niedertemperatur
Nu	Nußelt-Zahl, $Nu = \alpha l / \lambda$
o	obere
OCV	open cell voltage
OT	oberer Totpunkt
ÖNORM	Österreichische Norm
P	Peta (10^{15})
PAFC	Phosphorsaure-Brennstoffzelle
PEMFC	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
Pr	Prandtl-Zahl, $Pr = \nu / \alpha$
Re	Reynolds-Zahl, $Re = wl / \nu$
real	real
rel, R	relativ
rev	reversibel
R	Reaktion
RNS	Ribonukleinsäure
ROZ	Research Oktanzahl
s	isentrop, fest (solid)
S	System, Sublimation, Siede-
sog.	sogenannt
St	Stapel
st	stöchiometrisch; Stoff
Sm	Schmelzen
SOFC	Oxidkeramik-Brennstoffzelle
STP	Standard Temperatur and Pressure, Standardbedingung
SULEV	Super ultra-low emission vehicle
t	transportiert, turbulent
T	Turbine, Tera (10^{12})
TP	Taupunkt
Tr	Tripelpunkt
TS	Siedepunkt
u	untere, Umgebung
U	Umgebung
UCTE	Union for the Co-ordination of Transmission of Electricity
UEG	untere Explosionsgrenze

UN	United Nations
v	vor
V	Verdampfung, Verlust
VD	Vakuumdestillation
VEXAT	Verordnung über explosionsfähige Atmosphären
vol	volumetrisch
W	Widerstand, Wand
WIG	Wolfram-Inertgas
zu	zugeführt(e) (Wärme)
zul.	zulässig
Z	Zersetzung; Zelle

Inhaltsverzeichnis

1	Energiewende und Wasserstoffwirtschaft	1
1.1	Vision	1
1.2	Motivation	2
1.2.1	Bevölkerung, Energiebedarf und Ressourcen	2
1.2.2	Emission, Immission und Gesundheit	6
1.2.3	Treibhauseffekt, Klimaerwärmung und Umwelt	7
1.3	Umsetzung	10
1.3.1	Technologische Ansätze	10
1.3.2	Elektromobilität	12
1.3.3	Energiewende und Wasserstoffwirtschaft in Österreich	20
2	Geschichtliches	31
3	Grundlagen	45
3.1	Vorkommen	45
3.2	Thermodynamischer Zustand	46
3.3	Stoffeigenschaften	53
3.4	Chemische Eigenschaften	55
3.4.1	Isotope	55
3.4.2	Atomspin	56
3.4.3	Spektrallinien	58
3.5	Chemische Verbindungen	58
3.5.1	Hydride	59
3.5.2	Verbindungen mit Kohlenstoff	61
3.5.3	Zerlegung von Wasserstoffmolekülen	62
3.6	Verbrennung	63
3.6.1	Bruttoreaktionsgleichung	64
3.6.2	Chemisches Gleichgewicht	66
3.6.3	Reaktionskinetik	69

4	Erzeugung	71
4.1	Übersicht	71
4.2	Elektrolytische Spaltung von Wasser	73
4.2.1	Grundlagen	73
4.2.2	Elektrolysesysteme	80
4.2.3	Power-to-Gas	89
4.3	Reformierung	91
4.3.1	Dampfreformierung	92
4.3.2	Partielle Oxidation	94
4.3.3	Autotherme Reformierung	95
4.4	Vergasung	95
4.5	Reinigung	98
4.5.1	Reinigung der Ausgangsstoffe	98
4.5.2	Reinigung des Endprodukts	99
4.6	Direkte Spaltung von Kohlenwasserstoffen	100
4.7	Chemische Spaltung von Wasser	101
4.8	Biologische Herstellungsverfahren	104
4.8.1	Enzyme der Wasserstoffherzeugung	105
4.8.2	Photolyse	105
4.8.3	Fermentation	107
4.9	Wasserstoff als Nebenprodukt	107
4.9.1	Chlor-Alkali-Elektrolyse	107
4.9.2	Benzinreformierung	108
4.9.3	Ethenproduktion	108
5	Speicherung und Transport	109
5.1	Übersicht	109
5.2	Gasförmige Speicherung	114
5.2.1	Verdichtung und Expansion	115
5.2.2	Tanksysteme und Infrastruktur	117
5.3	Flüssige Speicherung	121
5.3.1	Verflüssigung und Verdichtung	122
5.3.2	Tanksysteme und Infrastruktur	126
5.4	Hybride Speicherung	133
5.5	Speicherung in physikalischen und chemischen Verbindungen	135
5.5.1	Physikalische und chemische Adsorption	136
5.5.2	Chemische Absorption	137
6	Brennstoffzellen	141
6.1	Prinzip und Kenngrößen der Brennstoffzelle	145
6.2	Typen von Brennstoffzellen	153
6.3	Aufbau von Brennstoffzellen	163

6.3.1	Einzelzelle	163
6.3.2	Zellstapel – Stack	166
6.3.3	Brennstoffzellensystem	168
6.4	Anwendung in der Fahrzeugtechnik	178
6.4.1	Antriebsstrangtypen	178
6.4.2	Fahrzeuge	179
6.5	Andere Anwendungen	189
6.5.1	Portable Brennstoffzellen	190
6.5.2	Ortsfeste Brennstoffzellen	191
6.5.3	Mobile Brennstoffzellen zu Wasser	194
6.5.4	Mobile Brennstoffzellen zu Luft	196
7	Verbrennungsmotoren	199
7.1	Relevante Stoffeigenschaften von Wasserstoff im Verbrennungsmotor	200
7.2	Einteilung und Gliederungsmerkmale	205
7.3	Wasserstoff-Betrieb mit äußerer Gemischbildung	209
7.4	Innere Gemischbildung bzw. Wasserstoff-Direkteinblasung	212
7.4.1	Verbrennungsverhalten bei Wasserstoff-Direkteinblasung	216
7.4.2	Ladungsschichtung	218
7.4.3	Verbrennungssteuerung	221
7.4.4	Verbrennung mit Selbstzündung	224
7.5	Fahrzeuge mit Wasserstoffmotor	225
7.6	Betrieb mit Gemischen aus Wasserstoff und Methan	237
7.6.1	Auswirkungen auf die Verbrennung	244
7.6.2	Betriebsstrategien	249
7.6.3	Aufbau eines Prototypenfahrzeugs	250
8	Weitere Anwendungen	259
8.1	Haber-Bosch-Verfahren	260
8.2	Hydrofining	262
8.3	Hydrocracking	262
8.4	Fischer-Tropsch-Verfahren	263
8.5	Methanolherstellung	264
8.6	Halbleiterindustrie	265
8.7	Analytische Chemie	265
8.8	Lebensmittelchemie	266
8.9	Wasseraufbereitung	266
8.10	Reduktion und Behandlung von Metallen	267
8.11	Schweißen und Schneiden	267
8.12	Energietechnik und Verkehrstechnik	268
9	Werkstoffe, Recht und Sicherheit	271

9.1	Werkstoffe	271
9.2	Recht und Sicherheit	274
9.2.1	Verordnungen und Richtlinien in der EU	274
9.2.2	Die Genehmigung von Kraftfahrzeugen in der EU	281
9.2.3	Normen und technische Regelwerke	284
9.2.4	Vergleichender Brandversuch für Fahrzeugtanks	286
9.2.5	Prüfstände für Wasserstoffanwendungen	287
9.2.6	Sicherheit am HyCentA	294
Literatur		301
Sachverzeichnis		319

1.1 Vision

Die ökonomischen, ökologischen, sozialen und gesundheitlichen Folgen von Klimawandel und Umweltbelastung durch Schadstoffe stellen eine ernsthafte Bedrohung unserer Lebensqualität dar. Eine nachhaltige Lösung bieten Energiewende und Wasserstoffwirtschaft mit der kompletten Dekarbonisierung unseres Energiesystems durch den vollständigen Ersatz der derzeit vorherrschenden fossilen Energieträger durch grünen Strom und grünen Wasserstoff, siehe Abb. 1.1.

Die Energiewende zur nachhaltigen Stromerzeugung und zur Wasserstoffwirtschaft stellt die nächste große **industrielle Revolution** dar, die nicht nur die Aussicht auf eine gesunde und lebenswerte Umwelt für spätere Generationen bietet, sondern auch die wirtschaftliche Chance auf innovatives Know-how und Technologieführerschaft [289].

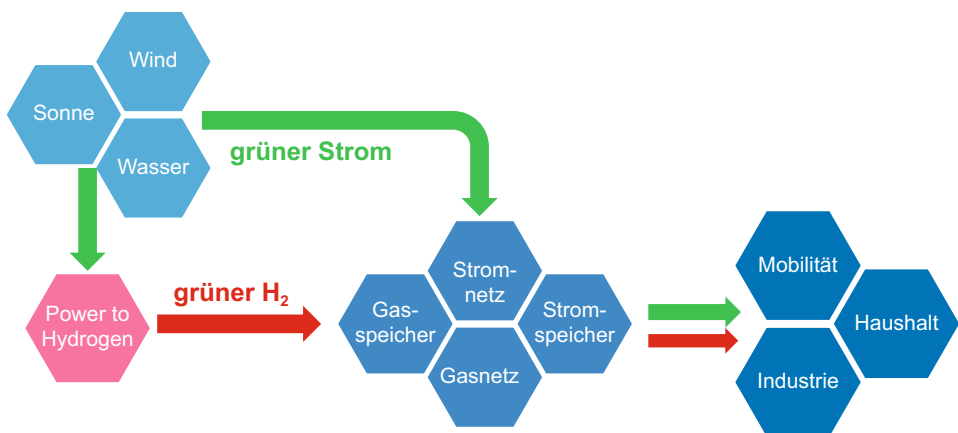


Abb. 1.1 Vision von Energiewende und Wasserstoffwirtschaft

Zunächst ist der konsequente und flächendeckende Ausbau der **regenerativen Stromerzeugung** aus Sonne, Wind und Wasser erforderlich. Dieser Ausbau garantiert Versorgungssicherheit bei lokaler Wertschöpfung und Verbesserung der Lebensqualität durch Emissionsfreiheit. Zur Pufferung fluktuierenden Stromangebots und als Speichermedium wird speziell bei Stromspitzen durch Elektrolyse von Wasser grüner Wasserstoff hergestellt („**power to hydrogen**“). Wasserstoff kann in Behältern, unterirdischen Speichern oder dem (Erd-)Gasnetz unbegrenzt gespeichert und verteilt werden. Grüner Strom und grüner Wasserstoff können alle Anforderungen der Energietechnik in Mobilität, Haushalt und Industrie erfüllen. Wasserstoff als kohlenstofffreier Energieträger ermöglicht dabei einen stofflich geschlossenen und durchgehend emissionsfreien Kreislauf [386].

Weltweit werden intensive Anstrengungen unternommen, um die Dekarbonisierung der Wirtschaft voranzutreiben. Bei der **Klimakonferenz** in Paris (COP 21) im Dezember 2015 wurde ein Abkommen geschlossen, dem zufolge die globale durchschnittliche Erwärmung bis zum Ende des Jahrhunderts „auf deutlich unter 2 °C“ begrenzt werden soll [58, 189].

1.2 Motivation

1.2.1 Bevölkerung, Energiebedarf und Ressourcen

Physiologisch betrachtet beträgt der energetische **Grundumsatz** des Menschen zur Aufrechterhaltung seiner Körperfunktionen, insbesondere der Körpertemperatur, ca. 7 MJ (1,94 kWh, 1670 kcal) pro Tag, was einer durchschnittlichen Dauerleistung von **80 W** entspricht. Bei körperlicher Betätigung kann sich der Energieumsatz vervielfachen. Nach der österreichischen Schwerkstarbeitsverordnung liegt schwere körperliche Arbeit u. a. vor, wenn während 8 Arbeitsstunden mindestens 8374 kJ (2000 kcal) bei Männern und 5862 kJ (1400 kcal) bei Frauen verbraucht werden, was einer mittleren Leistung von 290 W bzw. 203 W entspricht [42]. Sportler können befristet Leistungen über 500 W erbringen und kurzzeitig Spitzenleistungen bis 2000 W.

Der **globale Energieverbrauch** hängt von der Bevölkerungszahl ab sowie vom lokal sehr unterschiedlichen Energieverbrauch pro Kopf. Bei einer Weltbevölkerung im Jahr 2014 von ca. 7,2 Mrd. Menschen lag das jährliche Bevölkerungswachstum in Europa und den USA unter 1 %, während Teile Afrikas Wachstumsraten über 2,5 % pro Jahr aufwiesen [349]. Der global durchschnittliche Energieverbrauch pro Kopf lag im Jahr 2014 bei etwa 79 GJ (22 MWh, 1,9 t Öläquivalent), das entspricht einem durchschnittlichen Tagesenergieverbrauch von 216 MJ (60 kWh, 5,2 kg Öläquivalent) pro Kopf oder einer durchschnittlichen Dauerleistung von **2500 W**. Der Energieverbrauch ist geografisch sehr unterschiedlich verteilt, wobei Katar mit mehr als dem Zwölffachen des Weltdurchschnitts an der Spitze liegt, gefolgt von Island, Bahrain und den Vereinigten Arabischen Emiraten. Kanada und die USA weisen knapp das Fünffache des Durchschnittsverbrauchs auf. Während Europa etwa das Doppelte an Energie verbraucht, liegen China mit 50 %, Indi-

en mit 30 % und Afrika mit 25 % des Durchschnittsverbrauchs derzeit noch weit zurück. Am wenigsten Energie pro Kopf mit unter 10 % des Durchschnitts wird in Eritrea verbraucht [103, 191, 375]. Die Zuwachsrate des Energieverbrauchs betrug in den letzten Jahren global im Schnitt etwa 2 %, was nach den Regeln der Exponentialrechnung bei gleich bleibender Zuwachsrate eine Verdopplung des Energieverbrauchs in etwa 35 Jahren bedeutet. Im asiatischen Raum lag die Zuwachsrate mehr als doppelt so hoch, wobei die Hälfte des weltweiten Anstiegs auf China entfiel.

Die zunehmende Weltbevölkerung und der wachsende Energieverbrauch insbesondere der weniger industrialisierten Länder führen zu einem exponentiell steigenden Energiebedarf. Trotz unterschiedlicher Meinungen bezüglich der Reichweite von derzeit bekannten **Reserven** und geschätzten künftig noch abbaubaren **Ressourcen** an fossilen Rohstoffen ist jedenfalls davon auszugehen, dass deren Verfügbarkeit begrenzt ist und dass ihre Verknappung zu entsprechenden Preissteigerungen führen wird. Wie Bevölkerungswachstum und Energieverbrauch sind auch die fossilen Energiereserven geografisch sehr ungleich verteilt, ein Großteil lagert in Ländern, wo Meinungsfreiheit und Menschenrechte systematisch missachtet werden. In globalen Energieszenarien wird das Maximum des Verbrauchs fossiler Rohstoffe meist in den nächsten Dekaden angesetzt, so dass der zukünftige Bedarf nur durch den massiven Ausbau alternativer Energieerzeugung gedeckt werden kann, siehe Abb. 1.2.

Als **Roh- oder Primärenergie** bezeichnet man die Rohform der Energie, die noch keiner Umwandlung unterworfen wurde. Die Aufschlüsselung der Primärenergiequellen in Abb. 1.3a zeigt, dass im Jahr 2014 global 81 % des Primärenergieverbrauchs von 570 EJ (158 PWh) durch fossile Energieträger gedeckt wurden, davon 31 % Erdöl, 29 % Kohle

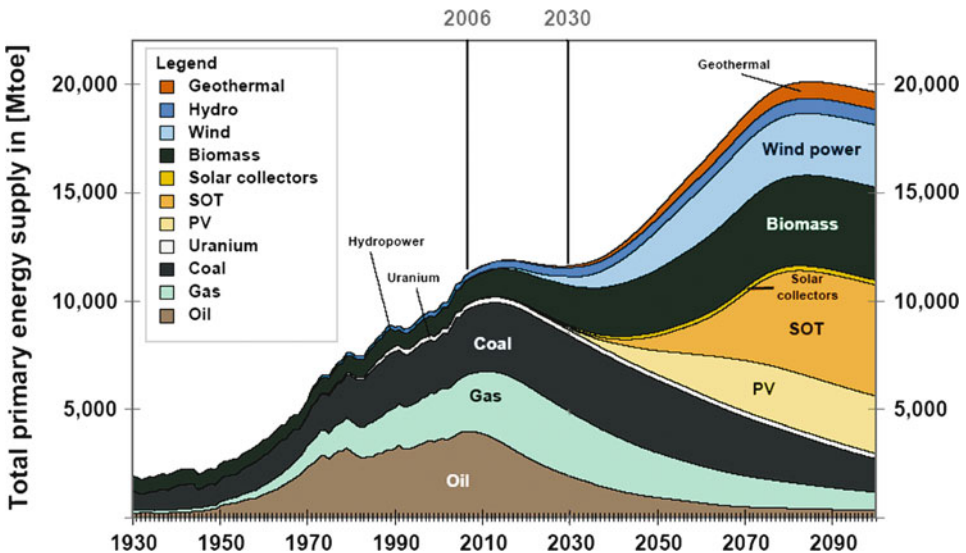


Abb. 1.2 Szenario Energiebedarf. (Quelle: LBST)

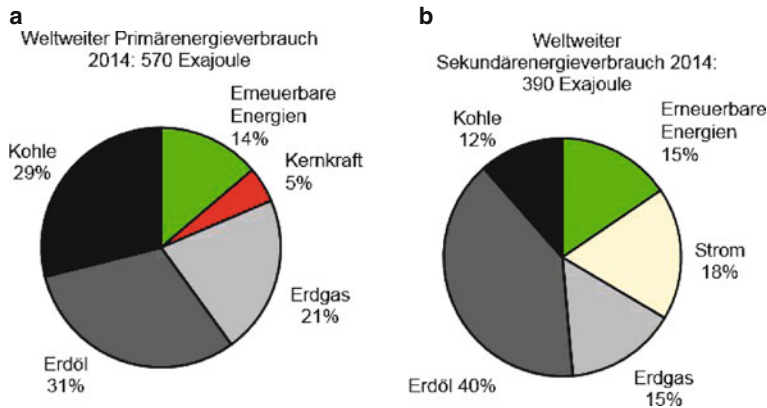


Abb. 1.3 Weltweiter Primär- (a) und Sekundärenergieverbrauch (b) 2014 [103, 375]

und 21 % Erdgas, 14 % durch erneuerbare Energieträger, davon 10 % Biomasse und 3 % Wasserkraft, und 5 % durch Kernkraft [375].

Als **End- oder Sekundärenergie** bezeichnet man die umgewandelte Endform, in der die Energie gebraucht wird. Der weltweite Sekundärenergieverbrauch belief sich 2014 auf 390 EJ (108 PWh), das sind 68 % des Primärenergieverbrauchs, was dem ersten Umwandlungswirkungsgrad entspricht. Die globale Aufschlüsselung der Sekundärenergieträger ergibt 67 % fossile Energieträger, davon 40 % Ölprodukte, 15 % Erdgas und 12 % Kohle, 15 % erneuerbare Energieträger, hauptsächlich Biomasse, und 18 % elektrischen Strom, siehe Abb. 1.3b. Die 71 EJ (20 PWh) elektrischer Strom wurden aus folgenden Primärenergiequellen hergestellt: 41 % durch Kohle, 22 % durch Erdgas, 4 % durch Erdöl, 11 % durch Kernkraft und 22 % durch erneuerbare Energieträger, davon 16 % durch Wasserkraft [375].

Der Endenergieverbrauch verteilt sich zu etwa gleichen Teilen auf **Haushalte** (Heizung bzw. Kühlung und Strom), auf die **Industrie** sowie auf den **Transport**. Die größten Zuwachsraten mit 3 bis 4 % jährlich weist der **Transportsektor** auf, der etwa 62 % des globalen Ölverbrauchs verursacht. 2010 hat die Zahl der weltweit registrierten PKW eine Milliarde überschritten. Die Anzahl der PKW pro 100 Einwohner über dem Bruttoinlandsprodukt für einige nach ISO 3166 bezeichnete Staaten zeigt Abb. 1.4 [350]. Während Länder wie China und Indien weniger als 5 PKW pro 100 Einwohner aufweisen, besitzt in Mitteleuropa etwa jeder zweite Einwohner einen PKW, Spitzenreiter sind die USA mit 75 PKW pro 100 Einwohner, der weltweite Durchschnitt liegt bei 12 PKW pro 100 Einwohner.

Als **Nutzenergie** bezeichnet man jenen Teil der Endenergie, die tatsächlich vom Verbraucher genutzt wird, also die Endenergie transportiert und mit dem Wirkungsgrad der entsprechenden Anwendung multipliziert. Der zweite Umwandlungswirkungsgrad von der gelieferten Sekundärenergie bis zur tatsächlich umgesetzten Nutzenergie des Verbrauchers beträgt etwa 50 %, so dass von den 570 EJ (158 PWh) Primärenergie tatsächlich nur etwa ein Drittel ($68 \% \times 50 \% = 34 \%$), das sind 200 EJ (55,5 PWh), vom Verbraucher genutzt werden.

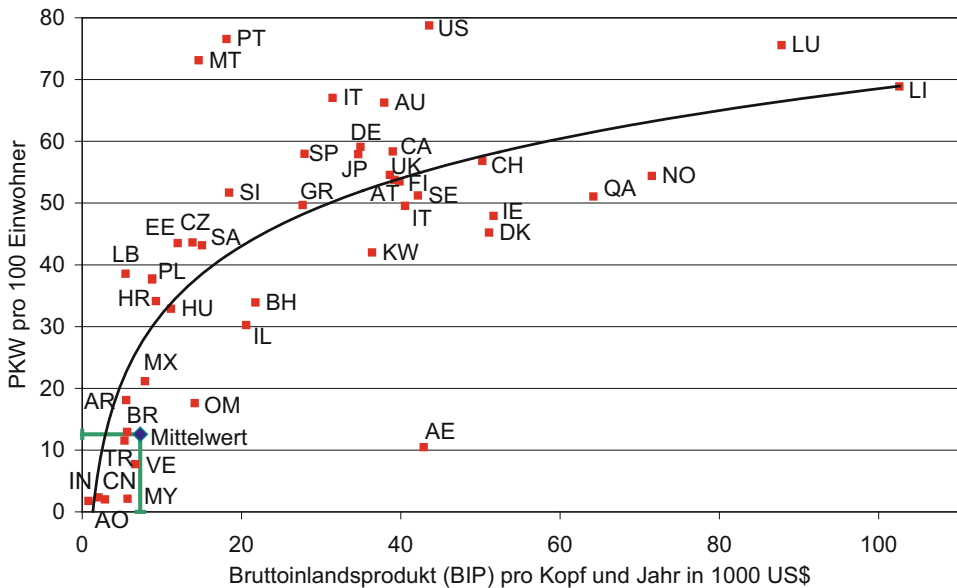


Abb. 1.4 PKW pro 100 Einwohner über dem BIP in 1000 \$ pro Kopf

Neben der Einsparung von Energie durch eine **Einschränkung** des Energieverbrauchs des Menschen liegt also ein hohes Einsparungspotenzial in der Erhöhung der **Umwandlungswirkungsgrade**.

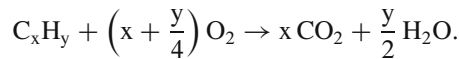
Im **EU-Raum** setzte sich der Primärenergieverbrauch von 67,2 EJ (18,7 PWh) im Jahr 2014 zusammen aus 72 % fossilen Energieträgern, davon 34 % Erdöl, 17 % Kohle und 21 % Erdgas, 14 % durch erneuerbare Energieträger und 14 % durch Kernkraft. Der Sekundärenergieverbrauch belief sich 2014 auf 44,5 EJ (12,3 PWh), das sind 66 % des Primärenergieverbrauchs. Die Aufschlüsselung der Sekundärenergieträger ergibt 66 % fossile Energieträger, davon 40 % Ölprodukte, 22 % Erdgas und 4 % Kohle, 12 % erneuerbare Energieträger, hauptsächlich Biomasse, und 22 % elektrischen Strom. Die 9,8 EJ (2,7 PWh) elektrischer Strom wurden aus folgenden Primärenergiequellen hergestellt: 42 % fossil, 28 % durch Kernkraft und 30 % durch erneuerbare Energieträger [375].

In **Deutschland** setzte sich der Primärenergieverbrauch von 13 EJ (3,6 PWh) im Jahr 2014 zusammen aus 80 % fossilen Energieträgern, davon 34 % Erdöl, 26 % Kohle und 20 % Erdgas, 12 % durch erneuerbare Energieträger, davon 9 % Biomasse und 3 % Wasserkraft und Windkraft, und 8 % durch Kernkraft. Der Sekundärenergieverbrauch belief sich 2014 auf 8,7 EJ (2,4 PWh), das sind 67 % des Primärenergieverbrauchs. Die Aufschlüsselung der Sekundärenergieträger ergibt 67 % fossile Energieträger, davon 37 % Ölprodukte, 25 % Erdgas und 5 % Kohle, 12 % erneuerbare Energieträger, hauptsächlich Biomasse, und 21 % elektrischen Strom. Die 1,8 EJ (0,5 PWh) elektrischer Strom wurden aus folgenden Primärenergiequellen hergestellt: 57 % fossil, 16 % durch Kernkraft und 27 % durch erneuerbare Energieträger [375].

1.2.2 Emission, Immission und Gesundheit

Seit der Nutzbarmachung des **Feuers** durch unsere Vorfahren begleitet die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Brennstoffe mit Luft den technischen Fortschritt. Ab der industriellen Revolution und mit dem expandierenden Personen- und Güterverkehr haben die Emissionen aus der Verbrennung fossiler Kraftstoffe so stark zugenommen, dass sie zu einer Gefahr für die Umwelt und die Gesundheit geworden sind. Außerdem ist die Energieumwandlung der chemischen inneren Energie des Brennstoffs zunächst in Wärmeenergie durch die Verbrennung und dann weiter in mechanische Energie durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt, so dass bei der Umwandlung mindestens 1/3 der Energie als Abwärmeverlust in die Umgebung abgegeben werden muss.

Bei der **idealen Verbrennung** von Kohlenwasserstoffen C_xH_y mit dem Sauerstoff O_2 aus der Luft entstehen Kohlendioxid CO_2 und Wasser H_2O :



Die dabei gebildeten Mengen an **Kohlendioxid** sind beträchtlich. Bei der Verbrennung von 1 kg Kohle(nstoff) werden 3,67 kg CO_2 gebildet, die Wärmefreisetzung beträgt 32,8 MJ bzw. 9,1 kWh (400 g CO_2 /kWh). Bei der Verbrennung von 1 kg Benzin oder Diesel ($C:H = 1:2$) entstehen ca. 3,2 kg CO_2 bei einer Wärmefreisetzung von etwa 43 MJ bzw. 11,9 kWh (270 g CO_2 /kWh). Umweltfreundlicher verbrennen Propan (C_3H_8) oder Erdgas (Methan CH_4). Pro Kilogramm Methan fallen ca. 2,75 kg CO_2 an bei einer Wärmefreisetzung von 50 MJ bzw. 13,9 kWh (200 g CO_2 /kWh). Die energiebezogenen anfallenden Mengen an CO_2 und H_2O bei der idealen Verbrennung zeigt Abb. 1.5 [278].

Da die **reale Verbrennung** fossiler Energieträger aber nicht ideal verläuft, entstehen neben Kohlendioxid eine Reihe weiterer Schadstoffe: Durch unvollständige Verbrennung entsteht Kohlenstoff, die Basis zur Bildung von Ruß und Feinstaub, durch lokalen Luftmangel bilden sich gasförmiges Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe, durch hohe Temperaturen entstehen Stickoxide und durch Einschlüsse im Kraftstoff z. B. Schwefelverbindungen [278].

Unter **Emission** versteht man den Ausstoß von Abgasen aus einer Quelle in mg/s. Dieser Ausstoß breitet sich dann in der Umgebung aus und wird durch den Volumenstrom in m^3/s verdünnt. Als **Immission** bezeichnet man dann die mehr oder weniger verdünnte Einwirkung der Abgase auf die Umwelt in mg/m^3 . Für Luftschadstoffe, die erhebliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit oder auf Ökosysteme und die Vegetation haben, sind in Österreich Grenz-, Ziel- oder Schwellenwerte im Immissionsschutzgesetz-Luft (IG-L) festgelegt [30], die auf europäischen Richtlinien basieren. Derartige Grenzwerte bestehen derzeit für Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoffdioxid, Feinstaub PM 10 und PM 2,5, Blei und Benzol.

Die Auswirkungen von Schadstoffen auf Umwelt und Gesundheit sind Thema zahlreicher Studien und Veröffentlichungen. Bei Stickoxiden und Feinstaub verursachen vor allem **Verbrennungsprozesse** in Industrie und Verkehr weltweit teils erhebliche gesund-

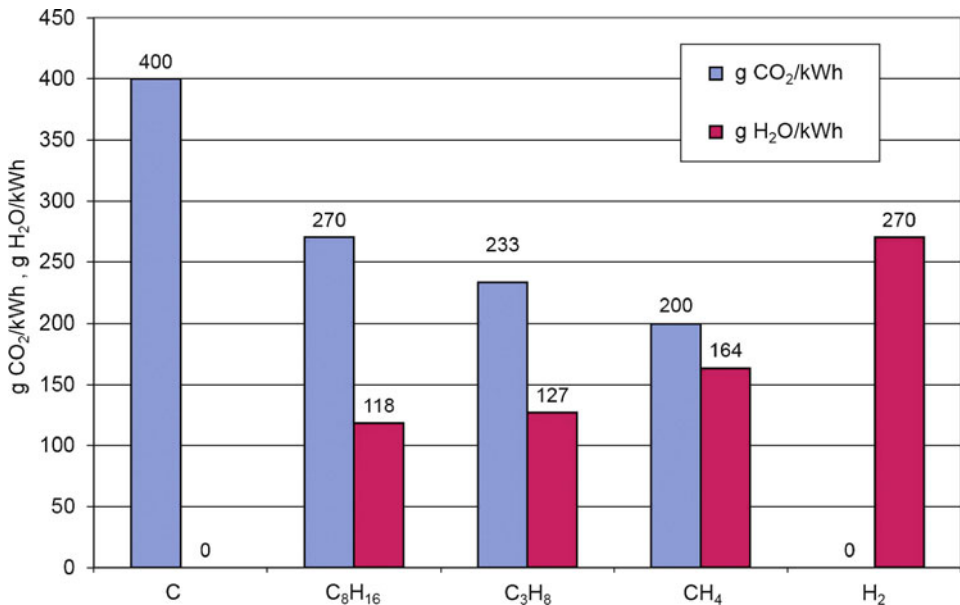


Abb. 1.5 Bildung von Wasser und Kohlendioxid bei der idealen Verbrennung

heitsgefährdende Grenzwertüberschreitungen. Obwohl in Österreich in den letzten Jahren die emittierte Masse an Feinstaub zurückgegangen ist, hat die emittierte Partikelanzahl zugenommen. Dies bedeutet, dass vor allem die Anzahl an sehr kleinen Partikeln gestiegen ist. Diese werden etwa von Benzin- und Dieselmotoren emittiert, sie sind bei Durchmessern unter $2,5\ \mu\text{m}$ ($< \text{PM}_{2,5}$) gesetzlich nicht limitiert und besonders gefährlich, weil sie lungengängig sind, Partikel kleiner $1\ \mu\text{m}$ können auch im Blut und im Gehirn Gesundheitsschäden verursachen. Laut WHO Statistik liegen global Lungenkrankheiten hinter Herzerkrankungen und Schlaganfällen an 3. Stelle der Todesursachen, in Ländern mit geringem Einkommen sogar an 1. Stelle [368]. Laut OECD sind weltweit 3,5 Mio. Todesfälle pro Jahr auf Luftverschmutzung zurückzuführen, davon werden 50 % durch den Verkehr verursacht, vor allem durch die Abgase von Dieselmotoren [264]. 6 Mio. Todesfälle durch Luftverschmutzung im Jahre 2015 zählt eine internationale Studie der Lancet Commission, wobei 90 % der Todesfälle in aufstrebenden Industrieländern liegen, allen voran in Indien und China [333]. Der volkswirtschaftliche finanzielle Schaden, der daraus resultiert, wird mit Trillionen \$ pro Jahr beziffert und liegt in der Größenordnung von 5 % des globalen Wirtschaftsaufkommens.

1.2.3 Treibhauseffekt, Klimaerwärmung und Umwelt

Der für das Leben auf unserer Welt notwendige natürliche **Treibhauseffekt** (Glashauseffekt) besteht darin, dass von der Erde ins Weltall reflektierte Wärmestrahlung von Mole-

külen in der Atmosphäre teilweise absorbiert und teilweise auf die Erde zurück reflektiert wird. Die mittlere Temperatur der Erdoberfläche liegt infolge dieses Effekts bei durchschnittlich etwa 15 °C anstelle von –18 °C. Der natürliche Treibhauseffekt wird zu etwa zwei Drittel durch Wasser und zu etwa einem Drittel durch Kohlendioxid und Methan verursacht. Diese Gase sind dabei in einen natürlichen Kreislauf eingebunden [7].

Der **anthropogene** (vom Menschen verursachte) Anteil am Treibhauseffekt wird durch die Emission sogenannter Treibhausgase verursacht. Die Simulationen des dafür 2007 mit dem Friedensnobelpreis ausgezeichneten Weltklimarates (IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, [189]) zeigen, dass der vom Menschen verursachte starke Anstieg der Treibhausgase in der Atmosphäre die globale Klimaerwärmung verursacht.

Als klimarelevante **Treibhausgase** reglementiert sind Kohlendioxid (CO₂, Referenzwert), Methan (CH₄, Wirksamkeitsfaktor 21), Distickstoffoxid oder Lachgas (N₂O, Faktor 310), teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (H-FKW/HFCs, Faktor bis 11.300), perfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW/PFCs, Faktor bis 6500) und Schwefelhexafluorid (SF₆, Faktor 23.900). Die CO₂-äquivalenten globalen Treibhausgasemissionen stammen zu 59 % aus der Emission von CO₂ durch die Verbrennung fossiler Kraftstoffe, zu 18 % aus der Emission von CO₂ durch Rodung, zu 14 % aus der Emission von Methan aus der Viehzucht, zu 8 % aus der Emission von Lachgas vorwiegend aus der Düngung in der Landwirtschaft und zu etwa 1 % aus synthetischen Industriechemikalien. Global werden derzeit jährlich ca. 35 Mrd. Tonnen CO₂ emittiert, das entspricht einer Emission von etwa 13 kg CO₂ pro Kopf und Tag. Hauptemittent ist China mit einem Anteil von fast 30 % vor den USA, Indien und Russland [375].

Die **CO₂-Konzentration** in der Atmosphäre steigt ständig, sie liegt seit dem Jahr 2016 ganzjährig über dem Wert von 400 ppm (0,04 Vol%), das sind 43 % über dem vorindustriellen Niveau von 280 ppm im Bezugsjahr 1750. Im Jahr 2016 war jeder einzelne Monat der jeweils wärmste seit Beginn der Wetteraufzeichnungen [343].

Im letzten Jahrhundert ist die globale Durchschnittstemperatur um etwa 1 °C gestiegen, in Österreich ist der durchschnittliche Anstieg mit 2 °C doppelt so hoch. Schon jetzt erleben wir häufigere **Extremwetterereignisse** wie Starkregen, Überflutungen und ausgedehnte Hitzeperioden mit negativen Auswirkungen auf die Land- und Forstwirtschaft sowie den (Winter-)Tourismus. Die finanziellen Schäden werden derzeit allein für Österreich schon mit 1 Mrd. € pro Jahr angegeben, Tendenz stark steigend [218].

Szenarien des Weltklimarates zur globalen Erwärmung zeigt Abb. 1.6. Je nach Entwicklung der CO₂ Emissionen folgt eine durchschnittlichen **Erderwärmung** von 2 bis 6 °C bis zum Jahr 2100. Dabei stellt die grün markierte Variante GEA mit Begrenzung auf 2 °C Erwärmung die kosteneffizienteste Variante dar. Die prognostizierten Auswirkungen einer höheren Erwärmung sind katastrophal, sie reichen von einem dramatischen Anstieg des Meeresspiegels, der Küstenregionen unbewohnbar machen würde, über die Freisetzung riesiger Methanmengen beim Auftauen der Permafrostböden in Sibirien bis zu Millionen von Klimaflüchtlingen, der Gefährdung der Nahrungsmittel- und Wasserversorgung sowie dem umfangreichen Aussterben von Tier- und Pflanzenarten.

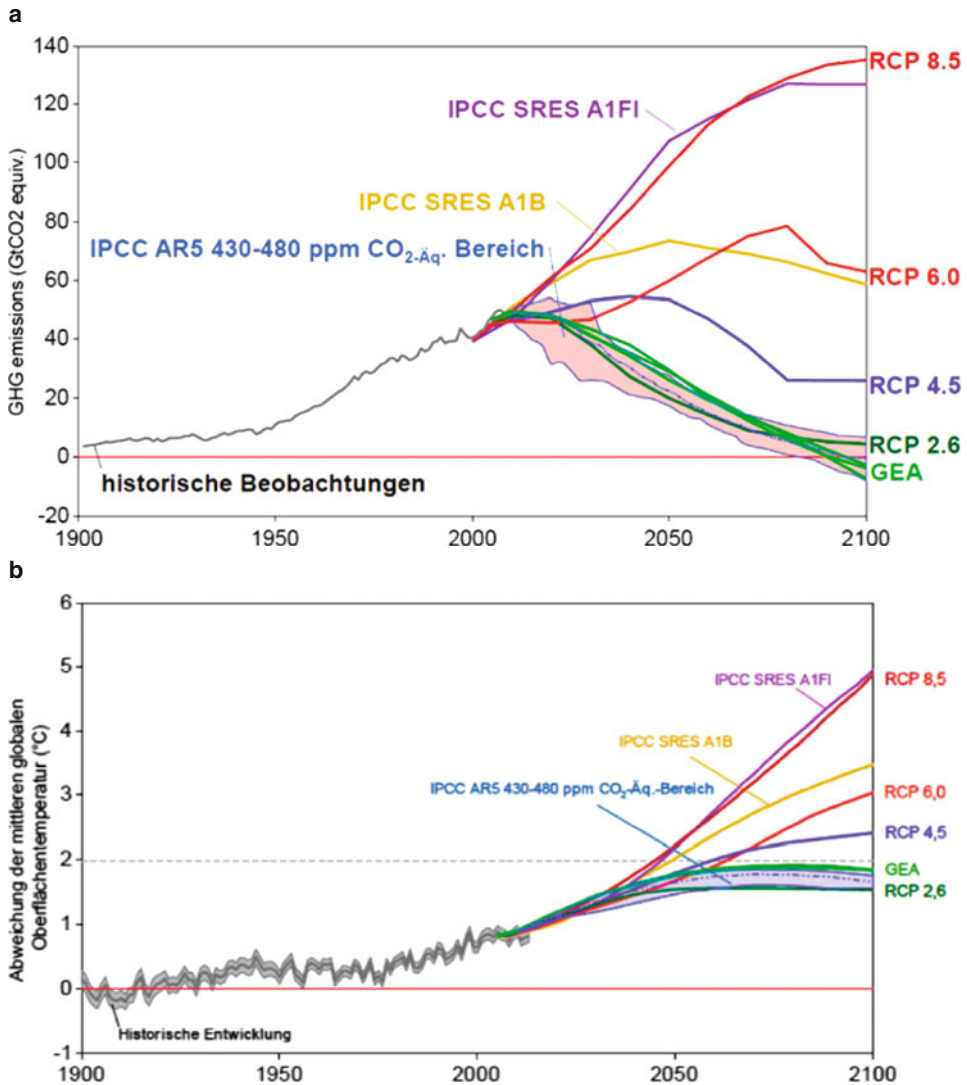


Abb. 1.6 Szenarien zur globalen Erwärmung. (Quelle: IPCC [189])

Zur Erreichung dieses 2 °C Ziels ist eine sofortige und drastische Reduktion der CO₂ Emissionen nötig, mit sogar „negativen“ Emissionen bis zum Jahr 2100, siehe grünen Verlauf GEA in Abb. 1.6a. Bei der Klimakonferenz in Paris im Dezember 2015 (**COP 21**) wurde ein Nachfolgeabkommen zum Kyotoprotokoll von 1997 beschlossen, dem zufolge die globale durchschnittliche Erwärmung bis zum Ende des Jahrhunderts „auf deutlich unter 2 °C“ begrenzt werden soll. Das Abkommen wurde von 195 Staaten anerkannt, verbindliche Maßnahmen zur Erreichung des 2 °C Zieles fehlen allerdings.

Die Umsetzung von **Maßnahmen** zur Reduktion der CO₂ Emissionen gestaltet sich international schwierig. Viele der Maßnahmen sind mit gefühlten Einschränkungen für die Menschen verbunden und damit unpopulär, sie sind meist teuer und rechnen sich nur bei einer längerfristigen Sichtweise. Der politische Wille zu einer Umschichtung von Mitteln aus der fossilen Wirtschaft auf die Wasserstoffwirtschaft oder zur wirksamen CO₂ Besteuerung („Steuer steuert“!) gedeiht zaghaf. Konkrete Maßnahmen wie Umweltzonen, sektorale Fahrverbote oder Einschränkung der Zulassung fossil betriebener Maschinen werden diskutiert.

Die **Europäische Kommission** hat für das Jahr 2030 folgende Ziele gesetzt: Verringerung der Treibhausgasemissionen um mindestens 40 % (gegenüber 1990), Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energie auf mindestens 27 % und Verbesserung der Wirkungsgrade um mindestens 27 %. Dafür und für die weitere Reduktion der Treibhausgase um mindestens 60 % bis 2040 und um mindestens 80 % bis 2050 wurden entsprechende Fahrpläne für alle Mitgliedsländer entworfen [101]. Auch hier handelt es sich aber nur um die Vorgabe von Zielen, es fehlen konkrete und verpflichtende Empfehlungen und Umsetzungsstrategien, geschweige denn Konsequenzen oder Strafzahlungen bei Nicht-Erreichen der Ziele.

1.3 Umsetzung

1.3.1 Technologische Ansätze

Bei der Analyse und Bewertung verschiedener Technologien sind vor allem technische, ökologische und ökonomische Gesichtspunkte von Interesse. Bei der **technischen** Bewertung spielt meist der Wirkungsgrad die größte Rolle, wobei dessen Bedeutung bei erneuerbaren Energien, wo Sonne, Wind und Wasser ohnehin zur Verfügung stehen, geringer ist als bei fossilen Energieträgern, die verbraucht werden. **Ökologisch** ist die Emission von Lärm, Schadstoffen und speziell von CO₂ von Bedeutung. **Ökonomisch** spielen Kosten und Preise die größte Rolle, wobei natürlich neue Technologien aufgrund der erforderlichen Entwicklung und anfänglich geringen Stückzahl höhere Kosten verursachen. In die Betrachtungen mit einbezogen wird in der Regel auch der Aufwand für die Errichtung der betreffenden Anlagen und Maschinen sowie deren Recycling und Entsorgung in einer Lebenszyklusanalyse (engl.: Life Cycle Analysis – **LCA**). In der Mobilität erfolgen diese Analysen meist aufgeteilt in die Wandlung der Primär- in die Sekundärenergieträger, also von der Quelle bis zur Abgabe an der Steckdose oder Kraftstoffpumpe (Well-to-Tank, Well-to-Pump), in die Wandlung vom Sekundärenergieträger zur Nutzenergie (Tank-to-Wheel) und auf die Gesamtkette (Well-to-Wheel).

Technologisch bedeuten Energiewende und Wasserstoffwirtschaft eine grundlegende **Umgestaltung** unserer **fossil** basierten Wirtschaft mit Wärmekraftmaschinen wie Turbinen und Motoren zu grünem Strom, grünem Wasserstoff und **elektrochemischen** Maschinen wie Elektrolyseuren, Batterien und Brennstoffzellen. Diese elektrochemischen Maschinen haben die Vorteile der höheren Effizienz und der Emissionsfreiheit. Die che-

mische Energie des Brennstoffs wird bei einem theoretischen Wirkungsgrad von 100 % direkt in elektrischen Strom umgewandelt, nicht über den Umweg der Wärme wie in Wärmekraftmaschinen, die nach dem Carnot Wirkungsgrad mit etwa 66 % begrenzt sind, wodurch ein hohes Potenzial zur Wirkungsgradverbesserung besteht. Die elektrochemischen Maschinen kommen weitgehend ohne bewegte Bauteile aus, was Vorteile hinsichtlich der Wartung und der Lärmemission bietet. Bei Betrieb mit grünem Strom und grünem Wasserstoff sind elektrochemische Prozesse vollkommen emissionsfrei, es werden keinerlei Schadstoffe freigesetzt, weder Gesundheits- noch Umweltgifte, auch kein Kohlendioxid. Haupthindernis der elektrochemischen Maschinen sind deren noch hohe Kosten, die aber durch Forschung und höhere Stückzahlen gesenkt werden können.

Der erste Schritt in der Energiewende ist der konsequente und flächendeckende Umstieg von fossilen Primärenergieträgern auf die **erneuerbaren Energieträger** Sonne, Wind, Wasser, biogene Energieträger und soweit möglich Geothermie. Die dazu erforderlichen Technologien sind global verfügbar und technisch ausgereift, Wasserkraftwerke, Windturbinen und Photovoltaik liefern Strom, thermische Solarkraftwerke auch Wärme.

Da elektrische Energie aus erneuerbaren Quellen fluktuierend anfällt und sich nicht nach der Nachfrage richtet, ist zu Spitzenzeiten des Angebots eine **Energiespeicherung** in großem Maßstab erforderlich. Da elektrische Energie nicht langfristig verlustlos speicherbar ist, bietet die großtechnische Nutzung von **Wasserstoff** als neuer Energieträger die unbedingt erforderliche Voraussetzung für das Gelingen der Energiewende. Elektrolyseure zerlegen mit Strom betriebenen Wasser chemisch in Sauerstoff und Wasserstoff. Die elektrolytische Erzeugung von Wasserstoff als Energieträger ist emissionsfrei bei Wirkungsgraden von etwa 50 bis 80 % möglich, erste Power-to-Gas oder **Power-to-Hydrogen** [307] Anlagen sind erfolgreich in Betrieb, derzeit mit Leistungen bis in den MW Bereich, erste GW Anlagen befinden sich in Planung. Wasserstoff ist praktisch unbegrenzt speicherbar, in Behältern, in unterirdischen Speichern oder ins Gasnetz eingespeist. Wasserstoff als kohlenstofffreier Energieträger ermöglicht mit Elektrolyseuren und Brennstoffzellen einen stofflich geschlossenen und durchgehend emissionsfreien Energiekreislauf.

Grüner Strom und grüner Wasserstoff können im Stromnetz und dem Gasnetz verteilt werden und stehen im Sinne einer regenerativen **Sektorenkopplung** als Strom, Wärme und Kraftstoff für alle Anwendungen zur Verfügung.

Der Ersatz von fossilen Energieträgern in der **Industrie** ist je nach Prozess gesondert zu betrachten, etwa in der Stahlindustrie kann Wasserstoff Kohlenstoff als Reduktionsmittel ersetzen, erste Pilotanlagen sind in Betrieb [274].

Im **Haushalt** sind elektrische Geräte und Maschinen global im Einsatz, lokale Energie- und Wärmeversorgungseinheiten mit der Kombination von erneuerbarer Stromerzeugung, Elektrolyse, Wasserstoffspeicher und Brennstoffzelle zur Rückverstromung sind am Markt, vor allem in Asien.

Den höchsten Anteil an fossilen Energieträgern mit über 90 % und auch die höchsten Wachstumsraten weist die **Mobilität** auf. Als emissionsfreie Technologie bietet sich die Elektromobilität mit Akkumulatoren und Brennstoffzellen an.

Biogene und synthetische „CO₂-neutrale“ Energieträger können bei günstiger Verfügbarkeit in Wärmekraftmaschinen ergänzend genutzt werden. Ihre behauptete CO₂-Neutralität ist aber immer zeitlich und örtlich betrachtet kritisch zu hinterfragen, auch fossile Energieträger haben vor Millionen von Jahren das CO₂ aus der Umgebung bezogen. Die Nachteile des geringen Wirkungsgrades und der lokalen Emissionen des Verbrennungsprozesses bleiben jedenfalls bestehen.

1.3.2 Elektromobilität

Oft wird unter Elektromobilität der elektrische Antrieb mit Energieversorgung aus einer Batterie – eigentlich einem Akkumulator, wie eine wiederaufladbare Batterie korrekt genannt wird – verstanden, allerdings zählen auch Brennstoffzellenfahrzeuge zur Elektromobilität, bei denen die Brennstoffzelle nur als Energiewandler genutzt wird, während der Energiespeicher ein Wasserstofftank ist.

Batterien bieten bei kurzen Fahrten mit leichten Fahrzeugen optimale Wirkungsgrade bis 85 % von der geladenen Batterie auf die Straße (tank-to-wheel). Das Wiederaufladen ist eines der Probleme der Batterie, es dauert viele Stunden und kann aufgrund physikalischer Grenzen nicht beliebig verkürzt werden. Hohe Ladeleistungen schädigen die Batterie vor allem hinsichtlich ihrer Lebensdauer, die stärksten Schnellladestationen liefern derzeit etwa 120 kW, wobei diese Leistungen nur unter optimalen Bedingungen und zu Ladebeginn möglich sind. Zudem wird der Ladewirkungsgrad unzulässigerweise oftmals bei Well-to-Wheel Betrachtung vernachlässigt. Da Strom nicht lokal speicherbar ist, müssen sowohl Ladeenergie wie auch Ladeleistung direkt bereitgestellt werden, was eine hohe Belastung für die elektrische Infrastruktur bedeutet. Die chemischen Prozesse der Batterie sind auch stark temperaturabhängig, vor allem bei Li-Ion Batterien ist das Laden bei niedrigen Temperaturen stark eingeschränkt.

Die **Brennstoffzellentechnologie** scheint auf den ersten Blick komplizierter, der Kraftstoff Wasserstoff wird bei hohem Druck in einem Tank gespeichert, in der Zelle wird er mit Sauerstoff aus der Luft oxidiert und liefert Strom, bei PEM Brennstoffzellen bei einer Betriebstemperatur von etwa 80 °C, einziges Abgas ist reines Wasser. Durch die Trennung von Energiespeicher und Energiewandler sind deutlich höhere Energiedichten und damit Reichweiten der Fahrzeuge möglich. Auch bei niedrigen Temperaturen bleibt die Funktionalität der Brennstoffzelle vollständig erhalten. Die effektiven Wirkungsgrade liegen derzeit um 50 % im Fahrzeug (tank-to-wheel). Die Betankung erfolgt wie bei konventionellen Kraftstoffen durch das Überströmen aus einem Reservoir an der Tankstelle. Dadurch sind deutlich höhere **Tankleistungen** möglich: werden an einer Zapfsäule 5 kg Wasserstoff in 3 min getankt, wie bei PKW nach SAE J2601 [296] derzeit üblich, wird eine Energie von 600 MJ oder 167 kWh in 0,05 h übertragen, was einer Betankungsleistung von 3,3 MW entspricht. Durch die Bevorratung des Wasserstoffs an der Tankstelle können auch mehrere Zapfsäulen parallel betrieben werden. Derartige Ladeleistungen sind

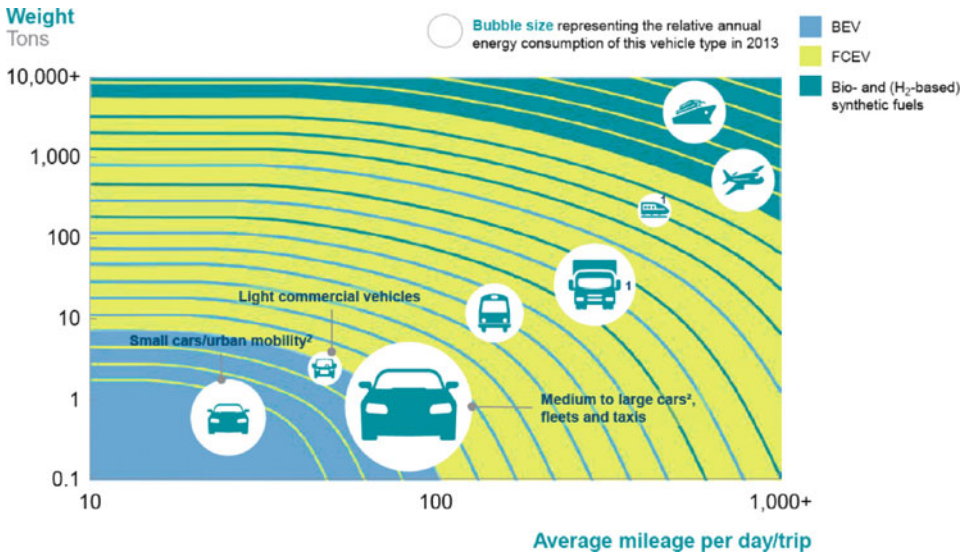


Abb. 1.7 Elektromobilität mit Batterie und Brennstoffzelle. (Quelle: Hydrogen Council [180])

für Batterien physikalisch undenkbar, auch ist die Bereitstellung der erforderlichen elektrischen Energie zeitlich und örtlich in diesem Ausmaß nicht möglich.

Während somit die Elektromobilität mit Batterien ideal für kurze Strecken bei geringer Belastung geeignet ist, bietet sich die Brennstoffzelle als „**Heavy Duty Elektromobilität**“ für kurze Betankungszeiten und hohe Reichweiten an, also auch für schwere PKW, LKW, Busse und Züge, auch Schiffe und Flugzeuge laufen als Prototypen, siehe Abb. 1.7.

Well-to-Tank Wirkungsgrade und CO₂ Emissionen

Eine Übersicht über die **Wirkungsgrade** zur Bereitstellung sekundärer Energieträger Well-to-Tank gibt Abb. 1.8. Mit vergleichsweise geringem Aufwand erfolgt die Aufbereitung von Roherdgas durch Trocknung und Entschwefelung bei Wirkungsgraden um 90 %. Die Erzeugung und Bereitstellung fossiler Kraftstoffe wie Benzin und Diesel aus Erdöl erfolgt bei ebenfalls hohen Wirkungsgraden bis 85 %. Die Effizienz der Herstellung biogener gasförmiger (Biomethan) und flüssiger (Alkohole, Öle) Kraftstoffe (Biosprit) ist stark vom Rohstoff und dem Verarbeitungsverfahren abhängig, typischerweise werden Wirkungsgrade zwischen 15 und 50 % erreicht. Wasserstoff kann bei Wirkungsgraden zwischen 10 und 80 % hergestellt werden, sowohl bei der Erzeugung aus Methan wie auch bei Elektrolyse werden Werte bis 80 % erreicht, die Wirkungsgrade für die Bereitstellung von Methan oder Strom sind einzubeziehen. Die Erzeugung von Strom erfolgt je nach Verfahren bei Wirkungsgraden zwischen 15 und 90 %. In den folgenden Abbildungen sind minimale oder fixe Werte flächig blau dargestellt, Wertebereiche „von – bis“ sind blau schraffiert markiert und in diese Bereiche sind ggf. Werte für den EU Strommix durch dunkelblaue und den österreichischen Strommix durch rote Markierungen eingezeichnet.

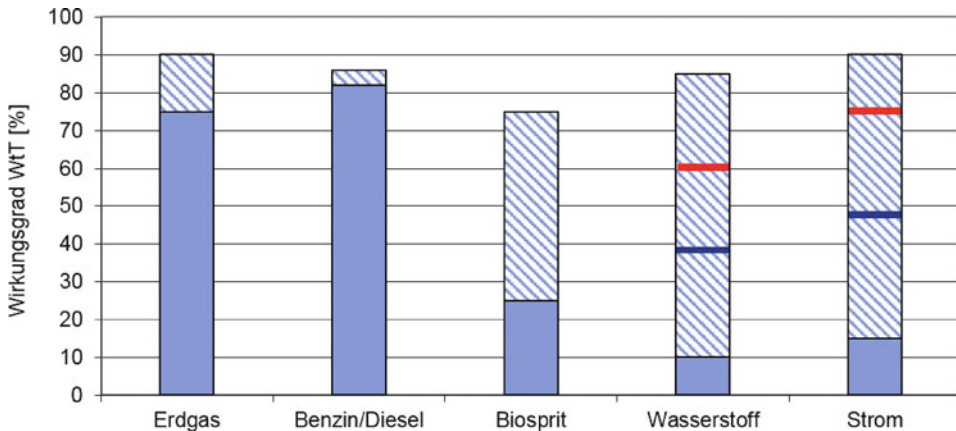


Abb. 1.8 Wirkungsgrade Well-to-Tank

So liegen die Wirkungsgrade für den EU Strommix bei 48 % und für den österreichischen Strommix bei 76 %. Die Wirkungsgrade für die Herstellung von Wasserstoff betragen bei Elektrolyse aus EU Strommix etwa 38 % und aus österreichischem Strommix etwa 61 %.

Eine Übersicht über die Well-to-Tank energiebezogenen CO₂-äquivalenten Treibhausgas-Emissionen zur Bereitstellung der sekundären Energieträger gibt Abb. 1.9. Die Herstellung fossiler Kraftstoffe verursacht Emissionen von etwa 47 g CO₂/kWh für Benzin und 54 g CO₂/kWh für Diesel [79]. Biogene Kraftstoffe werden oft als CO₂-neutral bezeichnet, weil das bei der Verbrennung freigesetzte CO₂ beim Wachstum durch Photosynthese aufgenommen worden ist. Abgesehen von der möglichen Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion verursachen Anbau, Düngung, Ernte, Transport und Verarbeitung der biogenen Rohstoffe jedoch teils beträchtliche CO₂-äquivalente Emissionen, so dass sich je nach verwendetem Rohstoff und Herstellungsverfahren ein breites Spektrum an Treibhausgas-Emissionen ergibt. Die Herstellung mancher biogener Treibstoffe verursacht doppelt soviel Treibhausgase wie bei Benzin oder Diesel, bei manchen biogenen Treibstoffen erzeugt die Herstellung weniger Treibhausgase als die Pflanze beim Wachsen aufnimmt, der Wert ist dann negativ [60]. Die CO₂-Emissionen von Strom und Wasserstoff hängen stark von der Herstellung ab und werden in der Folge näher aufgeschlüsselt. Für Strom liegen die Werte zwischen 15 g CO₂/kWh bei der Erzeugung aus Windenergie und über 1000 g CO₂/kWh bei der Erzeugung aus Braunkohle, für den EU Strommix gelten 340 g CO₂/kWh. Erzeugt man damit Wasserstoff mittels Elektrolyse folgen daraus für den Wasserstoff Emissionsbelastungen von 21 g CO₂/kWh bis 1400 g CO₂/kWh, bei Verwendung des EU Strommix sind es 425 g CO₂/kWh und bei österreichischem Strommix 129 g CO₂/kWh.

Aufgrund der Bedeutung der **elektrischen Energie** – auch für die Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyse – und der Vielzahl der Erzeugungsarten folgt eine genaue-

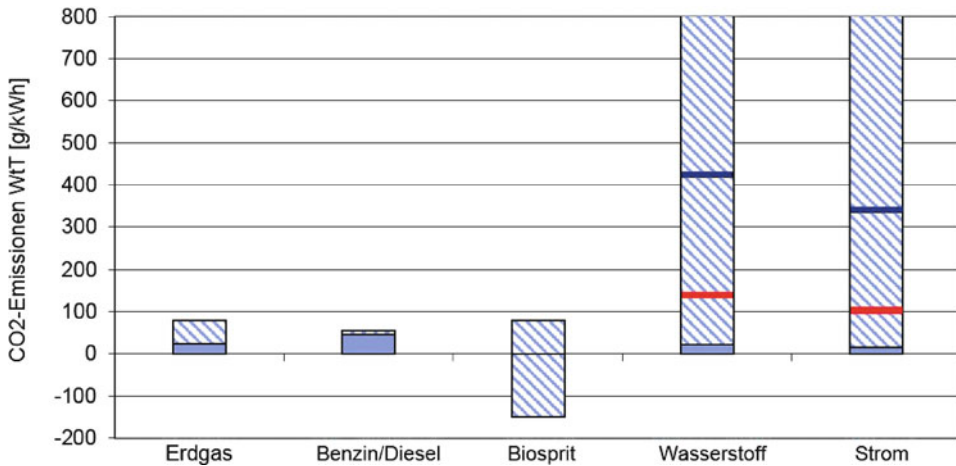


Abb. 1.9 CO₂-Emissionen Well-to-Tank

re Analyse der Stromerzeugung. Wasserkraftanlagen weisen höchste Wirkungsgrade um 90 % auf, Windkraftanlagen erreichen Wirkungsgrade um 50 %, Photovoltaikanlagen um 15 %. Kernreaktoren erzeugen Strom bei etwa 30 % Wirkungsgrad, kalorische Kraftwerke erreichen elektrische Wirkungsgrade von 20 bis 30 %, bei Nutzung der Wärme (Kraft-Wärme-Kopplung KWK) sind Gesamtnutzungsgrade bis 50 % erreichbar, bei Erdgaskraftwerken mit Gas- und Dampfprozesskopplung (GuD) bis 60 %. Durch die Vielzahl von Anlagenausführungen, Prozessarten und Brennstoffqualitäten ergibt sich eine breite Streuung bei den einzelnen Zahlenwerten, eine Übersicht über beispielhafte **Wirkungsgrade** der Stromerzeugung gibt Abb. 1.10.

Für die Bestimmung der **CO₂-Belastung** der Stromerzeugung sind bei den fossilen Energieträgern die energiebezogenen CO₂-Emissionen der Verbrennung plus der Herstellung durch die Wirkungsgrade der betreffenden Kraftwerke zu dividieren. Es ergeben sich demnach etwa folgende Emissionen bei der Stromerzeugung: Für Strom aus Braunkohle folgt bei einem Wirkungsgrad von 40 % eine CO₂-Belastung von ca. 1000 g/kWh ab Steckdose, bei Steinkohle mit 50 % etwa 800 g/kWh, bei einem GuD Gaskraftwerk bei 60 % Wirkungsgrad 333 g/kWh. Atomstrom und regenerative Energieerzeugung werden oft als CO₂-freie Technologie gewertet, bezieht man allerdings die Errichtung der Anlage sowie Beschaffung und Transport von Betriebsmitteln ein, erhält man CO₂-äquivalente Emissionen von 15 bis 100 g/kWh [118], siehe Abb. 1.11.

Global erreichte die Stromerzeugung 2014 etwa einen Wirkungsgrad von 54 %, die CO₂-Belastung lag bei ca. 500 g/kWh, der radioaktive Abfall betrug 0,286 mg/kWh. Bei der Erzeugung von 20 PWh im Jahr 2014 bedeutet dies den Anfall von 10 Gt CO₂ und 5720 t radioaktivem Abfall [103].

In der EU wurde 2014 Strom mit einem Wirkungsgrad von etwa 48 % erzeugt, die CO₂-Belastung lag bei ca. 320 g/kWh, der radioaktive Abfall betrug 0,75 mg/kWh. Bei ei-

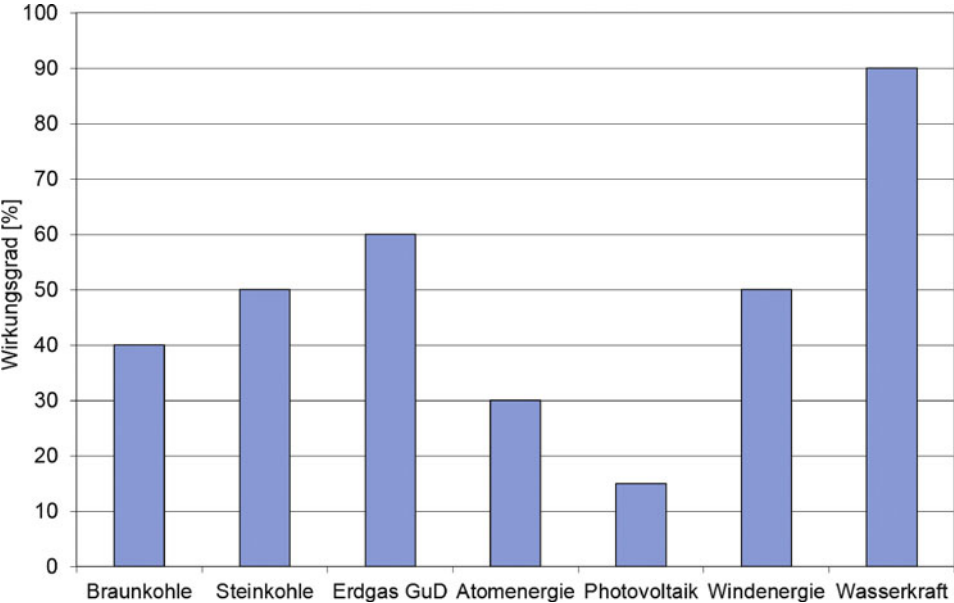


Abb. 1.10 Wirkungsgrade der Stromerzeugung

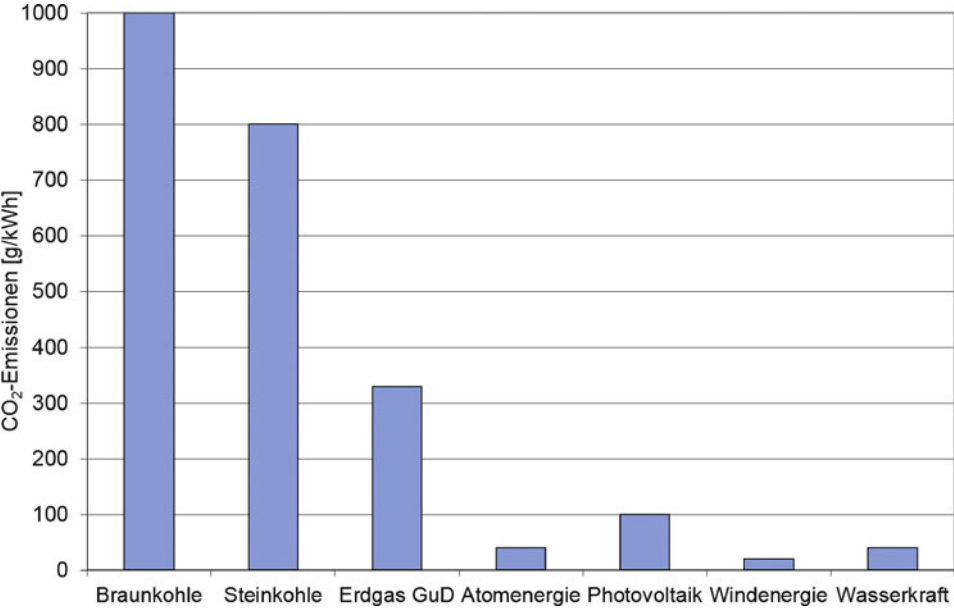


Abb. 1.11 CO₂-Emissionen der Stromerzeugung

ner Jahresproduktion von 2700 TWh bedeutet dies den Anfall von 849 Mt CO₂ und 2019 t radioaktivem Abfall im Jahr 2014 [103].

In **Deutschland** wurde 2014 Strom mit einem Wirkungsgrad von etwa 44 % erzeugt, die CO₂-Belastung lag bei ca. 520 g/kWh, der radioaktive Abfall betrug 0,42 mg/kWh. Bei einer Jahresproduktion von 504 TWh bedeutet dies den Anfall von 262 Mt CO₂ und 212 t radioaktivem Abfall im Jahr 2014 [342].

Der Ausbau erneuerbarer Energien wird entsprechend der Richtlinie 2009/28/EG zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen gefördert [100, 101], die Umsetzung erfolgt in Deutschland durch das EEG 2017 [31], in Österreich durch das Ökostromgesetz [41].

Angesichts der weltweiten beträchtlichen Vorräte an Kohle werden intensive Anstrengungen unternommen, Energiekreisläufe ohne CO₂-Emissionen für die Kohlenutzung zu verwirklichen. Als Beispiel für einen effizienten derartigen Prozess sei der Oxyfuel-Prozess nach dem Grazer Verfahren (Graz Cycle) genannt, in dem etwa Synthesegas aus der Kohlevergasung mit reinem Sauerstoff verbrannt wird [151, 152]. Durch Auskondensation des Wassers aus dem Abgas verbleibt reines Kohlendioxid, das abgetrennt, verflüssigt und etwa in unterirdischen Lagerstätten gespeichert werden kann. Die EU Richtlinie 2009/31/EG über die geologische Speicherung von Kohlendioxid [100] regelt Auswahl, Genehmigungsverfahren und Betrieb von CO₂-Speichern. Einige aufwändige Pilotprojekte mit CCS (Carbon Capture and Sequestration, Kohlenstoffabtrennung und -speicherung) befinden sich im Erprobungsstadium [54]. Der Ausbau der Nuklearenergie als kohlenstofffreie Technologie wird mitunter propagiert, die hohen Anlagekosten, das Sicherheitsrisiko und vor allem die ungeklärte Frage der Endlagerung des radioaktiven Abfalls geben allerdings Grund zur Skepsis.

Tank-to-Wheel Wirkungsgrade und CO₂ Emissionen

Tank-to-Wheel Analysen beziehen sich auf die Umsetzung der Energie in Fahrzeugen von der Kraftstoffpumpe oder Ladestation auf die Straße oder Schiene.

Bei konventionellen Verbrennungskraftmaschinen erreichen Dieselmotoren im Bestpunkt Wirkungsgrade bis ca. 45 %, Ottomotoren bis 35 %. Brennstoffzellen mit Wasserstoff erreichen Wirkungsgrade über 60 %, Batterie-Elektroantriebe (Lithium-Ionen-Batterie, permanenterregter Synchronmotor, Radnabenmotor) über 85 %.

Im instationären Fahrbetrieb können diese Wirkungsgrade jedoch bei weitem nicht erreicht werden. Zur Beurteilung von Wirkungsgraden und Emissionen werden die Fahrzeuge in festgelegten Fahrzyklen betrieben, in der EU gemäß Richtlinie 93/116 EWG im neuen europäischen Fahrzyklus NEFZ [100]. Dieser besteht aus einem 780 s dauernden Stadtzyklus mit 19 km/h Durchschnittsgeschwindigkeit und einem 400 s langen außerstädtischen Zyklus mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 63 km/h. Der Wirkungsgrad ist das Verhältnis von geleisteter Arbeit zu eingesetzter (Kraftstoff-)Energie. Typische bis optimale **Wirkungsgrade** im NEFZ für Fahrzeuge mit verschiedenen Antriebssystemen zeigt Abb. 1.12. Der NEFZ wird voraussichtlich mit Einführung der Emissionsstufe Euro 6c/6d durch den realitätsnäheren Fahrzyklus WLTP (world wide light duty test pro-

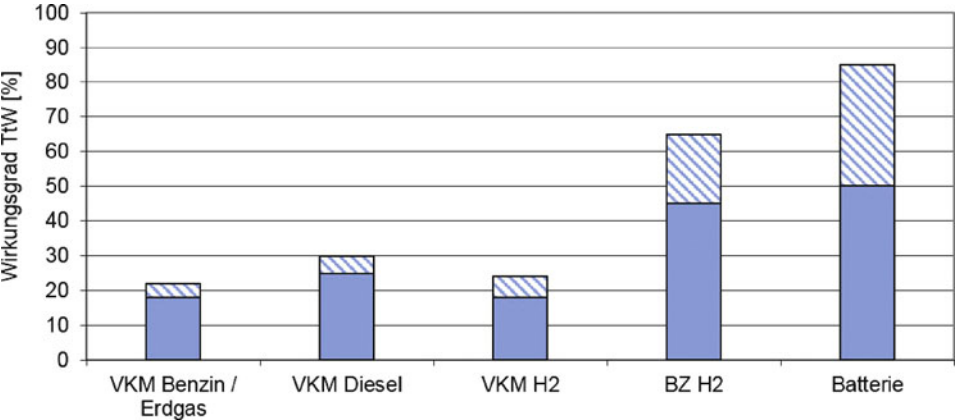


Abb. 1.12 Wirkungsgrad Tank-to-Wheel verschiedener Fahrzeuge

cedure) ersetzt. Zusätzlich sollen die Emissionen im Fahrbetrieb auf der Straße (Real Driving Emissions – RDE) überprüft werden, um Stilllegungen der Abgasreinigungssysteme bei Verbrennungskraftmaschinen entgegenzuwirken.

Als anschauliche Größe, die dem Kehrwert des Wirkungsgrads proportional ist, wird zur Beurteilung von fossil betriebenen Fahrzeugen der spezifische Kraftstoffverbrauch in Liter/km für den NEFZ als ECE oder MVEG Normverbrauch aufgeteilt in Stadt/Land/gesamt angegeben. Er kann über den Heizwert in MJ/km oder in die mit elektrischen Antrieben besser vergleichbare Einheit kWh/km umgerechnet werden. Die Energie von 1 l Benzin/100 km entspricht dabei 0,33 MJ/km oder 0,09 kWh/km, 1 l Diesel/100 km entspricht 0,36 MJ/km oder 0,1 kWh/km, 1 kg Erdgas/100 km 0,5 MJ/km oder 0,14 kWh/km. Den optimalen bis typischen **Energiebedarf** pro km im NEFZ für eine Reihe von Fahrzeugen mit unterschiedlichen Antrieben zeigt Abb. 1.13.

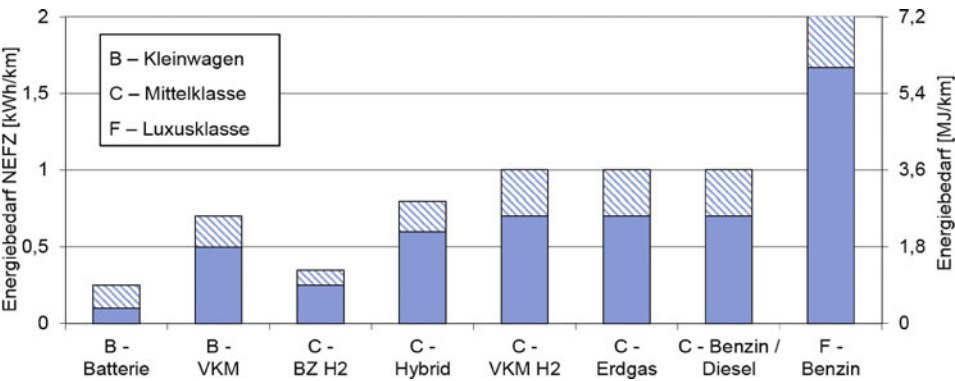


Abb. 1.13 Energiebedarf Tank-to-Wheel verschiedener Fahrzeugklassen

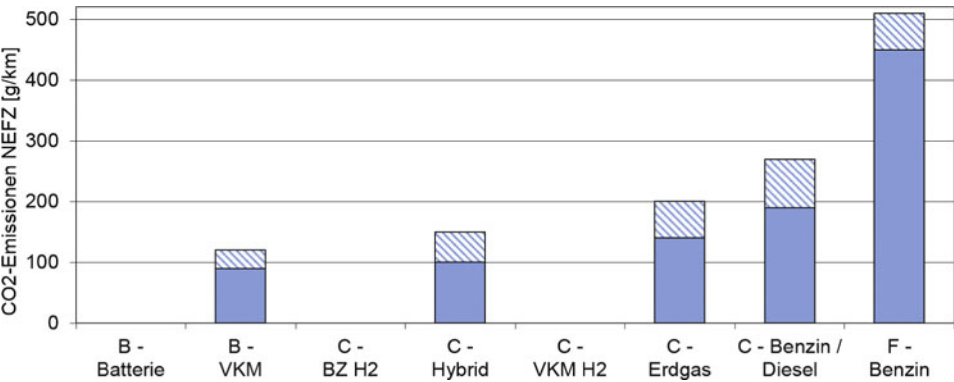


Abb. 1.14 CO₂-Emissionen Tank-to-Wheel verschiedener Fahrzeugklassen

Die **Emission** in g CO₂ pro km im Betrieb folgen für fossil betriebene Fahrzeuge aus dem Kraftstoffverbrauch pro km und der CO₂-Emission nach der idealen Verbrennungsgleichung. Fahrzeuge mit batteriegespeisten Elektroantrieben oder wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen, aber auch Fahrzeuge mit wasserstoffbetriebenen Verbrennungsmotoren sind im Betrieb CO₂-frei. Die Bandbreite der typischen CO₂-Emissionen in g/km für verschiedene Fahrzeuge im neuen europäischen Fahrzyklus zeigt Abb. 1.14.

Well-to-Wheel Wirkungsgrade und CO₂ Emissionen

Durch die Multiplikation bzw. Addition der Werte von Well-to-Tank mit den Werten Tank-to-Wheel erhält man die Werte für Wirkungsgrade und Emissionen Well-to-Wheel. Aus der Vielzahl der möglichen Kombinationen zeigt Abb. 1.15 eine Auswahl an Wirkungsgraden. Dabei wurde für das Batteriefahrzeug im besten Fall Strom aus Wasserkraft angesetzt,

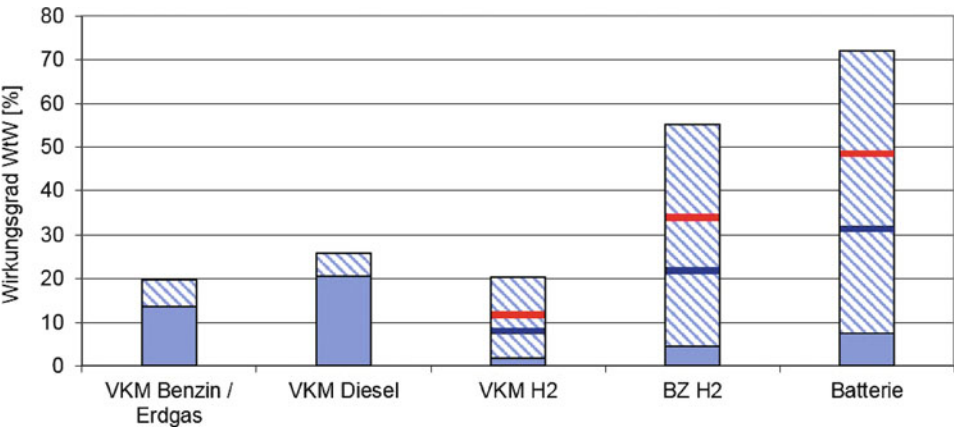


Abb. 1.15 Wirkungsgrade Well-to-Wheel

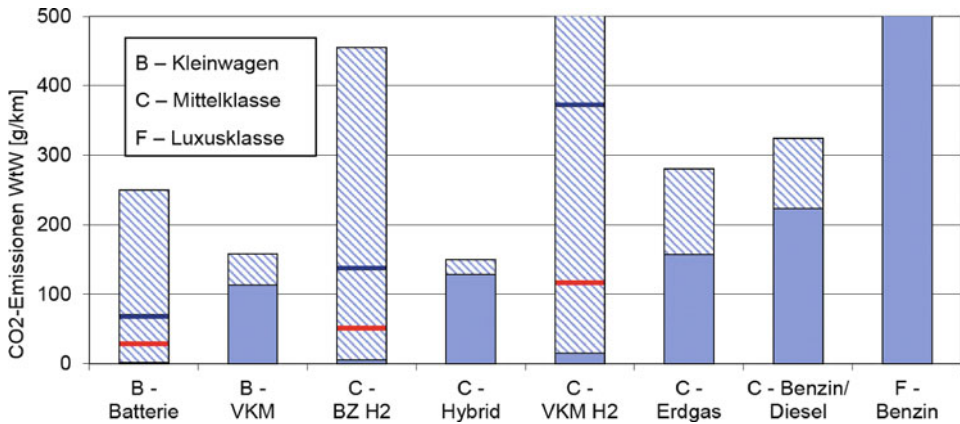


Abb. 1.16 CO₂-Emissionen Well-to-Wheel

im schlechtesten Fall Strom aus Braunkohle. Für den Wasserstoff wurde im besten Fall Druckwasserstoff aus der Reformierung von Methan angenommen, im schlechtesten Fall Druckwasserstoff aus der Elektrolyse von Strom aus Braunkohle. Die Mittelwerte für den EU Strommix und daraus mittels Elektrolyse erzeugten Wasserstoff sind wieder durch blaue Balken markiert, für den österreichischen Strommix durch rote Balken. Elektrofahrzeuge mit Brennstoffzelle oder Batterie benötigen zur Umsetzung ihrer Vorteile von hohem Tank-to-Wheel Wirkungsgrad und Emissionsfreiheit unbedingt grünen Strom und grünen Wasserstoff.

Zur Bestimmung der CO₂-Emissionen Well-to-Wheel in g/km werden zu den Messwerten aus dem NEFZ Tank-to-Wheel nach Abb. 1.14 die Emissionen aus der Herstellung addiert, die sich entsprechend dem Energiebedarf der Fahrzeuge im NEFZ nach Abb. 1.13 ergeben. Die Ergebnisse zeigt Abb. 1.16. Dabei ist beim Batteriefahrzeug die Spanne vom CO₂-freien Betrieb mit regenerativ gewonnenem Strom bis zum Strom aus Braunkohle eingetragen, beim Wasserstoffantrieb in Brennstoffzelle und Verbrennungskraftmaschine die Spanne von der Erzeugung durch Elektrolyse aus regenerativ gewonnenem Strom bis zu Strom aus Braunkohle. Die Mittelwerte für den europäischen Strommix und Wasserstoff aus Elektrolyse damit sind wieder als blaue Balken eingetragen, für den österreichischen Strommix als rote Balken. Es fällt auf, dass die Tank-to-Wheel CO₂-freien Energieträger Strom und Wasserstoff nur dann Vorteile bieten, wenn sie regenerativ erzeugt werden.

1.3.3 Energiewende und Wasserstoffwirtschaft in Österreich

Am Beispiel Österreich soll gezeigt werden, wie die Umsetzung von Energiewende und Wasserstoffwirtschaft mit einer vollständigen Dekarbonisierung praktisch durchführbar ist. Trotz spezifisch österreichischer Besonderheiten wie einem hohen Anteil an Wasser-

kraft in der Stromerzeugung, kann eine analoge Betrachtung auch für andere Volkswirtschaften zeigen, wie der Ausstieg aus der fossilen Energiewirtschaft jeweils umsetzbar ist.

Der **Primärenergiebedarf** Österreichs von 1381 PJ (384 TWh) im Jahr 2014 wurde abgedeckt durch, siehe Abb. 1.17a:

918 PJ (225 TWh) = 67 % durch **fossile** Energieträger, davon 523 PJ Öl (145 TWh, 38 %), 269 PJ Gas (75 TWh, 20 %) und 126 PJ Kohle (35 TWh, 9 %). Von den fossilen Energieträgern wurden ca. 95 % importiert.

463 PJ (129 TWh) = 33 % durch **erneuerbare** Energieträger, davon 265 PJ (74 TWh, 19 %) biogene Energieträger, 148 PJ (41 TWh, 10 %) Wasserkraft, und 50 PJ (14 TWh, 4 %) durch Windkraft, Photovoltaik und sonstige. Diese erneuerbaren Energieträger sind konsequent auszubauen um die fossilen Energieträger vollständig zu ersetzen.

Der Sekundär- oder **Endenergiebedarf** Österreichs von 1063 PJ (295 TWh, 77 % des Primärenergiebedarfs, das entspricht dem ersten Umwandlungswirkungsgrad) wurde abgedeckt durch, siehe Abb. 1.17b:

596 PJ (166 TWh) = 56 % durch **fossile Energieträger**, davon 403 PJ Ölprodukte (112 TWh, 38 %, davon werden mehr als 80 % im Verkehr genutzt), 175 PJ Gas (49 TWh, 16 %) und 18 PJ (5 TWh, 2 %) Kohle.

252 PJ (70 TWh) = 24 % durch sonstige erneuerbare, meist biogene Energieträger und Fernwärme.

215 PJ (60 TWh) = 20 % durch elektrischen Strom, davon 148 PJ (14 % absolut und 69 % relativ) aus Wasserkraft, 28 PJ (2,5 % absolut und 13 % relativ) aus Windkraft und Photovoltaik, 39 PJ (3,5 % absolut und 18 % relativ) aus kalorischer Erzeugung, davon etwa die Hälfte aus biogenen Energieträgern und die Hälfte aus Erdgas. 2014 wurde Strom mit einem mittleren Wirkungsgrad von etwa 80 % erzeugt, die CO₂-Belastung lag bei ca. 109 g/kWh, dies bedeutet den Anfall von 7 Mt CO₂.

Der Endenergiebedarf teilt sich auf folgende **Sektoren** auf: Verkehr 35 %, Industrie 29 %, Landwirtschaft 2 %, private Haushalte 23 % und Dienstleistungen 11 %.

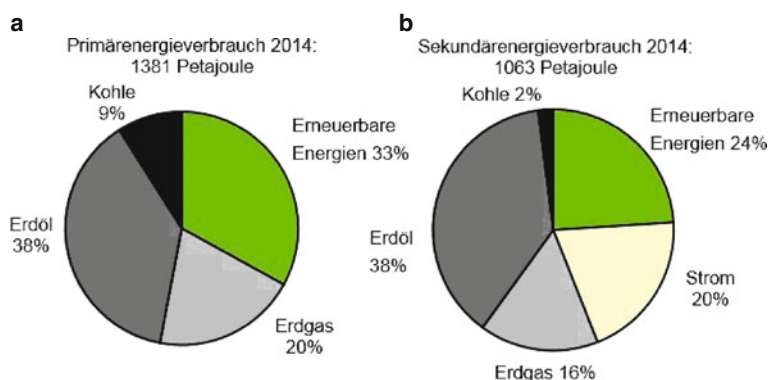


Abb. 1.17 a Primär- und b Sekundärenergieverbrauch 2014 in Österreich [46, 326]

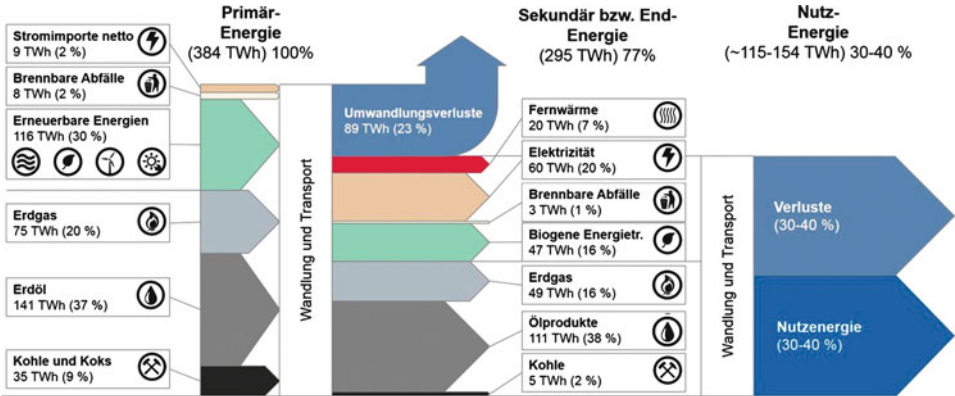


Abb. 1.18 Energiesystem in Österreich 2014

Anfang 2017 lebten etwa 8,8 Mio. Einwohner in Österreich. Laut Statistik Austria waren Ende 2016 in Österreich 4,8 Mio. Fahrzeuge der Klasse M1 (PKW und Kombi) zugelassen, wovon 45 % Benzin- und 55 % Dieselfahrzeuge waren, es gab 9073 (0,2 %) Elektrofahrzeuge mit Batterie und 13 mit Brennstoffzelle [326].

Mit einem angenommenen zweiten Umwandlungswirkungsgrad von 50 % ergibt sich damit ein **Nutzenergieanteil** von etwa 532 PJ (145 TWh), das sind 39 % des Primärenergieverbrauchs, siehe auch Energieflussbild Österreich 2014 in Abb. 1.18.

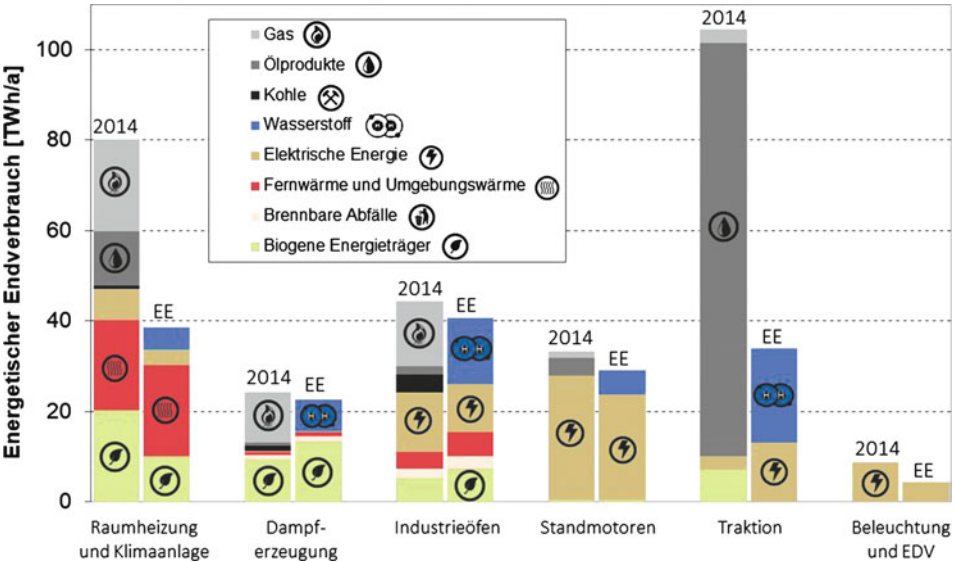


Abb. 1.19 Energiesystem in Österreich 2014 und erneuerbares Energiesystem

Eine Detailbetrachtung der einzelnen Verbrauchersektoren nach Abb. 1.19, entsprechend Statistik Austria 2014 [46], ergibt folgende Möglichkeiten des Ersatzes fossiler Energieträger durch grünen Strom und grünen Wasserstoff:

Raumheizung und Klimaanlage 288 PJ (80 TWh, 27,2 %) der gesamten Endenergie wurden im Jahr 2014 für Heizung, Warmwasserbereitstellung und Kühlung in Gebäuden eingesetzt [46]. Dabei wird der Energiebedarf in Gebäuden wesentlich durch die thermische Isolierung, die verwirklichten Energieeffizienzstandards sowie das individuelle Verhalten bestimmt. Eine thermische Sanierung des heutigen Gebäudebestands und die Umsetzung des Niedrigstenergie- und Passivhausstandards im Neubau ermöglicht eine Verringerung des Energiebedarfs um die Hälfte [343]. Zusätzlich zur Verbrauchseinsparung bewirkt der weitere Ersatz der fossilen Energieträger durch grünen Wasserstoff, grünen Strom und grüne Fern- wie auch Umgebungswärme große Einsparungen an Treibhausgasemissionen bei gleichzeitig hohen Wirkungs- und Nutzungsgraden.

Dampferzeugung 82,8 PJ (23 TWh, 7,9 %) des Endenergieverbrauchs entfallen auf die Dampferzeugung [46]. Dampf wird meist in Prozessen der Papier- und Chemieindustrie, der Lebensmittelerzeugung und in der Holzverarbeitung benötigt. In Dampferzeugern wird mittels Wärmeenergie Wasser in Dampf umgewandelt. Die Wärme hierfür wird hauptsächlich mittels Feuerung von Erdgas und biogenen Energieträgern gewonnen. Die Analyse [269] zeigt mögliche Energieeinsparungen von 10–15 % unter anderem durch zusätzliche Wärmetauscher (Reduktion der Abgasverluste), verbesserte Brenneinstellungen und isolierte Leitungen. Zudem kann durch relativ einfache Technologieanpassung die Feuerung vollständig von Erdgas auf grünen Wasserstoff umgestellt werden.

Industrieöfen Der Sektor der Industrieöfen nimmt 158,4 PJ (44 TWh, 14,8 %) des Energieverbrauchs ein [46]. Industrieöfen werden in zahlreichen gewerblichen und industriellen Bereichen für unterschiedliche Zwecke und Prozesse eingesetzt. Hauptanwendungsbereiche sind die Metall-, Nahrungsmittel-, Glas- und Holzindustrie. Knapp 50 % der Öfen werden mit fossilen Energieträgern betrieben. Auf Grund des heterogenen Anwendungsspektrums gibt es eine Vielzahl an möglichen Verbesserungsmaßnahmen, wie Minimierung der Wärmeverluste durch Isolation und Einsatz verbesserter Brenner. Insgesamt kann der Energieverbrauch dieses Sektors deutlich gesenkt und die eingesetzten fossilen Energieträger durch grünen Strom, grünen Wasserstoff und biogene Energieträger vollständig substituiert werden.

Standmotoren 122,4 PJ (34 TWh, 11,6 %) des Energieverbrauchs entfallen auf den Sektor der Standmotoren, die zum Antrieb von Druckluftsystemen, Ventilatoren, Pumpen, Kälteanlagen, Fördersystemen und anderen Anwendungen in der Industrie eingesetzt werden [46]. Der überwiegende Anteil der Antriebe sind Elektromotoren, ein kleiner Anteil entfällt auf verbrennungskraftmotorische Antriebe basierend auf Gas und Ölprodukten. Die Elektromotoren stellen damit den größten elektrischen Verbraucher des gesamten

Industriesektors. Eine Optimierung der angetriebenen Aggregate und gleichzeitige Verbesserungen im Bereich der Elektromotoren (angepasste Dimensionierung, optimierte Last- und Drehzahlregelung) erlauben Einsparungen von mehr als 15 % [95]. Bei den verbrennungskraftmotorischen Antrieben können die Brennverfahren fossiler Kraftstoffe durch Wasserstoffbrennverfahren vollständig ersetzt werden. Eine vollständige Deckung des Energieverbrauchs durch grünen Strom, grünen Wasserstoff und biogene Energieträger ist realisierbar.

Traktion Der Sektor Traktion (Mobilität) nimmt mit 374,4 PJ (104 TWh, 35,6 %) den größten Anteil des energetischen Endverbrauchs ein [46]. Eine vollständige Umstellung des Verkehrssektors von überwiegend verbrennungskraftmotorischen Antrieben mit fossilen Kraftstoffen auf lokal emissionsfreie Antriebe basierend auf Batterie und Brennstoffzelle ist ohne Einschränkung von Mobilitätsbedürfnissen technisch realisierbar. Dies wurde ausgehend vom aktuellen Verbrauch und unter Annahme eines gleichbleibenden Verkehrsverhaltens betrachtet. Zur Berechnung der mittleren Traktionsleistung von 20,9 TWh/a dient der mittlere Wirkungsgrad der bestehenden Fahrzeugflotte, der mit 20 % als Mittelwert verschiedener Veröffentlichungen [19, 83, 370] angesetzt wurde. Bei kleineren Fahrzeugen mit geringen Reichweiten, geringen Zuladungen, geringem Fahrleistungsbedarf und langen akzeptablen Ladedauern (halbe Stunde bis mehrere Stunden) eignen sich rein batterieelektrische Antriebe besonders gut als Ersatz für fossile Antriebe. Bei hohen geforderten Reichweiten, hohen Zuladungen, hohem Fahrleistungsbedarf und geringen Betankungsdauern (kleiner 3 min) ist der Einsatz der Brennstoffzelle zweckmäßiger und somit für mittlere und größere PKW, Busse und LKW geeigneter. Insgesamt wurde eine Aufteilung der Traktionsleistung auf 50 % Brennstoffzellenfahrzeuge und 50 % rein batterieelektrische Fahrzeuge angesetzt. Mit einem angenommenen mittleren Wirkungsgrad von 50 % für heutige Brennstoffzellenfahrzeuge ergibt sich daraus ein Bedarf von 21 TWh/a an grünem Wasserstoff. Für die rein batterieelektrischen Fahrzeuge zeigt sich mit einem mittleren Wirkungsgrad von 80 % ein Bedarf von 13 TWh/a an grünem Strom. In Summe kann der energetische Endverbrauch der Traktion von 104,5 TWh/a auf 34 TWh/a gesenkt werden. Neben der Technologie des Fahrzeugs werden der Energieverbrauch wie auch die Emissionen des Verkehrs vor allem durch das Verkehrsverhalten (Wahl des Transportmittels) und durch die Siedlungsentwicklung (Pendler) bestimmt. Maßnahmen in diesen Bereichen können zu erheblichen weiteren Verbesserungen führen [344].

Beleuchtung und EDV 32,4 PJ (9 TWh, 2,9 %) entfallen auf diesen Sektor. Beleuchtung und EDV sind bedeutende Verbraucher an elektrischer Energie in Haushalten und in der Industrie [46]. Bei der Beleuchtung bestehen Einsparmöglichkeiten vorrangig beim Wechsel der Lampentechnologie (LED, effizientere Dampflampen etc.) und bei der Modernisierung der Licht- und Steuerungstechnik (bedarfsgerechte Nutzung). Das Einsparpotential ist vor allem im industriellen Bereich hoch, es wurde für Haushalte und Industrie mit 50 % angesetzt [270]. Basierend auf einer Analyse [94] wurde die mögli-

che Energieeinsparung der Bürogeräte (EDV) mit 50 % angesetzt. Eine bedarfsgerechte Nutzung (angepasstes Stand-by und Ausschalten) würde weitere Einsparungen ermöglichen. Damit kann der Verbrauch von 9 TWh auf 4,5 TWh grünen Strom reduziert werden.

Die Umstellung auf ein **grünes Energiesystem** in Österreich bedeutet beim energetischen Endverbrauch den Ersatz von 598 PJ (166 TWh) fossiler Energie durch 198 PJ (55 TWh) grünen Strom und 191 PJ (53 TWh) grünen Wasserstoff. Zusätzlich zur Umstellung des energetischen Endverbrauchs werden auch die fossilen Energieträger, die beim Primärverbrauch bilanziert werden und meist Ausgangsstoffe sind (siehe [46]), durch grüne Energieträger substituiert. Der Ersatz von fossilen Ausgangsstoffen bzw. Energieträgern in der Industrie ist je nach Prozess gesondert zu betrachten, z. B. in der Stahlindustrie kann Wasserstoff Kohlenstoff als Reduktionsmittel ersetzen. Hierfür wurden zusätzliche 72 PJ (20 TWh) an grünem Wasserstoff angesetzt, also in Summe 263 PJ (73 TWh) Wasserstoff für das gesamte Energiesystem.

Zur Errechnung des gesamten Energiebedarfs wird bei Wasserstoff die ausschließliche Erzeugung durch Elektrolyse (mittlerer Wirkungsgrad von 70 %) mit grünem Strom betrachtet. In Summe wird für die Erzeugung von 263 PJ (73 TWh) Wasserstoff durch Elektrolyse 374 PJ (104 TWh) grüner Strom benötigt und damit insgesamt eine grüne Stromproduktion von 583 PJ (162 TWh), siehe Abb. 1.20.

Das **Ausbaupotenzial** für erneuerbare Energien in Österreich zeigt Tab. 1.1. Das technische Potenzial beschreibt die entsprechend dem heutigen Stand der Technik jeweils mögliche Nutzung. Das reduzierte technische Potenzial berücksichtigt Nutzungseinschränkungen und Produktionskonkurrenz zwischen einzelnen erneuerbaren Energietechnologien. Nutzungseinschränkungen rechtlicher Art beziehen sich auf Raumordnung, Naturschutz, Bauordnung oder andere Rechtsmaterien. Das reduzierte technische Potenzial bezieht sich ebenso wie das technische Potenzial auf erprobte allerneueste Technologien. Wirtschaftliche Kriterien der Minimaleffizienz finden ebenfalls Berücksichtigung im reduzierten technischen Potenzial [285], d. h. bei Unterschreiten definierter minimaler Effizienzwerte kommen Standorte nicht für die Energieerzeugung in Frage.

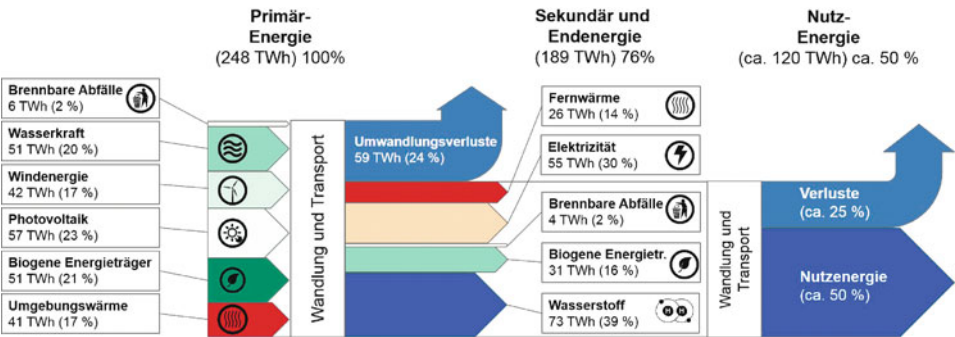


Abb. 1.20 Grünes Energiesystem in Österreich

Tab. 1.1 Ausbaupotenziale erneuerbare Energien in Österreich [25, 285]

	Erforderlich	Technisches Potenzial	Reduziertes technisches Potenzial
	(in TWh)	(in TWh)	(in TWh)
Wasser	53	76	56
Wind	41	110	42
Photovoltaik	56	71	57
Wärmepumpen	10	61	43
Solarthermie	26	185	118
Biomasse	49	92	51
Tiefe Geothermie	5	10	7
Summe	240	605	374

Potenziale werden oft für unterschiedliche Randbedingungen angegeben und so variieren die Werte in der Literatur zum Teil erheblich.

Der Vergleich der erforderlichen Energieerzeugung mit dem reduzierten technischen Potenzial zeigt, dass die **gesamte Energieerzeugung Österreichs** vollständig aus **erneuerbaren Energien** gedeckt werden kann. Zusätzlich zur Umstellung der Energieversorgung ist es notwendig, die verschiedenen Energieträger möglichst so einzusetzen, dass insgesamt ein möglichst hoher exergetischer Wirkungsgrad erreicht wird. Strom als „hochwertiger“ Energieträger, elektrischer Strom ist reine Exergie, ist vorrangig für Prozesse oder Aufgaben zu verwenden, die in weiterer Folge Arbeit generieren. Bei der direkten Wandlung von Strom in Wärme ist der exergetische Wirkungsgrad äußerst gering. Daher ist die Wärmeversorgung vorrangig aus den verschiedenen Wärmequellen höherer Temperaturen, Prozessabwärmern oder Abfallströmen zu decken. Erneuerbare Ausbaupotenziale zur Wärmeerzeugung (Wärmepumpen, Solarthermie, Biomasse, Geothermie) sind ausreichend in Österreich vorhanden. Nachfolgend wird der Ausbau der erneuerbaren Stromerzeugung detaillierter betrachtet.

Kosten Ausbau Stromerzeugung

Erneuerbare Stromerzeugungstechnologien weisen im Allgemeinen hohe Investitions- und geringe Betriebskosten auf. Bei der Stromerzeugung aus Wasser, Wind und Sonne entstehen keine Brennstoffkosten wie bei fossilen Energieträgern. Laufende Kosten fallen unter anderem für Personal, Wartung, Anlagenerneuerung und Versicherungen an. Die fixen und variablen Kosten ergeben die Stromgestehungskosten. Tab. 1.2 zeigt den heutigen Stand der spezifischen Investitions- und Stromgestehungskosten der verschiedenen erneuerbaren Stromerzeugungstechnologien nach [199].

Multipliziert man die Investitionskosten für den **Vollausbau** der Stromerzeugung aus Wasserkraft, Windenergie und Photovoltaik mit dem jeweils erforderlichen Jahresenergiebedarf nach Tab. 1.3, erhält man die Kosten für den erforderlichen Ausbau der erneuerbaren Energieerzeugung, in Summe **119,2 Mrd. €**.

Tab. 1.2 Spezifische Kosten und Kennzahlen erneuerbarer Energieerzeugung [199]

	Investitionskosten (in €/kWp)	Stromgestehungskosten (in €/kWh)	Mittlere Jahreserzeugung (in kWh/kWp)
Wasserkraft	5000–7000	0,057–0,069	5000
Windenergie	1500–1700	0,057–0,147	3000
Photovoltaik	1200–1800	0,128–0,175	1000

Tab. 1.3 Kosten des Ausbaues
des erneuerbaren Energie-
systems

	Bestehend (in TWh/a)	Erforderlich (in TWh/a)	Kosten (in Mrd. €)
Wasserkraft	39,9	53	15,8
Windenergie	3,0	41	20,3
Photovoltaik	0,6	56	83,1

Importe fossiler Energieträger verursachen in Österreich **jährliche Kosten von circa 8 Mrd. €**, das sind **22 Mio. € pro Tag** [46]. Diese Summe steht bei der Dekarbonisierung des österreichischen Energiesystems für die Transition vom fossil basierten auf das regenerativ basierte Energiesystem letztlich zur Verfügung.

Kosten Energieträger

Neben den Gestehungs- bzw. Produktionskosten der verschiedenen Energieträger haben vor allem Steuern und Abgaben großen Einfluss auf den Preis für Endkunden, siehe Tab. 1.4. Dies führt zu deutlichen Preisunterschieden zwischen Haushalten und der Industrie. Fossile Energieträger weisen tendenziell die geringsten Preise auf. Bezogen auf den Energieinhalt ist Wasserstoff an der Tankstelle aktuell der teuerste Energieträger, doch unter Berücksichtigung des mehr als doppelt so hohen Wirkungsgrades der Brennstoffzelle im Vergleich zu Verbrennungskraftmaschinen ergeben sich ähnliche Kosten für die Nutzung im Verkehr. Zur Umstellung des Energiesystems sind dringend steuernde Maßnahmen in der Energiepolitik notwendig, so können z. B. eine Berücksichtigung der Klimafolgeschäden und ein funktionierender Emissionshandel umweltfördernde Verschiebungen in der Preisstruktur bewirken.

Die Umsetzung von Energiewende und Wasserstoffwirtschaft in Österreich ist technisch und wirtschaftlich möglich, bei entsprechendem Willen von Politik und Wirtschaft und bei entsprechender Einbeziehung der Bevölkerung kann diese Vision in den nächsten Jahrzehnten umgesetzt werden. Neben der vollständigen Emissionsfreiheit des gesamten Energiesystems erreichen wir dadurch als zusätzliche Vorteile eine inländische und lokale Wertschöpfung, Energieautarkie, Versorgungssicherheit, Importunabhängigkeit und internationale Know-how-Führerschaft.

Eine exzellente Möglichkeit, um Forschung, Industrie und Bevölkerung die Vorteile von Energiewende und Wasserstoffwirtschaft erfahrbar zu machen, stellt die Durchführung von Demonstrationsprojekten dar, wo lokal und in bestimmten Anwendungen fossile Energieträger durch grünen Strom und grünen Wasserstoff ersetzt werden. Der Klima-

Tab. 1.4 Jahresdurchschnittspreise 2015 verschiedener Energieträger [325]

	Handelsüblich		Bezogen in €/kWh	
	Netto	Brutto	Netto	Brutto
Heizöl Industrie	332 €/t	400 €/t	0,029	0,035
Diesel privat	0,52 €/l	1,12 €/l	0,052	0,112
Diesel kommerziell	0,49 €/l	0,89 €/l	0,049	0,090
Benzin 95 ROZ privat	0,51 €/l	1,2 €/l	0,058	0,138
Benzin 95 ROZ komm.	0,51 €/l	1 €/l	0,058	0,115
Steinkohle Kraftwerke	83 €/t	83 €/t	0,010	0,010
Erdgas Haushalte	0,058 €/kWh	0,079 €/kWh	0,058	0,079
Erdgas Industrie	0,029 €/kWh	0,038 €/kWh	0,029	0,038
El. Strom Haushalte	0,126 €/kWh	0,201 €/kWh	0,126	0,201
El. Strom Industrie	0,070 €/kWh	0,098 €/kWh	0,070	0,098
Wasserstoff Tankstelle	7,5 €/kg	9 €/kg	0,225	0,270



Abb. 1.21 Zukünftiges Energiesystem – WIVA P&G. **Energiebereitstellung:** 1 Windkraftwerk, 2 Biogasanlage, 3 Gaskraftwerk, 4 Wasserkraftwerk, 5 PV-Kraftwerk; **Energieverteilung und -speicherung:** 6 Regionales Gasnetz mit kommunalem Speicher, 7 Überregionales Gasnetz, 8 Stromnetz, 9 Zentrale Elektrolyse-/Methanisierungsanlage, 10 Wasserstoff-/Erdgasspeicher; **Energienutzung:** 11 Smart City und Zero-Emission öffentlicher Verkehr, 12 Grüne Industrieprozesse, 13 Energieautonome Landwirtschaft und Kleinbetriebe, 14 Smart Buildings, 15 Grüne Intralogistik, 16 Kläranlagen, 17 Wasserstoff-/Gas-/Elektrotankstelle, 18 Energieautonomes Einfamilienhaus, 19 Energieautonome Remote-Station, 20 Smart Village, 21 Zero-Emission Schwerverkehr, 22 Zero-Emission Schienenverkehr. (Quelle: Energieinstitut an der JKU Linz)

und Energiefonds ermöglicht derartige Projekte in Österreich durch Förderungen, so wurde bisher etwa erfolgreich die erste power-to-hydrogen Pilotanlage in Betrieb genommen [306], Elektromobilität wird massiv gefördert, in Logistikanwendungen wurden Flurförderfahrzeuge mit Brennstoffzellen ausgestattet [219], Infrastruktur wird aufgebaut [27], Prototypen für PKW, LKW und Züge mit Wasserstoffantrieb sind in Entwicklung. In der WIVA P&G, Wasserstoffinitiative Vorzeigeregion Austria Power and Gas, wollen führende Industrieunternehmen und Forschungseinrichtungen in vernetzten und über ganz Österreich verteilten Projekten die Umsetzbarkeit und den praktischen Betrieb aller genannten Komponenten der Energiewende und Wasserstoffwirtschaft für die Öffentlichkeit demonstrieren und erfahrbar machen, siehe Abb. 1.21.

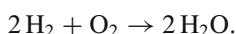
Energiewende und Wasserstoffwirtschaft stellen den nächsten Schritt in der technologischen Evolution dar, der als solcher unausweichlich und unaufhaltbar ist. Obwohl die Maßnahmen zu ihrer Implementierung eine völlige Neuorientierung von Gesellschaft, Wirtschaft und Politik erfordern, bleibt zu hoffen, dass diese Evolution, die gleichzeitig eine Revolution darstellt, im Sinne der Gesundheit und lebenswerten Umwelt nachfolgender Generationen möglichst rasch, konsequent und friedlich umgesetzt werden kann.

Wasserstoff wurde schon vom Schweizer Naturforscher Theophrastus Bombastus von Hohenheim, bekannt als **Paracelsus** (1493–1541), aus der Reaktion von Metallen und Säure hergestellt und beschrieben, allerdings erkannte er Wasserstoff nicht als eigenes Element. Die Bezeichnung „Gas“ geht auf den von Paracelsus benutzten Begriff „Chaos“ für die schäumenden Produkte seiner Versuche zurück.

1766: Der englische Privatgelehrte **Henry Cavendish** (1731–1810) entdeckte, dass die Reaktion von Zink mit Schwefelsäure ein Salz plus „brennbare Luft“ ergab:



Cavendish untersuchte erstmals systematisch die Eigenschaften des entstandenen Gases wie seine Dichte und zeigte, dass seine Verbrennung mit „Feuerluft“ Wasser bildete:



Cavendish veröffentlichte seine Entdeckungen in den *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*.

1779–1787: Der französische Chemiker **Antoine Lavoisier** (1743–1794) schlug die Bezeichnung „oxygène“ (Säure-Bildner, Oxygenium, Sauerstoff) für „Feuerluft“ vor und nach Wiederholung der Experimente von H. Cavendish die Bezeichnungen „hydrogène“ (Wasser-Bildner, Hydrogenium, Wasserstoff) für „brennbare Luft“.

1783: Erste Anwendung fand das leichte Wasserstoffgas in Ballonen. Einige Wochen nach den ersten Ballonversuchen mit heißer Luft durch die Gebrüder Montgolfier startete der französische Physiker **Jacques Charles** (1746–1823) im Dezember 1783 den ersten bemannten Flug in einem Wasserstoffballon in Paris, siehe Abb. 2.1, und erreichte eine Flughöhe von 3000 m.

Abb. 2.1 Erste Wasserstoff-Ballonfahrt 1783



1789: Dem Holländer **Paets van Troostwyck** (1752–1837) gelang erstmals die elektrolytische Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser.

1807: Die nächste technische Anwendung nach Ballonen erfuhr der Wasserstoff in einem durch einen Verbrennungsmotor angetriebenen Fahrzeug. Angeregt durch die Funktion von Pistolen meldete der französische Offizier **François Isaac de Rivaz** (1752–1828) vor über 200 Jahren einen Motor zum Patent an, der die explosionsartigen Verbrennungen von Wasserstoff als Triebkraft an Stelle des bisher üblichen Dampfes nutzte. Wasserstoff aus einem Ballon und Luft wurden durch einen Funken in einem Zylinder gezündet, die Verbrennung schoss einen Kolben nach oben. Bei der Abwärtsbewegung durch das Kolbengewicht griff eine Zahnstange in ein Zahnrad ein und trieb über einen Riemen die Räder des Fahrzeugs an. Im Jahre 1813 unternahm Rivaz erste Fahrversuche mit dem Wagen und legte einige hundert Meter zurück, die erste überlieferte wohl etwas ruckartige Fahrt eines Kraftfahrzeugs mit Verbrennungsmotor der Geschichte, siehe Abb. 2.2.

1823: **Johann Wolfgang Döbereiner** (1780–1849) präsentierte ein Feuerzeug ohne Feuerstein und Zunder, in dem sich Wasserstoff in einem Platinschwamm entzündete, siehe Abb. 2.3. Es bestand aus einem Glasgefäß (a), das mit einer Säure gefüllt wurde. Durch die Betätigung eines Auslösers (e), wurde ein Stab mit Zink (c) in die Säure getaucht.



Abb. 2.2 Nachbau des Fahrzeugs von Rivaz und Zeichnung aus der Patentschrift, Patent Nr. 731, Paris 1807

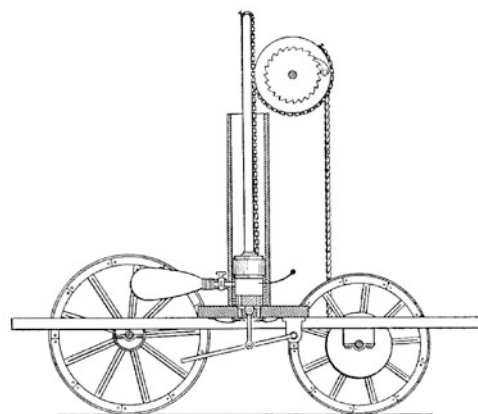
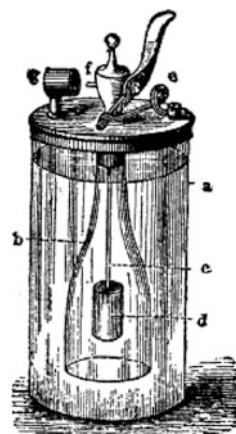


Abb. 2.3 Döbereiner Feuerzeug 1823



Dadurch kam es zur Wasserstoff-Entwicklung. Das entweichende Wasserstoffgas strömte durch eine Glocke (b) und eine Düse (f) in einen Platin-Schwamm (g). Durch die vom Platin erleichterte Oxidation des Wasserstoffs erhitze sich dieses, bis es den Wasserstoff entzündete.

1838: Entdeckung des **Polarisationseffektes**: Christian Friedrich Schönbein (1799–1868), deutsch-schweizerischer Chemiker, der in Erlangen Chemie studiert hatte und in Basel Professor war, umspülte zwei Platindrähte in einer Elektrolytlösung (vermutlich Schwefelsäure) mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff. Dabei stellte er aus der elektrochemischen Reaktion eine Spannung zwischen den beiden Drähten fest.

1839: Erfindung der **Brennstoffzelle**: Der britische Physiker und Anwalt Sir William Grove (1811–1896) beschäftigte sich nach Abschluss seines Jusstudiums 1835 mit den elektrischen Wissenschaften und war Mitbegründer der Chemical Society. Angeregt durch die Arbeiten seines Freundes Schönbein deutete er den Polarisierungseffekt als Umkehrung der Elektrolyse und erkannte das Potential zur Erzeugung elektrischer Energie. Grove war mehr Praktiker als sein Kollege Schönbein und präsentierte 1839 das „Grovesche Element“, eine galvanische Zelle aus einem Zinkzylinder in Schwefelsäure und Platin in konzentrierter Salpetersäure, durch eine poröse Tonwand getrennt. Ein Voltmeter erfasste den fließenden Strom, siehe Abb. 2.4 [138]. In den darauf folgenden Jahren entwickelte Grove eine „Gasbatterie“, eine Reihe in Serie geschalteter Röhrcen mit Platindrähten gefüllt mit Wasserstoff auf der einen Seite, Sauerstoff in Schwefelsäure auf der anderen Seite [137]. Grove konnte seine Entdeckung aber nicht vermarkten, weil es zur damaligen Zeit keine praktische Nutzung dafür gab. Gegen Ende des 19. Jahrhunderts entdeckte Werner von Siemens das elektrodynamische Prinzip der Stromerzeugung, der Dynamo und die aufkommende Entwicklung des Verbrennungsmotors ließen die Idee der Brennstoffzelle in Vergessenheit geraten.

1860: Etienne Lenoir (1822–1900) entwickelte ein **Hippomobile** genanntes Fahrzeug, das durch einen Verbrennungsmotor mit Wasserstoff angetrieben wurde, siehe Abb. 2.5. Der Motor arbeitete nach dem Vorbild der Dampfmaschine im doppelt wirkenden Zweitaktverfahren ohne Verdichtung. Wasserstoff und Luft wurden abwechselnd auf beiden Seiten eines Scheibenkolbens bis zur Hubmitte angesaugt und dann jeweils von einer Zündkerze gezündet. Die Verbrennungen bewegten den Kolben, der direkt eine Kurbelwelle antrieb. Die Abgase der vorangegangenen Verbrennung wurden auf der anderen Seite des Kolbens ausgeschoben. Den Gaswechsel steuerten Flachschieber, die durch einen Exzenter von der Kurbelwelle angetrieben wurden. Der Motor war wassergekühlt und erreichte eine Leistung von 0,7 kW bei 80 l/min. Der Wasserstoff wurde durch Elektrolyse extern erzeugt. Im Jahre 1863 erreichte das Fahrzeug bei einer Testfahrt von Paris nach Joinville-le-Pont eine Durchschnittsgeschwindigkeit von 3 km/h für die 9 km lange Stre-

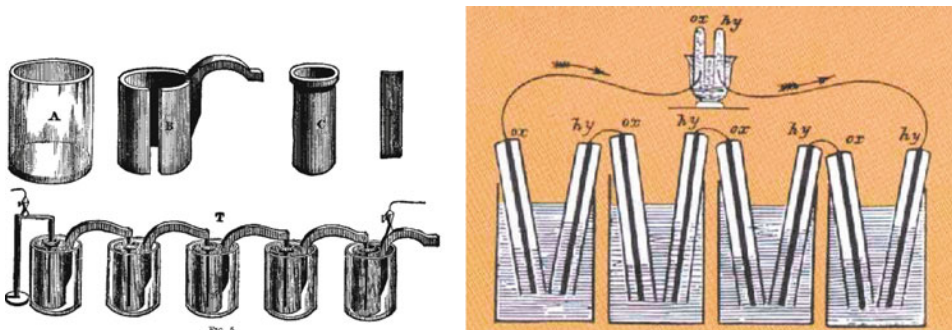


Abb. 2.4 Grovesche Zelle 1839

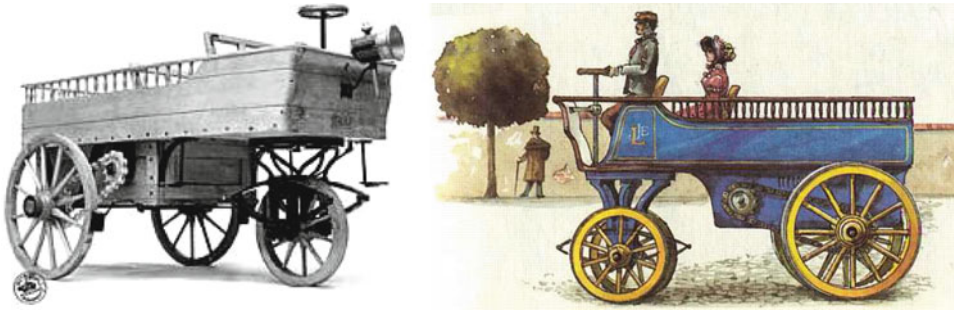


Abb. 2.5 Hippomobile 1860

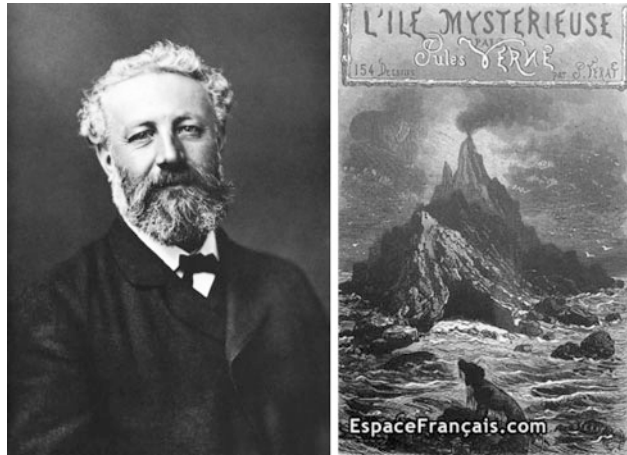
cke. Der Motor konnte auch mit einer Reihe anderer Gase betrieben werden. Er arbeitete mit hohem Gas- und Schmiermittelverbrauch unwirtschaftlich bei einem Wirkungsgrad um 3 %, die Zündung versagte häufig. Trotzdem war der Motor ein großer wirtschaftlicher Erfolg, über 400 Exemplare wurden verkauft. Originale des Motors, der Nikolaus Otto als Ausgangspunkt für die Entwicklung seines Viertaktmotors diente, befinden sich etwa in Museen in München und Paris, siehe Abb. 2.6.

1874: Jules Verne (1828–1905), „Vater des technischen Zukunftsromans“, ließ in seinem Werk „Die geheimnisvolle Insel“ den Ingenieur Cyrus Smith auf die Frage, womit die Menschheit nach Erschöpfung der natürlichen Brennstoffe heizen werde, sagen: „Wasser,

Abb. 2.6 Lenoir Motor.
(Quelle: Deutsches Museum
München [66])



Abb. 2.7 Jules Vernes, Die geheimnisvolle Insel, 1874



aufgespaltet in seine Elemente durch Strom [...] wird eines Tages als Brennstoff eingesetzt werden [...] Der Wasserstoff und der Sauerstoff, die es bilden, [...] werden eine unerschöpfliche Quelle für Wärme und Licht darstellen.“, siehe Abb. 2.7.

1898: erste **Verflüssigung** von Wasserstoff durch den britischen Chemiker und Physiker James Dewar in London.

1901: Erstmalige **Speicherung** von Wasserstoffgas in Stahlflaschen durch Ernst Wiss in Griesheim.

1905: Die Chemiker Walther **Nernst** und Wilhelm **Ostwald** präsentierten eine umfassende Theorie zur Brennstoffzelle.

1909: Mit der Ammoniaksynthese nach **Haber-Bosch** wurde Wasserstoff zu einem Grundstoff der chemischen Industrie: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$.

1932: Entdeckung des Deuteriums durch den Amerikaner **Harold Urey**.

1934: Entdeckung des Tritiums durch **M. Oliphant**, **P. Harteck** und **E. Rutherford**.

6. Mai 1937: Der Zeppelin „Hindenburg“ verunglückte in Lakehurst/New Jersey (USA), siehe Abb. 2.8. Für das Unglück wurden oft die 200.000 m^3 Wasserstoff als Verursacher gesehen. Schuld war jedoch die leicht entflammbare Umhüllung des Luftschiffs, die sich durch eine elektrostatische Entladung nach einem Gewitter entzündete. Durch die Eigenschaften des Wasserstoffs, der durch seine geringe Dichte nur in die Höhe brannte und durch seine geringe Wärmeabstrahlung kaum Wärme in das Passagierabteil einbrachte, konnten 61 der 97 Passagiere gerettet werden [75].



Abb. 2.8 Brand der Hindenburg. (Quelle: American Physical Society [6])

1938: Der deutsche Ingenieur **Rudolf Erren** beschäftigte sich eingehend mit Wasserstoff als Kraftstoff und rüstete eine Reihe von Benzin- und Dieselmotoren auf direkte Wasserstoffeinblasung um [97].

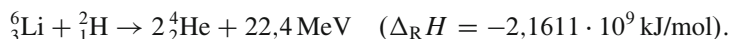
1941: **Hans List** (1896–1996) wurde an die Technische Universität Dresden berufen und beschäftigte sich dort u. a. mit dem Einsatz von Wasserstoff in Verbrennungsmotoren.

1952: Die Amerikaner zündeten die erste **Wasserstoffbombe** „Ivy Mike“ über dem Enewetak Atoll auf den Marshallinseln, siehe Abb. 2.9.

Das Prinzip der Wasserstoffbombe ist die Fusion von Deuterium und Tritium:



Praktisch erfolgt die nukleare Zersetzung von Lithium und Deuterium:



1957: Die National Aeronautics und Space Administration (**NASA**) adaptierte einen B-57 Bomber so, dass ein Triebwerk wahlweise mit Kerosin oder mit flüssigem Wasserstoff betrieben werden konnte.

1959: Der amerikanische Physiker Francis T. **Bacon** stellte die erste praxistaugliche Brennstoffzelle zur kontrollierten Energiegewinnung vor, die eine Leistung von 6 kW lieferte.



Abb. 2.9 Explosion der ersten Wasserstoffbombe. (Quelle: Arcweb [9])

1959: Erster erfolgreicher Test mit einem Raketenmotor mit flüssigem Wasserstoff und flüssigem Sauerstoff, dem **Pratt and Whitney RL 10**, der modifiziert bis heute als Raketenantrieb Verwendung findet. Abb. 2.10 zeigt den Motor bei verschiedenen Schubstufen.

1959: Allis-Chalmers stellte in Milwaukee einen **Traktor** mit einer alkalischen Brennstoffzelle vor, der mit Propan (C_3H_8) betrieben wurde, aus insgesamt 1008 Zellen eine elektrische Leistung von 15 kW lieferte und als erstes Fahrzeug mit Brennstoffzelle gilt, siehe Abb. 2.11.

1963: Durch das Weltraumprogramm erlebte die Brennstoffzelle neuen Aufschwung. Die Raumkapsel **Gemini 5** der NASA nutzte statt einer Batterie eine 1 kW PEM-Brennstoffzelle zur Versorgung mit elektrischer Energie.

1965: Wasserstoff-Brennstoffzellen-Antrieb des Bootes „eta“ von Siemens.

1966: GM baute das erste Auto mit Brennstoffzellenantrieb, den **Electrovan** mit einer alkalischen Brennstoffzelle und Kryospeichern für flüssigen Sauerstoff und flüssigen Wasserstoff an Bord, siehe Abb. 2.12.

1967: **Karl Kordesch** (1922–2011) baute im Auftrag von Union Carbide das erste mit einer alkalischen Brennstoffzelle angetriebene **Motorrad** mit Hydrazin (N_2H_4) als Treib-

Abb. 2.10 Raketenmotor mit Wasserstoff. (Quelle: NASA [256])

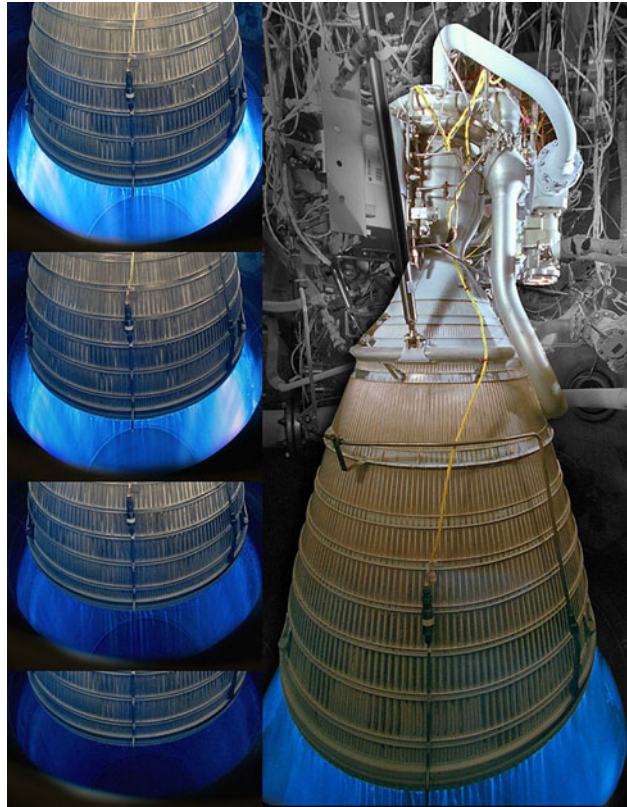


Abb. 2.11 Traktor mit alkalischer Brennstoffzelle. (Quelle: National Museum of American History [259])





Abb. 2.12 GM Electrovan. (Quelle: GM [238])

stoff, siehe Abb. 2.13. Karl Kordesch war einer der großen Pioniere auf dem Gebiet der Brennstoffzelle. Kordesch schloss sein Studium der Chemie und Physik während der Besatzungszeit an der Universität Wien 1948 ab. Von 1953 bis 1955 gehörte er dem wissenschaftlichen Personal der U. S. Signal Corporation an. Zwischen 1955 und 1977 arbeitete er bei der Union Carbide Corporation und entwickelte dort 60 Patente im Bereich Brennstoffzelle und Batterie. Im Jahre 1977 wurde Karl Kordesch Professor an der Technischen Universität Graz und leitete das Institut für anorganische Technologie und analytische Chemie bis zu seiner Emeritierung 1992.

1969: Im Apolloprogramm und insbesondere auch bei den **Mondlandungen** wurden alkalische Brennstoffzellen mit 1,5 kW Leistung für die Bordenergieversorgung und zur Trinkwassererzeugung eingesetzt, später auch in den Space Shuttles.

1970: Karl Kordesch baute ein mit einer alkalischen Brennstoffzelle ausgestattetes Hybridfahrzeug auf Basis seines privaten **Austin A 40**. Im Kofferraum des Austin war die 6-kW-Brennstoffzelle eingebaut. Sie war gekoppelt mit einer Säurebatterie. Der Antrieb erfolgte durch einen Gleichstrommotor mit einer Dauerleistung von 7,5 kW und einer Spitzenleistung von 20 kW über das originale Schaltgetriebe. Der berechnete Wirkungsgrad lag bei 58 %. Die sechs Wasserstofftanks am Dach des Austin fassten bei einem Druck von etwa 140 bar ein Wasserstoffvolumen von 22 Nm^3 (ca. 2 kg). Das Gewicht des Fahrzeugs war von 730 kg in der Standardausführung auf 950 kg angewachsen. Die Reichweite des Fahrzeugs lag bei 300 km bei einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 45 km/h. Die Spitzengeschwindigkeit betrug 80 km/h. Kordesch benutzte den Austin drei Jahre lang und fuhr tausende Testkilometer, siehe Abb. 2.14 [221].

1970: die internationale Gemeinschaftsforschung zur **Wasserstoffdiffusion** beginnt.

1971–1978: Versuchsfahrzeuge mit **Wasserstoff-Verbrennungsmotor** und Tieftemperatur-Wasserstoffspeicher wurden in Amerika, in Japan (Musashi Institute of Technology)

Abb. 2.13 Erstes Brennstoffzellenmotorrad. (Foto: Kordesch)



und in Deutschland (Mercedes-Benz und DFVLR) aufgebaut und in Betrieb genommen [276].

1979: In Europa wurde der dreistufige HM7-Raketenmotor mit Wasserstoff entwickelt und erfolgreich in der Europa-Rakete **Ariane** eingesetzt.

1980: Auf Grund der Ölkrise der Siebzigerjahre wurde nach alternativen Energieformen gesucht, Hochtemperaturbrennstoffzellen zur großtechnischen Stromerzeugung erlangten großes Interesse. Der deutsche Physiker Reinhard Dahlberg regte die Diskussion mit seinem Konzept solarer Wasserstoff-Plantagen in tropischen Regionen an.

1984–1988: Die Berlin-Flotte von **Mercedes-Benz** mit Kombi-Pkw & Transporter mit Wasserstoff Brennstoffzellen fuhr insgesamt über 1 Mio. km.

1985: Siemens entwickelte für das Kernforschungszentrum Karlsruhe eine alkalische Brennstoffzelle mit 17,5 kW als Antrieb eines **VW-Busses**.



Abb. 2.14 Austin A 40 mit Brennstoffzellen und Batterien. (Foto: Kordesch)

1986: Eine Explosion an Bord der **Raumfähre Challenger** kostete sieben Astronauten das Leben. Die Ursache für das Unglück war eine defekte Dichtung an einer der Feststoffraketen (Booster). Die Flamme aus der defekten Dichtung beschädigte die Hülle des wasserstoffgefüllten Haupttanks, der daraufhin explodierte.

1988: Bei einem umgebauten russischen Verkehrsflugzeug des Typs **Tupolev TU 155** konnte ein Triebwerk wahlweise mit flüssigem Erdgas oder flüssigem Wasserstoff betrieben werden.

1989: Siemens installierte eine 100 kW Brennstoffzelle für das **U-Boot U1** der Bundesmarine.

1989: Deutsch-russisches Entwicklungsprogramm für ein wasserstoffbetriebenes **Flugzeug**.

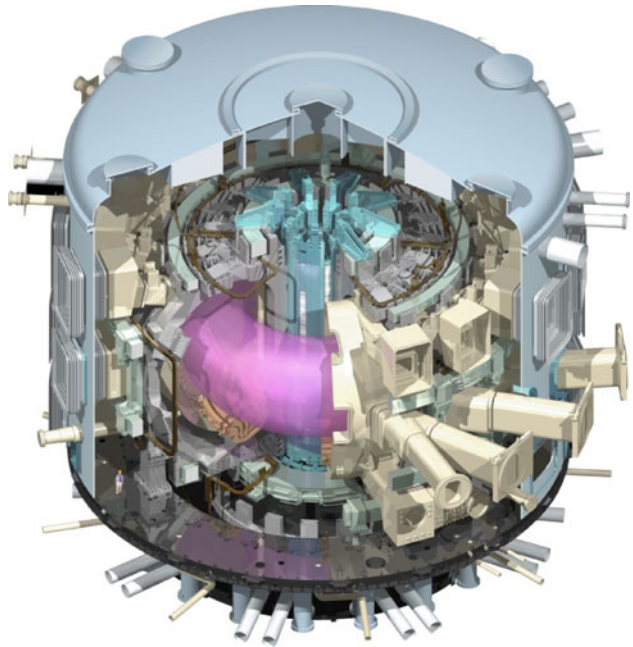
1995: Versuche an einem wasserstoffbetriebenen **Flugzeug** des Typs DO 328.

2000: BMW baute eine Flotte von 15 Fahrzeugen **BMW 750 hL** mit wasserstoffbetriebenem Verbrennungsmotor.

2002: **Jeremy Rifkin** beschreibt in seinem Buch „Die H₂-Revolution“ die Wasserstoffwirtschaft als nächste große wirtschaftliche Revolution [289].

2005: Der Beschluss zur Errichtung des internationalen thermonuklearen Experimentalreaktors **ITER** in Cadarache in der Provence wird von einem Konsortium von USA, Russland, Südkorea, Japan, Indien, China und EU gefasst. Mit einem Aufwand von etwa 20 Mrd. € soll bis 2025 ein Reaktor zur Erforschung der kontrollierten Kernfusion errichtet werden. In einem Magnetfeld soll Wasserstoffplasma auf über 100 Mio. °C erhitzt werden, bis die Wasserstoffisotope Deuterium und Tritium fusionieren, siehe Abb. 2.15.

Abb. 2.15 Schnittbild des geplanten Fusionsreaktors ITER. (Quelle: ITER [186])



2007: BMW produzierte eine Kleinserie von ca. 100 Fahrzeugen **BMW Hydrogen 7** mit wasserstoffbetriebenem Verbrennungsmotor [26].

2013: Hyundai bringt den **Hyundai ix35 fuel cell** auf den Markt, das erste Fahrzeug, das weltweit wahlweise mit Dieselmotor, Benzinmotor oder Brennstoffzelle bestellt werden kann [169].

2014: Toyota beginnt in Japan den Verkauf des **Toyota Mirai**, des ersten in Großserie produzierten reinen Wasserstoff-Brennstoffzellenfahrzeugs [335].

2015: Honda bringt das Brennstoffzellenfahrzeug **Honda FCX Clarity** auf den Markt [165].

Wasserstoff (H, Hydrogenium = Wasserbildner) ist das kleinste und einfachste Atom, es besteht nur aus einem Proton als Kern, das von einem Elektron umkreist wird.

3.1 Vorkommen

Wasserstoff ist mit einer Häufigkeit von über 90 % das mit Abstand am häufigsten im Universum vorkommende Element. Die Urknalltheorie geht davon aus, dass vor etwa 13,5 Mrd. Jahren Wasserstoff, Helium und Spuren von Lithium durch Kernfusion entstanden sind, die in weiterer Folge alle anderen Atome gebildet haben. Im Weltall kommt Wasserstoff aufgrund der niedrigen Werte von Temperatur und Druck in seiner atomaren Form vor. Das interstellare Gas besteht fast vollständig aus Wasserstoff, es ist mit ca. 1 Wasserstoffatom pro cm^3 so stark verdünnt, dass es als Vakuum betrachtet wird. Wasserstoff bildet den Hauptbestandteil von Sternen, die ihre Energie aus der Fusion von Wasserstoff zu Helium beziehen.

Auf der Erde tritt Wasserstoff in atomarer Form nicht auf, weil er wegen seiner starken Reaktivität sofort mit anderen Atomen Verbindungen eingeht, am häufigsten mit sich selbst zu H_2 . Auch das Wasserstoffmolekül H_2 kommt auf der Erde außer in Vulkangasen und geothermalen Quellen nicht rein vor, sondern nur in Verbindungen, am öftesten mit Sauerstoff in Form von Wasser H_2O . Wasserstoff ist in zahlreichen weiteren Verbindungen enthalten, in anorganischen Hydriden und in organischen Verbindungen wie Kohlenwasserstoffen (z. B. Methan CH_4 , Ethan C_2H_6 , Benzol C_6H_6), Alkoholen (z. B. Methanol CH_3OH , Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), Aldehyden, Säuren, Fetten, Kohlenhydraten (z. B. Glukose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) und Proteinen oder Eiweißen. Wasserstoff ist essenziell für alle Lebensformen und spielt eine wichtige Rolle bei vielen Stoffwechselprozessen von Pflanzen, Tieren und Menschen. Im menschlichen Körper ist Wasserstoff mit über 60 % das mit Abstand häufigste Element, das etwa 10 % der Körpermasse ausmacht.

3.2 Thermodynamischer Zustand

Da Wasserstoff unter irdischen Verhältnissen meist in molekularer Form auftritt, beziehen sich alle folgenden Ausführungen soweit nicht anders angegeben auf H_2 . Wie jeder Stoff kann Wasserstoff in den drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig vorkommen.

Als **Freiheitsgrad** oder Varianz eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht bezeichnet man die Anzahl der voneinander unabhängigen intensiven Zustandsgrößen. Zur eindeutigen Bestimmung des Systems ist neben den unabhängigen intensiven Zustandsgrößen noch die Kenntnis einer extensiven Zustandsgröße erforderlich. Als Zusammenhang zwischen Freiheitsgrad F , Anzahl der Komponenten C und Phasen P in einem System gilt die **Gibbssche Phasenregel**.

$$F = C - P + 2$$

Für einen Reinstoff ($C = 1$) in einem homogenen System mit einer einzigen Phase ($P = 1$) gilt $F = 2$, es existieren also zwei unabhängige intensive Zustandsgrößen, etwa T und p , aus deren Kenntnis alle anderen Zustandsgrößen bestimmt werden können. Kondensiert der Reinstoff, bildet dieser eine zweite Phase, was wegen der Abhängigkeit von Druck und Temperatur im Zweiphasengebiet den Freiheitsgrad verringert (heterogenes System, $P = 2$, $C = 1$, $F = 1$). Am Tripelpunkt liegen drei Phasen vor (heterogenes System, $P = 3$, $C = 1$, $F = 0$), was keinen Freiheitsgrad mehr erlaubt, Temperatur und Druck am Tripelpunkt sind Stoffkonstante.

Als **thermische Zustandsgrößen** werden Druck p , Temperatur T und spezifisches Volumen v (oder Dichte $\rho = 1/v$) bezeichnet. Die drei Zustandsgrößen sind durch die thermische Zustandsgleichung miteinander verknüpft: $F(p, T, v) = 0$. Diese muss im Allgemeinen experimentell ermittelt werden und wird in Form von Tabellen, Diagrammen oder empirischen Gleichungen angegeben. Zustandsgrößen von Reinstoffen und Verbindungen in Form von Tabellen, Diagrammen oder Näherungsgleichungen sind der Literatur zu entnehmen, siehe etwa [15, 338]. Das National Institute of Standards and Technology (NIST) stellt Daten über Zustandsgrößen über das Internet zur Verfügung [259].

Als thermodynamisch **kritischen Punkt** definiert man den Zustand mit der höchsten Temperatur und dem höchsten Druck, bei dem ein bestimmter Stoff sowohl in flüssiger als auch in gasförmiger Form vorliegen kann. Die Zustandsgrößen dort werden als kritische Temperatur T_{kr} , kritischer Druck p_{kr} und kritisches spezifisches Volumen v_{kr} bezeichnet. Bei Drücken deutlich kleiner dem kritischen Druck und Temperaturen deutlich höher der kritischen Temperatur erfüllen die Zustandsgrößen von Gasen in guter Näherung folgende Gleichung:

$$pV = nR_mT = mRT$$

mit:

$V[m^3]:$	Volumen,
$n = N/N_A [mol]:$	Stoffmenge,

N :	Anzahl der Teilchen,
$N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$:	Avogadro-Konstante,
$R_m = 8314,472 \text{ J/kmol K}$:	allgemeine Gaskonstante,
$M = m/n \text{ [kg/kmol, g/mol]}$:	molare Masse,
$m \text{ [kg]}$:	Masse,
$R = R_m/M \text{ [J/kgK]}$:	spezielle Gaskonstante.

Erfüllt ein Gas diese Zustandsgleichung, wird es als **ideales Gas** bezeichnet. Aus der idealen Gasgleichung folgt, dass gleiche Volumina idealer Gase bei gleichem Zustand gleich viele Teilchen enthalten und 1 kmol jedes idealen Gases unter Normalbedingungen ein Volumen $V = 22,4 \text{ Nm}^3$ einnimmt. Unter „Normalbedingungen“ versteht man genormt nach DIN 1343: $T = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$, $p = 1,01325 \text{ bar} = 1 \text{ atm}$, engl.: *STP*: Standard Temperature and Pressure. Im Gegensatz dazu versteht man unter der Bezeichnung „Standardbedingungen“ in Europa meist: $T = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$, $p = 1,01325 \text{ bar}$, neuerdings auch $p = 1 \text{ bar}$ (engl.: *NTP*: Normal Temperature and Pressure).

Bei idealen Gasen wird angenommen, dass keine Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen auftreten und das Volumen der Moleküle gegenüber dem Gasvolumen vernachlässigbar klein ist. Beide Annahmen treffen nicht mehr zu, wenn die Dichte des Gases zunimmt. Für diesen Fall oder für besonders hohe Genauigkeitsansprüche kann das Gasverhalten durch so genannte **Realgasansätze** verbessert angenähert werden, wie etwa durch die van der Waals Gleichung oder den Realgasfaktor.

In der van der Waals Gleichung wird das Volumen der Moleküle berücksichtigt, indem vom makroskopischen Volumen ein molekulares Volumen in Form einer gasspezifischen Konstanten b abgezogen wird. Intermolekulare Kräfte mindern den Impulsaustausch des Gases mit der Umwandung und damit den Druck. Dem wird durch Ersetzen des Drucks p durch einen Term $(p + a/V_m^2)$ Rechnung getragen, wobei a wieder eine gasspezifische Konstante ist. Die **van der Waals Gleichung** lautet angeschrieben mit dem molaren Volumen $V_m = V/n$:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = R_m T.$$

Die stoffabhängigen Konstanten Kohäsionsdruck a und Kovolumen b sind der Literatur zu entnehmen [259, 338], für Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf gelten die Werte nach Tab. 3.1. Die Lösung der van der Waals Gleichung erfordert einen gewissen mathematischen Aufwand, ihre Genauigkeit ist begrenzt.

Tab. 3.1 Kohäsionsdruck a und Kovolumen b einiger Gase

Gas	a [m ⁶ Pa/mol ²]	b [m ³ /mol]
H ₂	0,025	$2,66 \cdot 10^{-5}$
O ₂	0,138	$3,18 \cdot 10^{-5}$
H ₂ O	0,554	$3,05 \cdot 10^{-5}$

Eine beliebig genaue Möglichkeit, das Realgasverhalten anzunähern, bietet die Verwendung des dimensionslosen **Realgasfaktors** Z , auch als Kompressibilitätsfaktor bezeichnet. Durch Ansatz der Realgasgleichung

$$\frac{pV_m}{R_m T} = \frac{pv}{RT} = Z$$

stellt die Abweichung von Z vom Wert 1 ein Maß für die Abweichung vom idealen Gaszustand dar. Bei Einführung der Massen gilt:

$$\frac{pV}{n_{\text{real}} R_m T} = \frac{pV}{m_{\text{real}} RT} = Z = \frac{n_{\text{ideal}}}{n_{\text{real}}} = \frac{m_{\text{ideal}}}{m_{\text{real}}}.$$

Der Realgasfaktor Z ist als empirische Funktion von Druck p und Temperatur T für verschiedene Gase der Literatur zu entnehmen [228, 259]. Üblich ist die Darstellung des Realgasfaktors in **Virialgleichungen** mit temperaturabhängigen Virialkoeffizienten, die entweder nach Exponenten des Drucks oder des Volumens geordnet sind. Die Koeffizienten sind experimenteller Natur.

$$\begin{aligned} \frac{pv}{RT} &= 1 + B(T)p + C(T)p^2 + \dots \\ \frac{pV_m}{R_m T} &= 1 + \frac{B'(T)}{V_m} + \frac{C'(T)}{V_m^2} + \dots \end{aligned}$$

Bezieht man den Druck auf den kritischen Druck und die Temperatur auf die kritische Temperatur, lässt sich der Realgasfaktor angenähert für alle Gase in einer generalisierten Art und Weise als Funktion von $p_R = p/p_{\text{kr}}$ und $T_R = T/T_{\text{kr}}$ darstellen. Die Darstellung des generalisierten Realgasfaktors für moderate Drücke in Abb. 3.1 zeigt, dass dieser für Drücke und Temperaturen nahe dem kritischen Punkt beträchtlich kleiner als 1 ist und erst für höhere Drücke und Temperaturen Werte größer als 1 annimmt. Man erkennt, dass die ideale Gasgleichung das Verhalten eines Gases mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ beschreibt, falls gilt: $p_R < 0,1$ oder $T_R > 15$ oder $p_R < 7,5$ und $1,95 < T_R < 2,4$.

Der Verlauf des Realgasfaktors für Wasserstoff bei hohen Drücken mit der Temperatur als Parameter ist in Abb. 3.2 dargestellt. Man erkennt, dass der Realgasfaktor mit steigendem Druck stark zunimmt. Der Wert von $Z > 1,2$ bei 350 bar und 300 K bedeutet etwa, dass mit der idealen Gasgleichung aus gemessenen Werten für Druck und Temperatur in einem Behälter eine um über 20 % zu große Masse berechnet wird.

Neben den thermischen Zustandsgrößen sind die **Entropie** S sowie die **kalorischen Zustandsgrößen** von Bedeutung, wie innere Energie U , Enthalpie H , spezifische Wärmekapazitäten c_p und c_v . Für den Zusammenhang dieser Zustandsgrößen gilt die kalorische Zustandsgleichung, die wie die thermische Zustandsgleichung experimenteller Natur ist. Durch Kombination von 1. Hauptsatz und 2. Hauptsatz der Thermodynamik erhält man die sogenannten **Fundamentalgleichungen**, aus denen sich alle Zustandsgleichungen ableiten lassen [211].

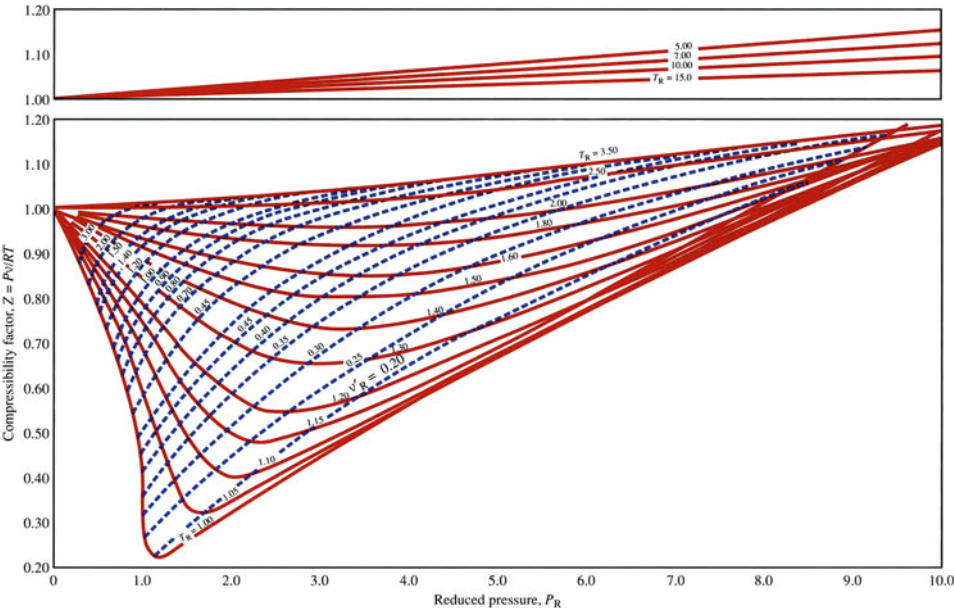


Abb. 3.1 Realgasfaktor Z als Funktion von p_R und T_R . (Quelle: Turns [338])

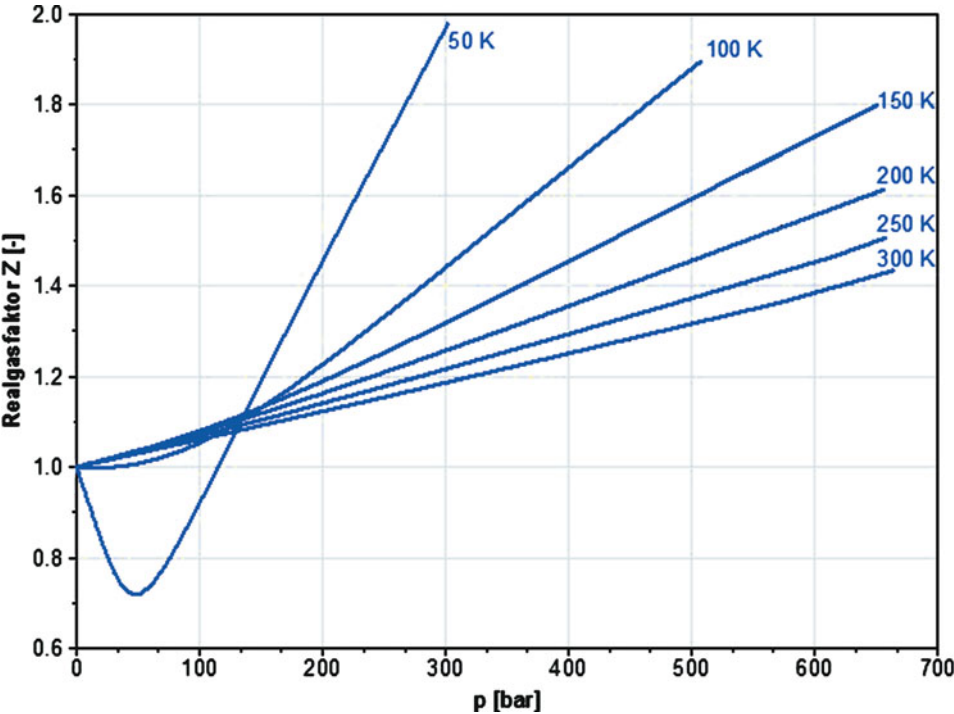


Abb. 3.2 Realgasfaktor für Wasserstoff

Eine anschauliche Art der Darstellung von Zuständen und deren Änderung bietet das um 1872 von Belpair eingeführte ***Ts-Diagramm***, in dem die Temperatur über der spezifischen Entropie mit Linien gleichen Druckes, gleichen spezifischen Volumens und gleicher Enthalpie als Parameter eingezeichnet sind. Das *Ts*-Diagramm für Gleichgewichtswasserstoff für den Temperaturbereich von 15 bis 85 K zeigt Abb. 3.3, das für den Temperaturbereich von 85 bis 300 K Abb. 3.4; [139].

Im *Ts*-Diagramm kann die **reversible Wärme** als Fläche unter der Zustandsänderung abgelesen werden ($\delta q_{\text{rev}} = T ds$), insbesondere auch die Umwandlungsenergie beim Wechsel von Aggregatzuständen. Nach der Definition der reversiblen Wärme

$$\delta q_{\text{rev}} = du + p dv = dh - v dp \quad (3.1)$$

entspricht die Fläche unter einer isochoren Zustandsänderung der Änderung der spezifischen inneren Energie, die Fläche unter einer isobaren Zustandsänderung der Änderung der spezifischen Enthalpie. Die spezifische Wärmekapazität c entspricht der Subtangente an die Zustandsänderung in einem Punkt ($c = \delta q_{\text{rev}}/dT = T ds/dT$).

Bei idealen Gasen ist die innere Energie und damit nach der idealen Gasgleichung auch die Enthalpie nur eine Funktion der Temperatur, im *Ts*-Diagramm liegen die Linien gleicher Enthalpie (Isenthalpen) somit horizontal. Damit kann aus dem *Ts*-Diagramm unmittelbar abgeschätzt werden, ob für einen Stoff in einem bestimmten Zustand ideales Gasverhalten angenommen werden kann oder nicht.

Der **Joule-Thomson-Koeffizient** μ_{JT} ist die partielle Ableitung der Temperatur nach dem Druck bei konstanter Enthalpie, er beschreibt die Stärke und Richtung der Temperaturänderung bei isenthalper Zustandsänderung (Index h):

$$\mu_{\text{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h .$$

Ein positiver Joule-Thomson-Koeffizient bedeutet, dass entlang einer Isenthalpe bei Druckabnahme eine Temperaturabnahme erfolgt. Daher zeigt das *Ts*-Diagramm bei Druckabnahme eine fallende Isenthalpe (Abkühlung bei Entspannung in einer Drossel). Ein negativer Joule-Thomson-Koeffizient bedeutet, dass entlang einer Isenthalpe bei Druckabnahme eine Temperaturzunahme erfolgt. Daher zeigt das *Ts*-Diagramm bei Druckabnahme eine steigende Isenthalpe (Erwärmung bei Entspannung in einer Drossel).

Wasserstoff weist im Hochdruckbereich einen negativen Joule-Thomson-Koeffizient auf. Dies bedeutet, dass seine Temperatur bei einer Entspannung wie etwa beim Befüllen eines Druckbehälters mittels Druckgefälle in einer Drossel steigt, was sich bei der Betankung eines Fahrzeugs zu einer Erwärmung des Gases führt, siehe Abschnitt Speicherung. Bei der Verflüssigung nutzt man den positiven Joule-Thomson-Koeffizienten von Wasserstoff bei tiefen Temperaturen, wenn man durch Drosselung in das Zweiphasengebiet expandiert. Bei idealen Gasen erfolgt keine Temperaturänderung bei konstanter Enthalpie, was bedeutet, dass der Joule-Thomson-Koeffizient Null ist (horizontale Isenthalpe).

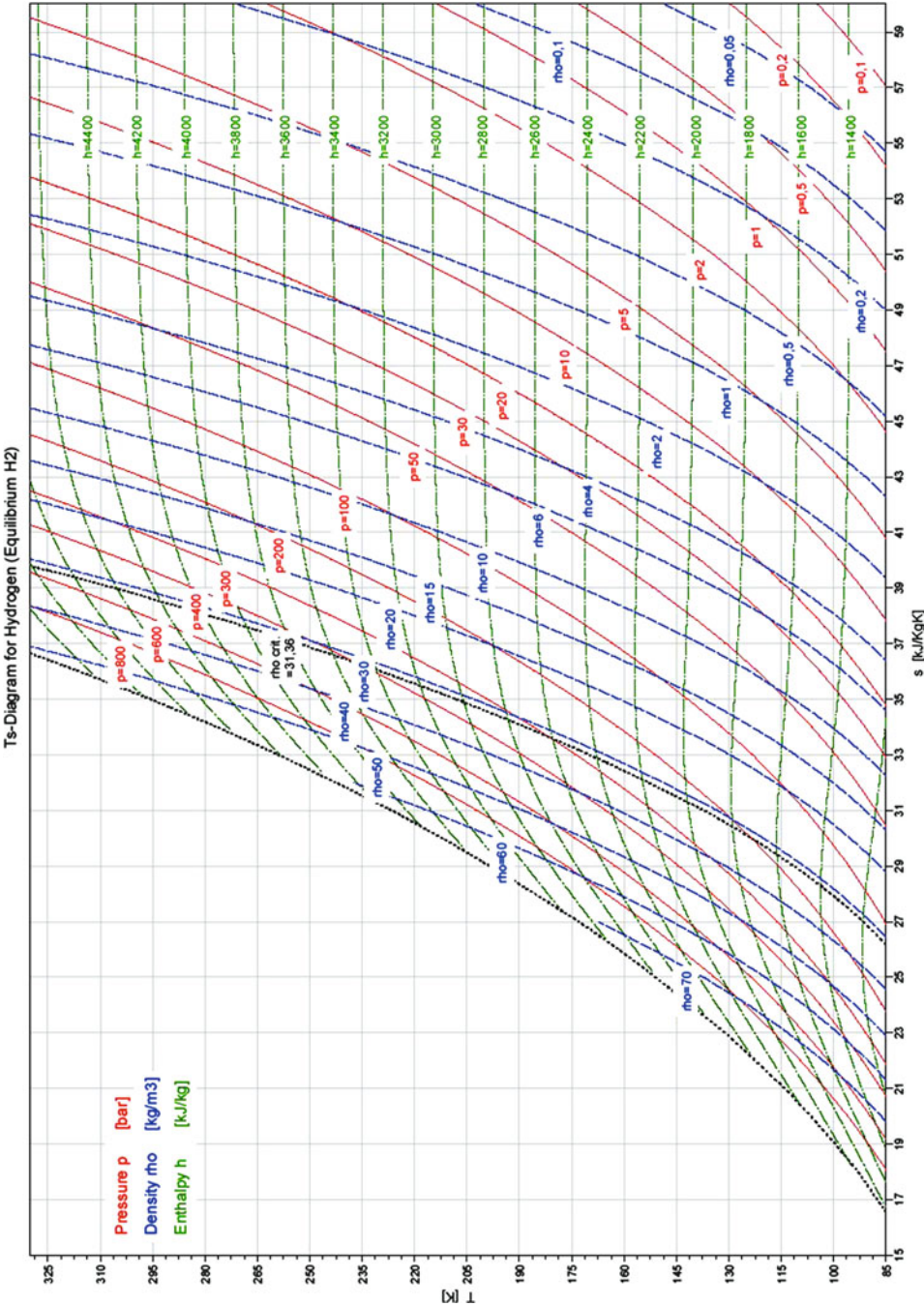


Abb. 3.3 T_s -Diagramm für Gleichgewichtswasserstoff, $T = 15 - 85$ K [1.39]

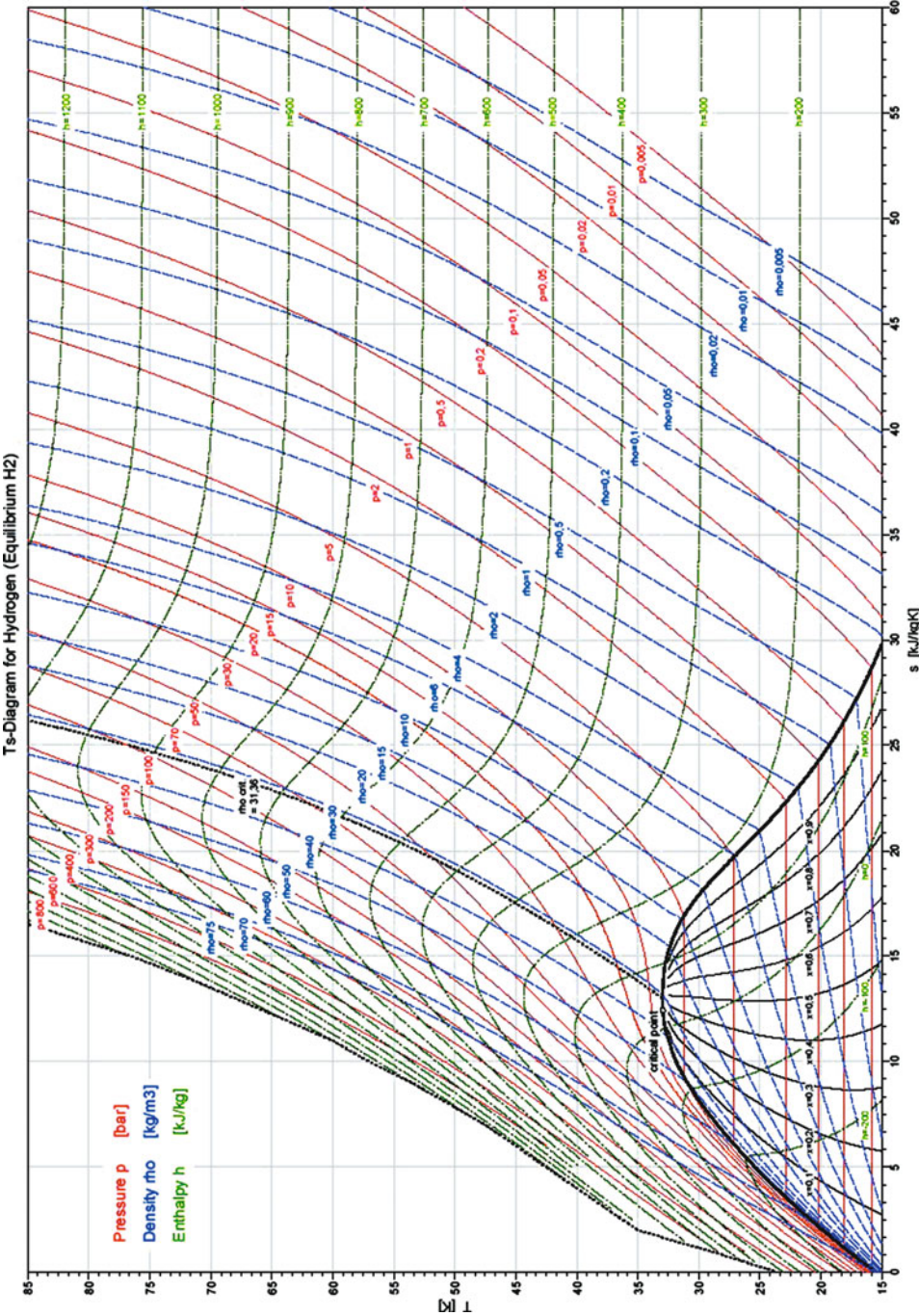


Abb. 3.4 Ts-Diagramm für Gleichgewichtswasserstoff, $T = 85 - 325 \text{ K}$ [139]

3.3 Stoffeigenschaften

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Stoffeigenschaften von Wasserstoff gibt Tab. 3.2. Ausführliche Darstellungen über Wasserstoff und seine Eigenschaften finden sich in der Literatur [164, 195, 228, 235, 287, 373, 386], über seine Anwendung als Treibstoff für Verbrennungsmotoren und Raketenantriebe speziell in [61, 276, 354]. Auf folgende Besonderheiten sei hingewiesen:

Wasserstoff ist bei Raumtemperatur ein farbloses und geruchloses Gas. Wasserstoff ist das Element mit der geringsten Dichte und etwa 14-mal leichter als Luft. Wasserstoff wäre somit als Füllung für Ballone und Luftschiffe geeignet. Wegen der leichten Entzündbarkeit und der hohen Diffusionsneigung verwendet man dafür allerdings Helium. Nur Helium weist übrigens tiefere Temperaturwerte für das Sieden (4,22 K = $-268,928^{\circ}\text{C}$ bei 1 bar) und Schmelzen (um 1 K) auf als Wasserstoff. Die Temperatur des Tripelpunktes des Wasserstoffs von 13,803 K ($-259,347^{\circ}\text{C}$) stellt einen der Fixpunkte der Internationalen Praktischen Temperaturskala IPTS dar. Bei Temperaturen unterhalb des Tripelpunktes liegt Wasserstoff in seiner festen Form vor und bildet eine dichte kristalline hexagonale Kugelpackung. Auch bei extrem hohen Drücken nimmt Wasserstoff eine metallische Struktur an, etwa im Kern von Gestirnen bei einigen Millionen bar, wobei die intermolekularen H-H-Abstände den intramolekularen gleichen [363]. Der Phasenübergang flüssig-gasförmig erfolgt beim Normaldruck von 1,01325 bar bei 20,271 K ($-252,879^{\circ}\text{C}$), ebenfalls ein Fixpunkt der Temperaturskala. Die Verdampfungswärme von Wasserstoff ist mit 446,08 kJ/kg gering (Wasser 2256,5 kJ/kg), die klare farblose Flüssigkeit wiegt 70,828 g/l.

Der kritische Punkt für Wasserstoff liegt bei 32,951 K ($-240,199^{\circ}\text{C}$) und 12,869 bar. Bei Dichten kleiner der kritischen Dichte von 31,449 g/l spricht man bei Temperaturen oberhalb der kritischen von einem überkritischen Fluid. Links der Sättigungslinie der Flüssigkeit im Ts -Diagramm liegt der Bereich der unterkühlten oder verdichteten Flüssigkeit.

Die spezifischen Wärmekapazitäten von Wasserstoff sind hoch, mehr als das 10-fache von Luft bei gleichem Isentropenkoeffizienten $\kappa = 1,4098$. Wasserstoff hat die größte Wärmeleitfähigkeit aller Gase (Verwendung als Kühlmedium) und das größte physikalische sowie chemische Diffusionsvermögen. Wasserstoff diffundiert in atomarer Form durch die meisten Metalle. Dies und seine weiten Zündgrenzen in Luft bei geringer Zündenergie sind sicherheitsrelevante Eigenschaften, die bei technischen Anwendungen zu beachten sind, vgl. Abschnitt Sicherheit. Pflanzte sich eine Flammenfront mit einer Geschwindigkeit kleiner der Schallgeschwindigkeit fort, spricht man von einer **Deflagration**, früher Verpuffung. Bei einer Beschleunigung der Flammenfront kann es zu einer **Detonation** kommen, bei der sich eine Stoßfront mit Überschallgeschwindigkeit ausbildet, die mit einem ausgeprägten Druckstoß verbunden ist. Innerhalb des Mischungsbereichs zwischen unterer und oberer Detonationsgrenze von 13 und 59 Vol% Wasserstoff in Luft kann die Deflagration in eine Detonation umschlagen, wenn die Entzündung durch eine Flamme erfolgt oder es in ganz oder teilweise abgeschlossenen Räumen zu einer Überlagerung von Verdichtungsstößen kommt [135, 136].

Tab. 3.2 Eigenschaften des Wasserstoffs (Gleichgewichtswasserstoff)

Eigenschaft	Wert und Einheit
Molare Masse M	2,0159 kg/kmol
Spezielle Gaskonstante R	4124,4 J/kgK
<i>Am Tripelpunkt:</i>	
Temperatur T_{Tr}	−259,347 °C (13,803 K)
Druck p_{Tr}	0,070411 bar
Dichte gasförmig ρ_{Tr}	0,12555 kg/m ³
Dichte flüssig ρ_{Tr}	76,977 kg/m ³
Dichte fest ρ_{Tr}	86,507 kg/m ³
Schmelzwärme $\Delta_{Sm}h$	58,039 kJ/kg = 16,122 kWh/kg
Verdampfungswärme Δ_Vh	450,05 kJ/kg = 125,01 kWh/kg
Sublimationswärme Δ_{Sh}	508,09 kJ/kg = 141,14 kWh/kg
<i>Am Siedepunkt bei Normaldruck 1,01325 bar:</i>	
Siedetemperatur T_s	−252,879 °C (20,271 K)
Verdampfungswärme Δ_Vh	446,08 kJ/kg = 123,91 kWh/kg
(Gravimetrischer) Heizwert $H_{u, gr}$	118,58 MJ/kg = 32,939 kWh/kg
Brennwert B	183,64 MJ/kg = 51,011 kWh/kg
<i>Flüssige Phase bei T_s und p_N:</i>	
Dichte ρ	70,828 kg/m ³
(Volumetrischer) Heizwert $H_{u, vol}$	8,3988 MJ/dm ³ = 2,333 kWh/dm ³
Wärmeleitfähigkeit λ	0,099 W/mK
(Dynamische) Viskosität η	11,9 · 10 ^{−6} Ns/m ²
Schallgeschwindigkeit a	1111,1 m/s
<i>Dampfphase bei T_s und p_N:</i>	
Dichte ρ	1,3385 kg/m ³
(Volumetrischer) Heizwert $H_{u, vol}$	0,15872 MJ/dm ³ = 0,044089 kWh/dm ³
Wärmeleitfähigkeit λ	0,017 W/mK
(Dynamische) Viskosität η	1,11 · 10 ^{−6} Ns/m ²
Schallgeschwindigkeit a	355,04 m/s
<i>Am kritischen Punkt:</i>	
Temperatur T_{kr}	−240,199 °C (32,951 K)
Druck p_{kr}	12,869 bar
Dichte ρ_{kr}	31,449 kg/m ³
<i>Bei Normalbedingungen 0 °C und 1,01325 bar:</i>	
(Gravimetrischer) Heizwert $H_{u, gr}$	119,83 MJ/kg = 33,286 kWh/kg
Brennwert B	142,19 MJ/kg = 39,497 kWh/kg
Dichte ρ	0,089882 kg/m ³
(Volumetrischer) Heizwert $H_{u, vol}$	0,010771 MJ/dm ³ = 2,9918 Wh/dm ³
Realgasfaktor Z	1,0006
Spezifische Wärmekapazität c_p	14,198 kJ/kgK
Spezifische Wärmekapazität c_v	10,071 kJ/kgK
Isentropenexponent κ	1,4098

Tab. 3.2 (Fortsetzung)

Eigenschaft	Wert und Einheit
Wärmeleitfähigkeit λ	0,184 W/mK
Diffusionskoeffizient D	0,61 cm ² /s
(Dynamische) Viskosität η	$8,91 \times 10^{-6}$ Ns/m ²
Schallgeschwindigkeit a	1261,1 m/s
<i>Gemische mit Luft:</i>	
Untere Explosionsgrenze (Zündgrenze)	4 Vol% H ₂ ($\lambda = 10,1$)
Untere Detonationsgrenze	18 Vol% H ₂ ($\lambda = 1,9$)
Stöchiometrisches Gemisch	29,6 Vol% H ₂ ($\lambda = 1$)
Obere Detonationsgrenze	58,9 Vol% H ₂ ($\lambda = 0,29$)
Obere Explosionsgrenze (Zündgrenze)	75,6 Vol% H ₂ ($\lambda = 0,13$)
Zündtemperatur	585 °C (858 K)
Minimale Zündenergie	0,017 mJ
Maximale laminare Flammgeschwindigkeit	ca. 3 m/s
Maximale adiabate Verbrennungstemperatur	ca. 2200 °C

3.4 Chemische Eigenschaften

Das Wasserstoffatom hat einen Durchmesser von etwa 0,07 nm = 0,7 Å (1 nm = 10⁻⁹ m), seine molare Masse beträgt 1,0079 g/mol. Das freie Elektron bestimmt das chemische Verhalten des Wasserstoffatoms, das äußerst reaktiv ist. Zur Komplettierung der ersten Elektronenschale verbindet sich das Wasserstoffatom meist mit einem zweiten zum molekularen Wasserstoff H₂. Der H-H-Abstand im gasförmigen Wasserstoffmolekül beträgt 0,74 Å. Die relativ hohe Bindungsenergie der H-H-Bindung von 436 kJ/mol macht das Wasserstoffmolekül bei Raumtemperatur sehr beständig und reaktionsträge. Da diese Bindung bei der Reaktion des Moleküls aufgebrochen werden muss, finden die Reaktionen des molekularen Wasserstoffs erst bei höheren Temperaturen statt.

3.4.1 Isotope

Es gibt drei Isotope des Wasserstoffatoms, siehe Abb. 3.5: Das Isotop Protium (¹H) besteht aus einem Proton und einem Elektron und ist mit über 99,9 % das häufigste Wasserstoffisotop. Schwerer Wasserstoff, auch Deuterium (²H) genannt, besitzt zusätzlich zum Proton im Kern ein Neutron. Deuterium hat mit D ein eigenes Elementsymbol. Es ist wie Protium stabil und nicht radioaktiv. Seine relative Atommasse beträgt 2,01 g/mol. Das Isotop Deuterium weist im Vergleich zu der Gesamtheit der Wasserstoffisotope eine Häufigkeit von ca. 0,015 % auf. Das dritte und letzte natürliche Isotop ist überschwerer Wasserstoff, auch Tritium genannt (³H). Dieses besitzt zusätzlich zu dem Proton im Kern noch zwei Neutronen. Seine relative Atommasse beträgt 3,02 g/mol. Tritium tritt nur mit einer ver-

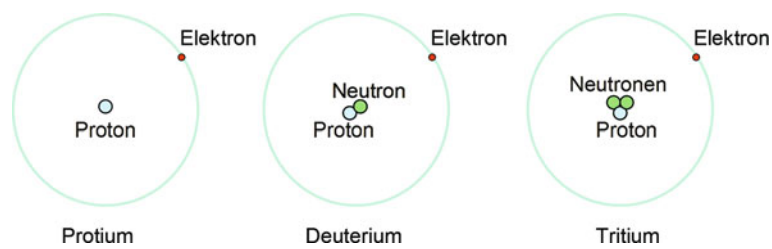


Abb. 3.5 Isotope des Wasserstoffs

Tab. 3.3 Eigenschaften der Wasser-Isotope

	H ₂ O	D ₂ O	T ₂ O
Dichte bei 25 °C [kg/dm ³]	0,99701	1,1044	1,2138
Temperatur des Dichtemaximums [°C]	4,0	11,2	13,4
Schmelzpunkt [°C]	0	3,81	4,48
Siedepunkt [°C]	100	101,42	101,51
Molare Schmelzwärme beim Gefrierpunkt [kJ/mol]	4,79	6,34	
Molare Verdampfungswärme beim Schmelzpunkt [kJ/mol]	14,0	14,869	15,215

schwindend kleinen Häufigkeit auf. Das Isotop ist instabil und radioaktiv und zerfällt durch β -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 12,32 Jahren in ein stabiles Heliumisotop (^3He). Dabei wird ein hochfrequentes Elektron aus einem der Neutronen im Kern emittiert und so aus dem Neutron ein Proton gebildet. Das damit entstandene Heliumisotop ^3He hat 2 Protonen und ein Neutron im Kern sowie ein Elektron in der äußersten Schale.

Die unterschiedlichen Isotope wirken sich bei den physikalischen und chemischen Eigenschaften einiger Wasserstoffverbindungen aus, etwa bei Wasser siehe Tab. 3.3; [164, 386].

3.4.2 Atomspin

Die Rotation eines Elementarteilchens um die eigene Achse wird als **Spin** bezeichnet. Das Wasserstoffmolekül kann in zwei verschiedenen energetischen Zuständen auftreten, die sich durch die Orientierung der Spins in ihrem Atomkern unterscheiden. Sind die Kernspins parallel orientiert, spricht man von **Orthowasserstoff** (Kurzform: o), sind die Spins entgegengesetzt (antiparallel oder gepaart), von **Parawasserstoff** (Kurzform: p) [15, 386]. Parawasserstoff hat eine niedrigere Rotationsenergie und damit ein niedrigeres Energieniveau als Orthowasserstoff. Die freigesetzte Energie beim Übergang von der o-Form in die p-Form steigt mit sinkender Temperatur, sie beträgt unter 77 K etwa 520 kJ/kg und liegt damit in der Größenordnung der Sublimationsenthalpie am Tripelpunkt. Das Gemisch aus Para- und Orthowasserstoff, das sich entsprechend dem jeweiligen thermodynamischen Zustand einstellt, wird Gleichgewichtswasserstoff (g-Wasserstoff) genannt.

Flüssiger Wasserstoff besteht im Gleichgewichtszustand zu ca. 99,8 % aus p-Wasserstoff. Bei einer Temperatur von ca. 77 K liegen beide Spezies zu gleichen Anteilen vor. Ab ca. 220 K bis zu Normalbedingungen liegt ein Gemisch aus ca. 75 % o-Wasserstoff und 25 % p-Wasserstoff vor, das als Normalwasserstoff (n-Wasserstoff) bezeichnet wird, siehe Abb. 3.6. Die o- und p-Form weisen leicht abweichende Eigenschaften auf und lassen sich mittels physikalischer Methoden trennen. Der Schmelz- wie auch der Siedepunkt der p-Form liegen zirka 0,2 K unter denen von o-Wasserstoff [164, 386].

Bei der Verflüssigung würde der Übergang von der o-Form in die p-Form lange dauern und durch die freigesetzte Energie zur Verdampfung beitragen. Daher wird der Übergang bei der Verflüssigung mittels eines Katalysators beschleunigt, die Reaktionswärme muss abgeführt werden. Der Wasserstoff wird dazu über Aktivkohle oder eine Metalloberfläche geleitet. Die Moleküle werden an der Oberfläche adsorbiert, können dissoziieren und rekombinieren dann in der energetisch günstigeren para-Form.

Der Übergang zwischen dem ortho- und dem para-Wasserstoff findet bei zwei dicht benachbarten Energieniveaus im Grundzustand des Wasserstoffatoms statt. Dieser Übergang wird als Hyperfeinstruktur-Übergang bezeichnet. Nach Max Planck ist die Frequenz f der ausgesendeten Strahlung bei dem Energieübergang durch das so genannte Plancksche Wirkungsquantum h mit der Energieänderung verknüpft: $E = hf$. Für den Hyperfeinstrukturübergang des Wasserstoffs ergibt sich eine Frequenz von 1420 MHz, entsprechend 21 cm Wellenlänge, vgl. Abb. 3.7; [15]. Durch die Verschiebung der Wellenlänge (Dopplerverschiebung) der Strahlung kann man erkennen, ob sich der Wasserstoff vom Beobachter weg oder zu ihm hin bewegt. Dies nutzt man zur Bestimmung der relativen Bewegung von Sternen gegenüber der Erde.

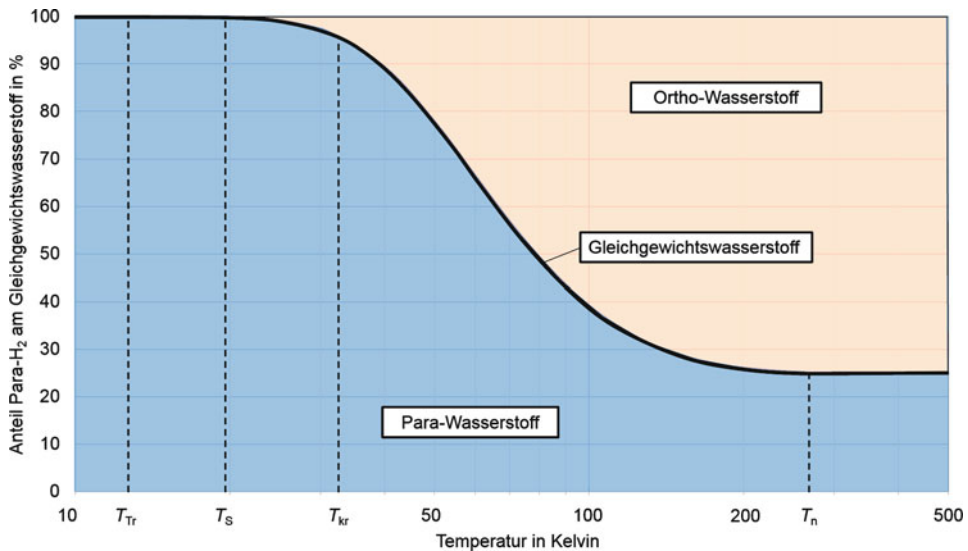
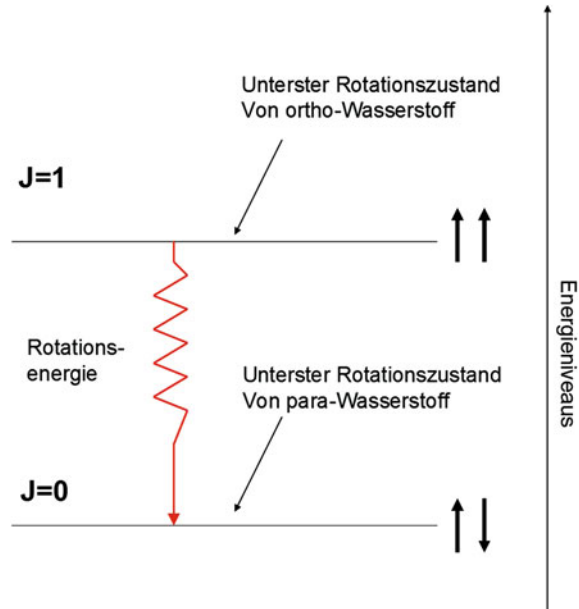


Abb. 3.6 Zusammensetzung Gleichgewichtswasserstoff

Abb. 3.7 Hyperfeinstruktur-
übergang von Ortho- in Para-
wasserstoff



3.4.3 Spektrallinien

Jedes Atom emittiert oder absorbiert durch Elektronenübergänge selektiv Licht bestimmter charakteristischer Wellenlängen. Fällt das Elektron aus einem energetisch höheren Niveau auf ein niederes Energieniveau zurück, gibt es ein Photon einer bestimmten Wellenlänge ab. Entscheidend ist, auf welchem Energieniveau das Elektron dabei ankommt. Definiert wird dieser Übergang über die Hauptquantenzahlen n (angeregtes Energieniveau) und m (Grundzustand). Fallen die angeregten Elektronen in den Grundzustand $m = 2$, sind die Spektrallinien für das menschliche Auge sichtbar (Balmerreihe). Die Spektrallinien des Wasserstoffatoms zeigt Abb. 3.8; [15].

3.5 Chemische Verbindungen

Die chemisch wichtigsten Eigenschaften des Wasserstoffs sind seine Neigungen, ein Elektron aufzunehmen (Reduktion zum Anion, Hydridion H^-) oder abzugeben (Oxidation zum Kation, Proton H^+), eine Elektronenpaarbildung einzugehen (kovalente Bildung) oder eine metallische Bildung (Elektronenwolke).

In Gemischen mit Luft, Sauerstoff und Chlorgas reagiert Wasserstoff explosionsartig (Knallgas-, Chlorgasreaktion), ansonsten ist das Molekül bei Raumtemperatur beständig und wenig reaktiv. Bei höheren Temperaturen reagiert Wasserstoff unter Hydridbildung teils heftig mit vielen Metallen und Nichtmetallen. In Wasser ist die Löslichkeit von Was-

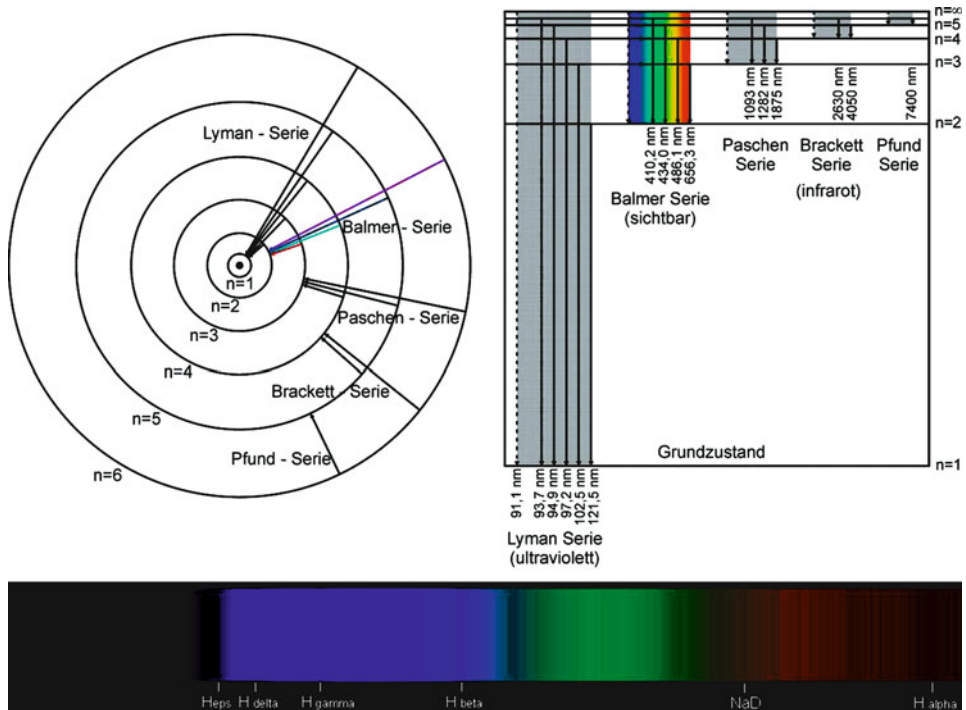


Abb. 3.8 Spektrallinien des Wasserstoffatoms

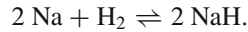
serstoff mit ca. 2 Vol% (1,7 mg/l) bei Standardbedingungen gering. Wasserstoff bildet eine große Zahl von Verbindungen mit allen anderen Elementen außer den Edelgasen, für Details sei auf die Literatur verwiesen [164, 287, 386].

3.5.1 Hydride

Für chemische Verbindungen mit Wasserstoff ist allgemein die Bezeichnung Hydrid üblich. Wasserstoff kann mit anderen Elementen Ionenbindungen, Metallbindungen oder Atombindungen eingehen. Abgesehen von Ausnahmen bestehen zu den Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe links im Periodensystem Ionenbindungen, zu den mittleren Elementen der 3. bis 10. Hauptgruppe metallartige Bindungen und zu den rechtsstehenden Elementen der 11. bis 17. Gruppe kovalente Atombindungen.

Die Elektronegativität, das ist die Fähigkeit, in einer chemischen Bindung die Bindungselektronen an sich zu ziehen, ist bei Wasserstoff mit einem Wert von 2,2 nach Pauling gering. Mit den sehr elektropositiven Alkalimetallen der 1. Hauptgruppe (Elektronegativität < 1) und den meisten Erdalkalimetallen der 2. Hauptgruppe bildet Wasserstoff in **Ionenbindungen** salzartige Hydride aus Metall-Kationen und Hydrid-Anionen, wobei

das Hydridion H^- als Oxidationsmittel wirkt:



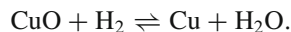
Als Oxidation bezeichnet man die Abgabe von Elektronen oder die Erhöhung der Oxidationszahl (Aufnahme von Sauerstoff), wobei das Oxidationsmittel die Elektronen aufnimmt und seinerseits reduziert wird. Reduktion nennt man die Aufnahme von Elektronen oder die Erniedrigung der Oxidationszahl (Abgabe von Sauerstoff), wobei die Elektronen vom Reduktionsmittel stammen, das seinerseits oxidiert wird.

In **metallische Gitter** lagert sich Wasserstoff in Gitterlücken ein. Diese Einlagerung erfolgt meist bei erhöhten Temperaturen, wobei der molekulare Wasserstoff an der Oberfläche der Metalle dissoziiert. Dies erklärt auch die Katalysatorfunktion vieler Metalle, weil der atomare Wasserstoff viel reaktiver ist. Vanadium, Niobium und Tantal können bei 200 °C 5, 11 bzw. 22 Atomprozent Wasserstoff aufnehmen, ohne dass ihr kubisch raumzentriertes Gitter verzerrt wird. Höhere Einlagerungsraten führen zu der im Abschnitt Sicherheit besprochenen Versprödung des Metalls, die aus der Verzerrung des Gitters resultiert und mit sinkender Temperatur zunimmt. Vor allem mit Übergangsmetallen bildet der Wasserstoff Einlagerungsverbindungen, die teils große Mengen Wasserstoff binden. Palladium kann etwa ein 900-fach höheres Volumen an Wasserstoff aufnehmen als sein Eigenvolumen.

Die Fähigkeit der Metalle, atomaren Wasserstoff in ihr Kristallgitter einzubauen und unter bestimmten Randbedingungen wieder freizugeben, wird auch zur **Wasserstoffspeicherung** genutzt. Einige Hydridspeicher erreichen dabei theoretisch höhere gravimetrische oder volumetrische Energiedichten als komprimierter oder flüssiger reiner Wasserstoff. Allerdings sind für den Einbau und die Freisetzung des Wasserstoffs oft hohe Temperaturen oder Drücke nötig, die eine praktische Nutzung des Speichers behindern, vgl. Abschnitt Speicherung.

Da die Hydride reinen Wasserstoff abgeben und etwaige Verunreinigungen des aufgenommenen Gases im Metall verbleiben, ist die Aufnahme und Freisetzung von Wasserstoff auch als **Reinigungsverfahren** anwendbar. Man erhält hochreinen Wasserstoff, die Methode ist allerdings aufwändig und teuer.

Die meisten Elemente und Verbindungen weisen eine höhere Elektronegativität als Wasserstoff auf, dieser wirkt dann als starkes Reduktionsmittel, z. B. können Metalloxide mit Hilfe von Wasserstoff zu den Metallen reduziert werden:

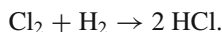


Nichtmetalle gehen mit Wasserstoff eine kovalente Bindung oder **Atombindung** ein, bei der sich die Verbindungspartner Elektronen gewissermaßen teilen. Diese Verbindungen sind vom Bestreben nach Vervollständigung der Elektronenschalen bestimmt. Der Wasserstoff trägt dabei teils negative, teils positive Partialladungen.

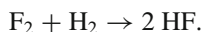
Die Rückbildung des Wasserstoffs aus der kovalenten Bindung durch Säure oder durch Elektrolyse bringt atomaren Wasserstoff hervor. Dieser ist wesentlich reaktiver als die Molekülform.

Wegen der hohen Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms und des großen Verhältnisses Ladung/Radius für das Proton existieren keine freien H^+ -Ionen in chemischen Systemen. Auch in Säuren ist das Wasserstoffatom kovalent gebunden, bei der Dissoziation wird das Proton von einem Wassermolekül (es entsteht das Hydroniumion H_3O^+ , neu als Oxoniumion bezeichnet) oder einer anderen Base übernommen und kovalent gebunden. Beryllium, Bor und Aluminium bilden mit Wasserstoff Verbindungen, in denen die H-Atome kovalent gebunden sind, aber die Rolle des elektronegativeren Partners übernehmen.

Mit **Chlor** reagiert Wasserstoff unter Wärmeabgabe und der Bildung von gasförmigem Chlorwasserstoff, der in Wasser gelöst Salzsäure ergibt. Die Reaktion lässt sich schon durch die Bestrahlung mit Licht zünden und erfolgt heftig unter lautem Knall (Chlorknallgasreaktion):



Explosiv reagiert Wasserstoff auch mit **Fluor** exotherm zu Fluorwasserstoff:



3.5.2 Verbindungen mit Kohlenstoff

Alle Verbindungen mit Kohlenstoff werden als **organische Verbindungen** bezeichnet. Sie stellen mit ihrer Fähigkeit, Ketten und Ringe sowie Ein- oder Mehrfachbindungen zu bilden, die Basisbausteine des Lebens dar. Der Kohlenstoff besitzt 6 Elektronen, 2 in der inneren Schale und 4 Valenzelektronen. Diese stehen für eine Elektronenpaarbindung (kovalente Bindung) zur Verfügung. Eine Kohlenstoffverbindung wird gesättigt genannt, wenn zwischen den Kohlenstoffatomen nur Einfachbindungen mit je einem Valenzelektron bestehen und die anderen Valenzelektronen anderweitig gebunden sind. Gesättigte Verbindungen können keine neuen Atome aufnehmen, sie sind in der Regel stabil und wenig reaktiv. Ungesättigte Kohlenstoffverbindungen weisen Mehrfachbindungen durch mindestens zwei Elektronenpaare zwischen den Kohlenstoffatomen auf. Sie sind weniger stabil und reaktiver, weil Bindungselektronen für andere Atomverbindungen freigegeben werden können.

Zu den wichtigsten organischen Verbindungen zählen die Kohlenwasserstoffe. Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bilden die Hauptbestandteile der **Biomoleküle** wie Nukleinsäuren (DNA, RNA), Aminosäuren (das sind Proteine oder Eiweiße), Kohlenhydrate (Zucker) und Fette.

Die meisten **fossilen Brennstoffe** bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Reine Kohlenwasserstoffe mit Kohlenstoff-Einfachbindungen werden als gesättigte Alkane bezeichnet (früher Paraffine), Nomenklatur nach IUPAC [193]. Sie haben die allgemeine

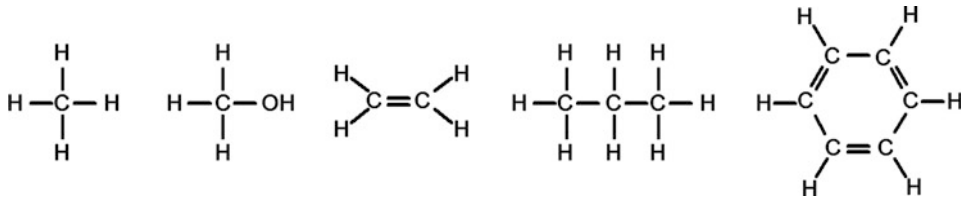
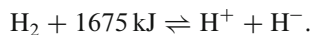


Abb. 3.9 Methan CH₄, Methanol CH₃OH, Ethen C₂H₄, Propan C₃H₈, Benzol C₆H₆

Summenformel C_nH_{2n+2}. Kettenförmige Alkane ohne Verzweigung heißen Normal-Alkane oder n-Alkane. Kettenförmige Alkane mit Verzweigung heißen iso-Alkane oder neo-Alkane. Kohlenwasserstoffe mit Kohlenstoff-Doppelbindung sind die gesättigten Alkene (früher Olefine). Kettenförmige Alkene mit einer Doppelbindung haben die allgemeine Summenformel C_nH_{2n}. Sowohl Alkane wie Alkene können auch Ringe bilden, für Zyκλο-Alkane ist auch die Bezeichnung Naphtene gebräuchlich. Besitzt eine Kohlenwasserstoffverbindung einen Ring mit konjugierten Doppelbindungen, bezeichnet man sie als Aromat, wie z. B. Benzol C₆H₆. Ringförmige Verbindungen und insbesondere Aromaten sind besonders stabil. Als **Sauerstoffträger** werden Kohlenwasserstoffe mit angelagerten Sauerstoffatomen bezeichnet. Diese vermindern den Heizwert und den Luftbedarf des Brennstoffs. Dazu gehören die Alkohole, Verbindungen mit einer an ein Kohlenstoffatom angelagerten OH-Gruppe, und die Alkoxyalkane (früher Äther), Verbindungen mit einem Sauerstoffatom zwischen zwei C-Atomen. Aldehyde sind chemische Verbindungen, die eine Aldehydgruppe CHO enthalten. Beispiele für Strukturformeln von Kohlenwasserstoffen zeigt Abb. 3.9.

3.5.3 Zerlegung von Wasserstoffmolekülen

Die Zerlegung des Wasserstoffmoleküls erfordert einen hohen Energieaufwand. Energetisch besonders aufwändig ist die heterolytische Dissoziation der Wasserstoffmoleküle in Wasserstoff Kationen (Proton H⁺) und Anionen (Hydroxidion H⁻):



Wasserstoff stellt eine extrem schwache Säure (Protonendonator), das Hydroxid-Ion eine überaus starke Base (Protonenakzeptor) dar.

Wasserstoff kann bei sehr hohen Temperaturen homolytisch gespalten werden:



Das Gleichgewicht liegt so, dass bei 3000 K ca. 8 % gespalten sind, erst bei 6000 K wie auf der Sonnenoberfläche sind über 99 % der Moleküle gespalten. Die Spaltung von Wasserstoff kann auch durch Mikrowellen oder im Lichtbogen erreicht werden.

Bei weiterer Temperaturzunahme bis 100.000 K wie im Sonnenmantel kommt es zur thermischen Ionisation, die Wasserstoffatome zerfallen unter Abspaltung von Elektronen in Wasserstoff Kationen:



Bei noch höheren Temperaturen ab 10 Mio. K kommt es im Sonnenkern zur Kernfusion wobei aus Deuterium und Tritium Heliumisotope gebildet werden:



Aus den beiden Wasserstoffisotopen entstehen ein Heliumisotop, ein Neutron und eine beträchtliche Energiemenge. Die Energie stammt aus dem Masseunterschied zwischen den Edukten (Ausgangsstoffen) und Produkten (Endstoffen) der Reaktion, dem so genannten Massedefekt, und lässt sich nach der Gleichung $E = m \cdot c^2$ berechnen.

3.6 Verbrennung

Die energetisch wichtigste chemische Reaktion des Wasserstoffs ist seine exotherme Oxidation. Diese kann als heiße Verbrennung erfolgen, wobei die innere chemische Energie zunächst als Wärme freigesetzt wird. Diese Wärme kann dann in einer Verbrennungsturbine oder einer Verbrennungskraftmaschine in Arbeit umgewandelt werden. Die dazu eingesetzten Maschinen sind lange bewährt, robust und günstig, die Umwandlung der Wärme in Arbeit ist allerdings an den Carnot-Wirkungsgrad gebunden, die heiße Verbrennung verursacht Schadstoffemissionen.

Erfolgt die Oxidation in einer galvanischen Zelle, entstehen keine hohen Temperaturen, man spricht manchmal auch von kalter Verbrennung, die innere chemische Energie wird in einer Brennstoffzelle direkt in elektrische Arbeit umgesetzt. Der Wirkungsgrad ist nicht an den Carnot-Prozess gebunden, die Brennstoffzelle arbeitet emissionsfrei, ohne Lärm und ohne Schadstoffe.

Auf die Verbrennung von Wasserstoff in der Verbrennungskraftmaschine und in der Brennstoffzelle wird in eigenen Abschnitten eingegangen. Hier soll zunächst die heiße Verbrennung von Wasserstoff in Luft grundlegend betrachtet werden. Die thermodynamischen Grundlagen sowie Details sind der Literatur zu entnehmen [15, 128, 211, 361].

Ausgehend von der **Bruttoreaktionsgleichung** wird zunächst vereinfachend angenommen, dass die Edukte vollständig zu den Produkten reagieren. Diese Annahme trifft weitgehend für die rasch ablaufende Verbrennung mit Luftüberschuss zu.

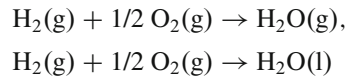
Jede chemische Reaktion kann grundsätzlich in beide Richtungen ablaufen. Nach genügend langer Zeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, in dem die Komponenten des Verbrennungsgases in Konzentrationen vorliegen, die sich makroskopisch über der Zeit nicht mehr ändern. Neben den Edukten und Produkten der Bruttoreaktionsgleichung

treten meist noch weitere Komponenten auf, die bei der Verbrennung vor allem bei hohen Temperaturen (Dissoziation, Stickoxide) und im Luftmangelbereich (Produkte der unvollständigen Verbrennung) entstehen. Die Zusammensetzung des Verbrennungsgases im **chemischen Gleichgewicht** kann aus der Bedingung berechnet werden, dass das System einen Zustand maximaler Entropie annimmt.

Steht nur begrenzte Zeit für die Reaktion zur Verfügung, kann das chemische Gleichgewicht nicht erreicht werden. Die Berechnung der Reaktion kann nur näherungsweise erfolgen, wobei eine große Zahl von Einzelreaktionen mit der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen ist. Damit beschäftigt sich die **Reaktionskinetik**.

3.6.1 Bruttoreaktionsgleichung

Die Bruttoreaktionsgleichung der heißen wie „kalten“ Verbrennung von **Wasserstoff mit Sauerstoff** ohne und mit Kondensation des entstehenden Wassers lautet:



Einige Zustandswerte der beteiligten Komponenten bei 25 °C und 1 bar zeigt Tab. 3.4.

Daraus folgt für die Standardreaktionsenthalpie ohne Kondensation

$$\Delta_{\text{R}} H_{\text{m}}^0(T^0, p^0) = 1 \cdot (-241.818) - 1 \cdot 0 - 1/2 \cdot 0 = -241.818 \text{ kJ/kmol}$$

und für die Standardreaktionsenthalpie mit Kondensation

$$\Delta_{\text{R}} H_{\text{m}}^0(T^0, p^0) = 1 \cdot (-285.830) - 1 \cdot 0 - 1/2 \cdot 0 = -285.830 \text{ kJ/kmol}.$$

Daraus ergeben sich mit der molaren Masse von Wasserstoff von 2,016 kg/kmol die Werte für den (unteren) Heizwert von 119.949 kJ/kg, näherungsweise 120 MJ/kg = 33,33 kWh/kg, sowie für den Brennwert von 141.781 kJ/kg, näherungsweise 142 MJ/kg = 39,44 kWh/kg. Die Differenz in den Standardreaktionsenthalpien entspricht dem Unterschied der Standardbildungsenthalpien von Wasserdampf und flüssigem Wasser, also der

Tab. 3.4 Standardzustandswerte [15]

	C_{mp}^0 [kJ/kmolK]	$\Delta_{\text{B}} H_{\text{m}}^0$ [kJ/kmol]	S_{m}^0 [kJ/kmolK]	$\Delta_{\text{B}} G_{\text{m}}^0$ [kJ/kmol]
H ₂ (g)	28,823	0	130,684	0
O ₂ (g)	29,356	0	205,138	0
H ₂ O (g)	33,576	-241.818	188,825	-228.570
H ₂ O (l)	75,285	-285.830	69,91	-237.130

molaren Standardverdampfungsenthalpie bei 25 °C und 1 bar.

$$\Delta_{\text{v}} H^0(T^0, p^0) = -241.818 - (-285.830) = 44.012 \text{ kJ/kmol} = 2443,1 \text{ kJ/kg}$$

Weiters erhält man für die Standardreaktionsentropie ohne Kondensation

$$\Delta_{\text{R}} S_{\text{m}}^0(T^0, p^0) = 1 \cdot (188,825) - 1 \cdot 130,684 - 1/2 \cdot 205,138 = -44,428 \text{ kJ/kmolK}$$

und für die Standardreaktionsentropie mit Kondensation

$$\Delta_{\text{R}} S_{\text{m}}^0(T^0, p^0) = 1 \cdot (69,91) - 1 \cdot 130,684 - 1/2 \cdot 205,138 = -163,343 \text{ kJ/kmolK}.$$

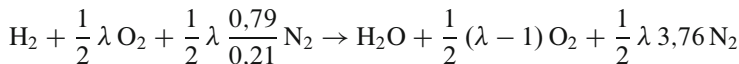
Für die freie Standardreaktionsenthalpie erhält man ohne Kondensation

$$\Delta_{\text{R}} G_{\text{m}}^0(T^0, p^0) = 1 \cdot (-228.570) - 1 \cdot 0 - 1/2 \cdot 0 = -228.570 \text{ kJ/kmol}$$

und mit Kondensation

$$\Delta_{\text{R}} G_{\text{m}}^0(T^0, p^0) = 1 \cdot (-237.130) - 1 \cdot 0 - 1/2 \cdot 0 = -237.130 \text{ kJ/kmol}.$$

In weiterer Folge wird die heiße **Verbrennung von Wasserstoff in Luft** bei einem variablen Luftverhältnis $\lambda > 1$ betrachtet. Im Luftüberschussbereich wird wie erwähnt angenommen, dass die Edukte vollständig zu den Produkten reagieren. Die Änderung von Enthalpie, freier Enthalpie und Entropie entspricht der bei der stöchiometrischen Verbrennung mit reinem Sauerstoff, weil der Luftstickstoff und der überschüssige Sauerstoff nicht reagieren.



Die Zusammensetzung des Verbrennungsgases folgt direkt aus der Bruttoreaktionsgleichung. Die Atombilanzen für die Verbrennung von 1 kmol H_2 mit Luft liefern die Molzahlen der Komponenten im Rauchgas. Durch den Bezug auf 1 kmol Wasserstoff entsprechen die Molzahlen den stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{\text{st } i}$.

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{O}} &= 1 & n_{\text{O}_2} &= \frac{1}{2}(\lambda - 1) & n_{\text{N}_2} &= \frac{3,76}{2}\lambda \\ n_{\text{ges}} &= n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} = 1 + \frac{1}{2}(\lambda - 1) + \frac{3,76}{2}\lambda = 0,5 + 2,38\lambda \end{aligned}$$

Bei Division durch die Gesamtanzahl erhält man die Zusammensetzung des Rauchgases in Molanteilen ν_i :

$$\nu_i = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}}.$$

Tab. 3.5 Zusammensetzung der feuchten Rauchgase

	Luftverhältnis $\lambda = 1$		Luftverhältnis $\lambda = 2$		Luftverhältnis $\lambda = 3$	
	Molzahl n_i	Molanteil v_i	Molzahl n_i	Molanteil v_i	Molzahl n_i	Molanteil v_i
	[kmol]	[%]	[kmol]	[%]	[kmol]	[%]
H ₂ O	1	34,7	1	19,0	1	13,1
O ₂	0	0	0,5	9,5	1	13,1
N ₂	1,88	65,3	3,76	71,5	5,64	73,8
Gesamt	2,88	100	5,26	100	7,64	100

Tab. 3.6 Adiabate Verbrennungstemperaturen

	Luftverhältnis $\lambda = 1$		Luftverhältnis $\lambda = 2$		Luftverhältnis $\lambda = 3$	
	Molzahl n_i	C_{mp}	Molzahl n_i	C_{mp}	Molzahl n_i	C_{mp}
	[kmol]	[kJ/kmolK]	[kmol]	[kJ/kmolK]	[kmol]	[kJ/kmolK]
H ₂ O	1	44,73	1	40,93	1	38,58
O ₂	0	35,49	0,5	34,11	1	33,14
N ₂	1,88	33,64	3,76	32,31	5,64	31,34
	$t_2 = 2241\text{ }^{\circ}\text{C} = 2514\text{ K}$		$t_2 = 1348\text{ }^{\circ}\text{C} = 1621\text{ K}$		$t_2 = 974\text{ }^{\circ}\text{C} = 1247\text{ K}$	

Für ausgewählte Werte des Luftverhältnisses ergibt sich die **Zusammensetzung des Rauchgases** nach Tab. 3.5.

Die **adiabate Verbrennungstemperatur** t_2 erhält man aus einer Energiebilanz der Verbrennung, wobei die abgeführte Wärmemenge als Heizwert definiert wird. Da die spezifischen Wärmekapazitäten vom betreffenden Temperaturbereich abhängen, muss die Berechnung von t_2 iterativ erfolgen. Die mittleren molaren Wärmekapazitäten C_{mpi} sind aus Datenbanken zu entnehmen. Die resultierenden Werte für die Wärmekapazitäten und die adiabate Verbrennungstemperatur für die betrachtete Gleichdruckverbrennung des Wasserstoffs in Luft bei ausgewählten Werten des Luftverhältnisses finden sich in Tab. 3.6. Den Verlauf der adiabaten Verbrennungstemperatur t_2 über dem Luftverhältnis zeigt Abb. 3.10.

3.6.2 Chemisches Gleichgewicht

Für eine genaue Berechnung der heißen **Verbrennung von Wasserstoff mit Luft** bei variablem Luftverhältnis muss die Zusammensetzung des Rauchgases im chemischen Gleichgewicht berechnet werden. Dies ist vor allem bei hohen Temperaturen und im Luftmangelbereich ($\lambda < 1$) von Bedeutung. Bei hohen Temperaturen treten Dissoziation und Stickoxidbildung auf, bei Luftmangel läuft die Verbrennung unvollständig ab. Mit dem Wasserstoff reagieren dem Luftverhältnis entsprechende Mengen an Sauerstoff und Stickstoff zu einem Produktgas, in dem die Komponenten ein dem chemischen Gleichgewicht entsprechendes Gasgemisch bilden.

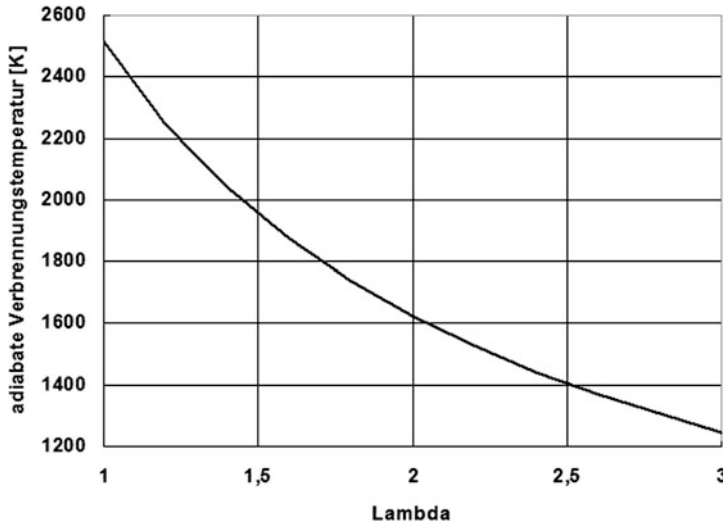
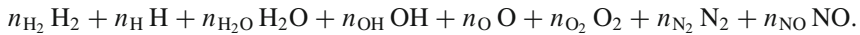
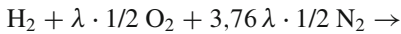


Abb. 3.10 Adiabate Verbrennungstemperatur über dem Luftverhältnis

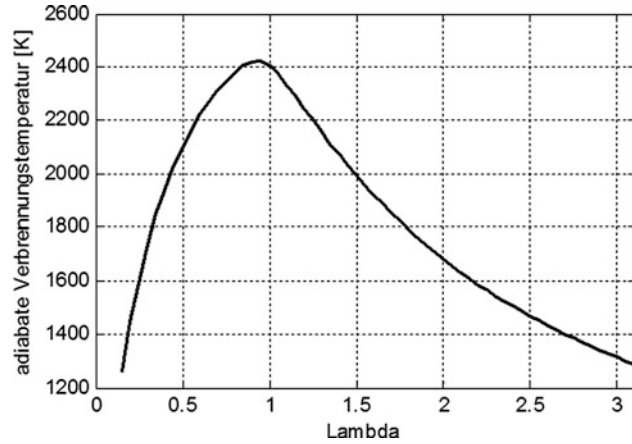
Bei Berücksichtigung der 8 häufigsten Spezies im Rauchgas, nämlich H_2 , H , H_2O , OH , O , O_2 , N_2 und NO , lässt sich die Verbrennung von 1 kmol Wasserstoff bei variablem Luftverhältnis λ in folgender Weise beschreiben:



Die 8 Unbekannten sind die 8 Molzahlen bzw. Molanteile $v_i = n_i / n_{\text{ges}}$ der Komponenten des Rauchgases, für die ein Gleichungssystem mit 8 Gleichungen aufzustellen ist. Als Randbedingungen sind der Gesamtdruck p und die Temperatur T der isobar isothermen Reaktion gegeben. Die erste Gleichung ist die Bedingung, dass die Summe aller Molanteile den Wert eins ergibt. Weiters erhält man aus dem Erhaltungssatz für jede gegebene Atomart eine weitere Gleichung, in unserem Falle 3 (H, O, N). Die übrigen erforderlichen Gleichungen sind durch sogenannte elementare Bildungsreaktionen anzusetzen [211].

Auch in vergleichsweise einfachen Fällen ist das Gleichungssystem durch die Anzahl der Komponenten und die meist auftretende Nichtlinearität nur in Sonderfällen geschlossen lösbar. Eine Reihe von Rechenprogrammen sind dafür verfügbar, etwa CHEMKIN der Sandia National Laboratories oder COSILAB von Softpredict. Im vorliegenden Fall erfolgt die Lösung des Gleichungssystems mit dem im Internet verfügbaren open-source Rechenprogramm CANTERA [51]. Dabei werden als Eingabewerte vorgegeben: der Reaktionsmechanismus (z. B. GRI30 – geeignet für die Verbrennung von H_2 oder CH_4 unter Berücksichtigung von 325 Reaktionen mit 53 Spezies), der Bereich des Luftverhältnisses (0,1 bis 3 in Schritten von 0,05), die Edukte mit ihren Molzahlen, die Reaktionstemperatur mit 350 K und der Gesamtdruck von 1 atm. Als Ergebnis der Berechnung erhält man eine

Abb. 3.11 Adiabate Verbrennungstemperatur



Analyse des Gasgemischs vor und nach der Reaktion mit den jeweiligen Konzentrationen sowie den wichtigsten thermodynamischen Zustandsgrößen aller relevanter Spezies.

Eine grafische Darstellung der **adiabaten Vertrennungstemperatur** und der **Gaszusammensetzung** über dem Luftverhältnis zeigen Abb. 3.11 und 3.12. Der Vergleich der Ergebnisse mit denen für Luftüberschuss aus der Bruttoreaktionsgleichung ergibt, dass die adiabate Verbrennungstemperatur im chemischen Gleichgewicht infolge der Berücksichtigung der Bildung der Radikale H, O und OH etwas niedriger ist. Die Molanteile

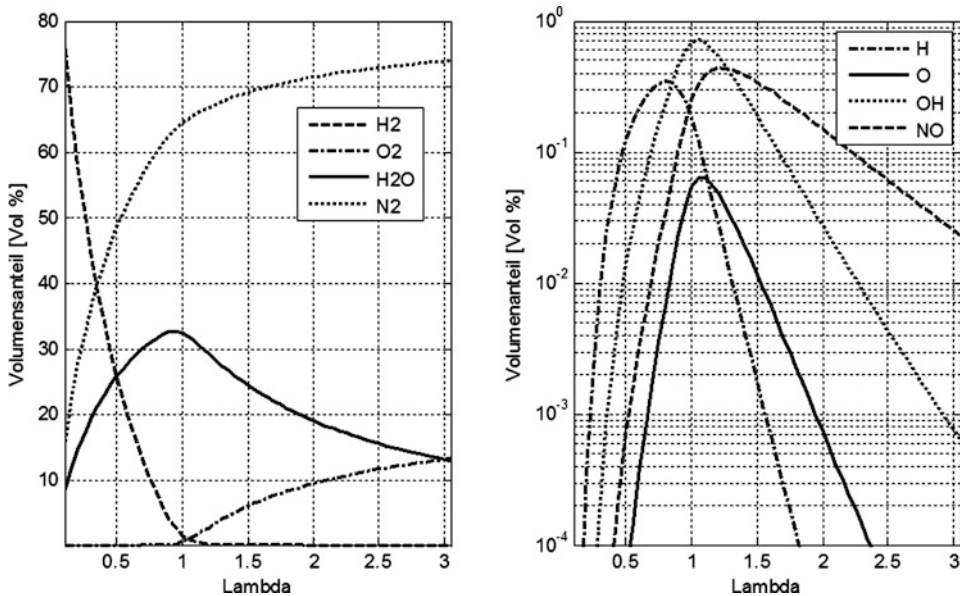


Abb. 3.12 Zusammensetzung des Verbrennungsgases im chemischen Gleichgewicht

der wichtigsten Komponenten N_2 , O_2 und H_2O stimmen im Luftüberschussbereich gut überein, im Luftmangelbereich tritt erwartungsgemäß vor allem H_2 auf. Die Konzentration der Komponenten der Dissoziation und der Stickoxide ist gering wie die logarithmisch aufgetragene Darstellung in Abb. 3.12 rechts zeigt.

3.6.3 Reaktionskinetik

Die meisten heißen Verbrennungsreaktionen laufen so schnell ab, dass man mit guter Näherung hinter der Flammenfront chemisches Gleichgewicht annehmen kann. Einige Reaktionen laufen jedoch so langsam ab, dass das chemische Gleichgewicht während des Durchlaufens der Flammenfront nicht erreicht wird und die Reaktionskinetik berücksichtigt werden muss. Das spielt zwar energetisch eine nur untergeordnete Rolle, ist aber etwa für die Schadstoffemission von ausschlaggebender Bedeutung. Vor allem die **Stickoxidbildung** wird von derartigen Nachflammenreaktionen bestimmt. Bei den während der Verbrennung auftretenden hohen Temperaturen erfolgt in Gebieten mit Luftüberschuss eine Oxidation des in der Verbrennungsluft vorhandenen Stickstoffs zu vornehmlich Stickstoffmonoxid sowie zu Stickstoffdioxid. Zur Berechnung der Bildung von thermischem **Stickstoffmonoxid** wird der sogenannte erweiterte Zeldovich-Mechanismus herangezogen, Details siehe Literatur [76, 156, 157, 211, 226, 364, 380, 381].

Da Wasserstoff in seiner reinen Form nicht natürlich vorkommt, muss er unter Einsatz von Energie hergestellt werden. Dazu sind verschiedene Verfahren im Einsatz, die unterschiedliche Primärenergieträger und Wasserstoffverbindungen nutzen, wobei der Wirkungsgrad und die Emission von Kohlendioxid wichtige Beurteilungskriterien darstellen. Der vorliegende Abschnitt gibt einen Überblick über die wichtigsten Herstellungsverfahren, im Detail wird die elektrolytische Wasserspaltung besprochen.

4.1 Übersicht

Weltweit werden etwa 600 Mrd. Nm³ (50 Mio. t) Wasserstoff pro Jahr erzeugt und verbraucht, was mit einem Energiegehalt von knapp 6 EJ (1,7 PWh) gut 1 % des globalen Gesamtenergieverbrauchs entspricht. Etwa 40 % des benötigten Wasserstoffs stammen aus Industrieprozessen, bei denen Wasserstoff als **Nebenprodukt** anfällt, und zwar aus der Herstellung von Chlor mittels der Chlor-Alkali-Elektrolyse, aus Rohölraffinerieprozessen wie der Benzinreformierung sowie aus der Herstellung von Ethen oder Methanol. Etwa 60 % des benötigten Wasserstoffs werden eigens erzeugt, wobei großtechnisch die **Herstellung** von Wasserstoff derzeit zu 95 % aus fossilen Kohlenwasserstoffen erfolgt, zu 5 % aus Wasser durch Elektrolyse, siehe auch [163, 191, 221].

Das meist genutzte Herstellungsverfahren ist die **Reformierung** fossiler Kohlenwasserstoffe. Das wirtschaftlichste Verfahren ist die Dampfreformierung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe, meist Methan, wobei hohe Wirkungsgrade bis 80 % erzielt werden. In der partiellen Oxidation werden längere Kohlenwasserstoffe und Rückstandsöle bei Wirkungsgraden um 70 % mit Sauerstoff exotherm umgesetzt. Die autotherme Reformierung ist eine Kombination der beiden genannten Verfahren. Die Reformierungsverfahren erfordern eine aufwändige Reinigung des Produktgases und emittieren Kohlendioxid.

Als weiteres thermochemisches Verfahren zur Wasserstoffherstellung ist die **Vergasung** von fossilen Kohlenwasserstoffen, meist Kohle, zu nennen. Das Interesse der For-

schung richtet sich in letzter Zeit zunehmend auf die Vergasung von **Biomasse**, von Holz, Torf, Klärschlamm oder organischen Abfällen. Das Produktgas enthält neben Wasserstoff eine Reihe anderer Komponenten und erfordert eine aufwändige Reinigung. Die Vergasung emittiert Kohlendioxid, wobei man bei Biomasse von „CO₂-Neutralität“ spricht. Die Wirkungsgrade der Vergasung variieren je nach Ausgangsstoff und erreichen Werte bis 55 %.

Erforscht werden auch Verfahren zur Wasserstoffgewinnung durch **biologische und photochemische Prozesse**. Dazu zählen die Biophotosynthese von photosynthetisch aktiven Mikroorganismen wie Grünalgen oder Cyanobakterien sowie die Fermentation verschiedener Bakterienarten.

Energieintensiv ist die direkte **thermische Spaltung** (Cracken) von fossilen Kohlenwasserstoffen bei sehr hohen Temperaturen. Aufwändig ist auch die Gewinnung von Wasserstoff aus der **chemischen Spaltung** von Wasser mit (Alkali-)Metallen oder mit Metalloxiden.

Das einzige emissionsfreie Herstellungsverfahren von Wasserstoff ist die **elektrochemische Wasserspaltung** in der **Elektrolyse**, wenn der benötigte Strom aus Wind-, Wasser- oder Sonnenenergie stammt. Dieses Verfahren ergibt hohe Reinheitsgrade und erreicht üblicherweise Wirkungsgrade bis 80 % (bezogen auf den Brennwert), einige Ausführungen der AEL und HTEL bis zu 85 %. Abb. 4.1 gibt eine Übersicht über die erreichbaren Wirkungsgrade der Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff.

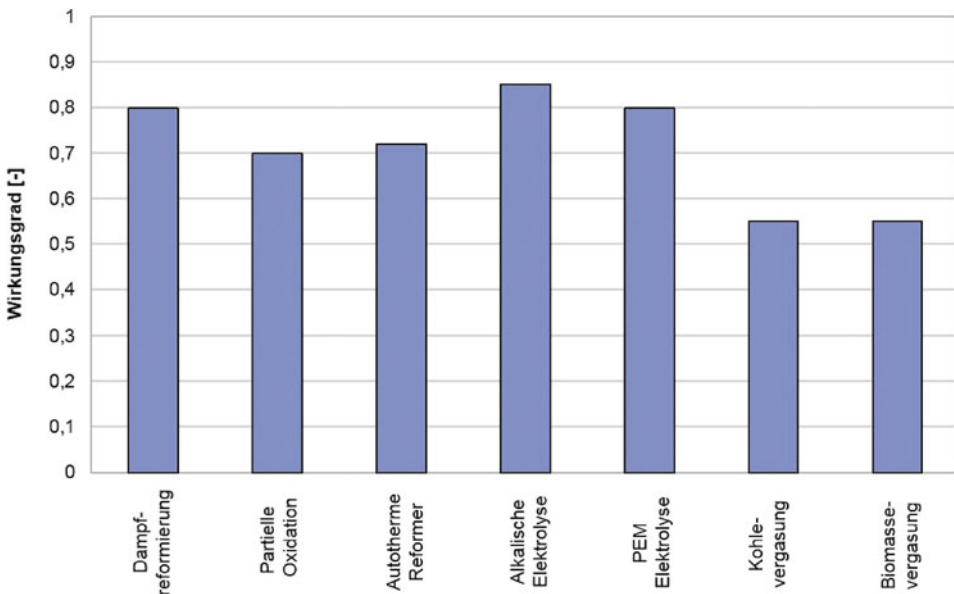


Abb. 4.1 Wirkungsgrade verschiedener Herstellungsverfahren von Wasserstoff

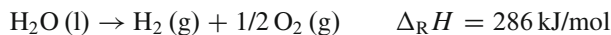
4.2 Elektrolytische Spaltung von Wasser

Als praktisch unerschöpfliche Quelle für Wasserstoff steht **Wasser** zur Verfügung. Die elektrolytischen Verfahren zur Wasserstoffgewinnung aus Wasser sind in der Regel emissionsfrei und weisen eine hohe Wasserstoffreinheit sowie skalierbare Größe auf [351].

Auf Grund der anhaltenden Kostenreduktionen der Anlagen findet die Elektrolyse vermehrt Anwendung und gilt als Schlüsseltechnologie für den Ausbau der erneuerbaren Stromproduktion und der Sektorenkopplung (Strom, Gas und Wärme). Diese Kopplung erlaubt zahlreiche Betriebsweisen wie Speicherung von Überschussstrom und wird oft unter den Begriffen Power-to-Gas (PtG), Power-to-Hydrogen oder nach der Stromerzeugungsart z. B. als Wind-to-Hydrogen (w2h) zusammengefasst.

4.2.1 Grundlagen

Die Spaltung von (flüssigem) Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff erfordert einen relativ hohen Energieaufwand. Aus einem kmol Wasser erhält man bei einem theoretischen Energieeinsatz von 286 MJ ein kmol Wasserstoff, d. h. pro Kilogramm Wasserstoff werden im Idealfall 143 MJ = 39,7 kWh an Energie benötigt (das entspricht dem Brennwert B von Wasserstoff).



Die **direkte thermische Spaltung** von Wasser erfolgt spontan erst bei sehr hohen Temperaturen und dort nur unvollkommen. Ab ca. 1700 °C treten nennenswerte Anteile an Wasserstoff auf, bei 2700 °C sind erst ca. 15 % des Wassers gespalten. Als industrielles Herstellungsverfahren für Wasserstoff spielt die Thermolyse keine Rolle, sie wird im Zusammenhang mit Hochtemperatur-Nuklearprozessen erforscht. Bei Verwendung von elektrischer statt thermischer Energie kann man die Wasserspaltung schon bei Umgebungstemperatur durchführen.

Die elektrochemische Zerlegung einer Substanz durch Stromzufuhr heißt **Elektrolyse**. Dabei wird elektrische in chemische Energie umgewandelt. Die Elektrolyse ist der Umkehrprozess eines galvanischen Elements. Galvanische Elemente wie eine Batterie, ein Akkumulator oder eine Brennstoffzelle stellen Gleichspannungsquellen dar. Die Elektrolysezelle ist mit einer Gleichspannung zu beaufschlagen, um den elektrochemischen Umwandlungsprozess zu unterhalten. Eine galvanische Zelle gibt Arbeit ab, eine Elektrolysezelle nimmt Arbeit auf. Im Folgenden werden einige elektrochemische Grundlagen dargestellt, zur Vertiefung sei auf die Literatur verwiesen [15, 145].

Oxidation bedeutet das Abgeben von Elektronen, das Aufnehmen von Sauerstoff oder das Abgeben von Wasserstoff (Dehydrierung, Erhöhung der Oxidationszahl), **Reduktion** bedeutet das Aufnehmen von Elektronen, das Abgeben von Sauerstoff oder das Aufnehmen von Wasserstoff (Hydrierung, Erniedrigen der Oxidationszahl). Als **Anode** wird

Tab. 4.1 Elektrolyse und galvanische Zelle

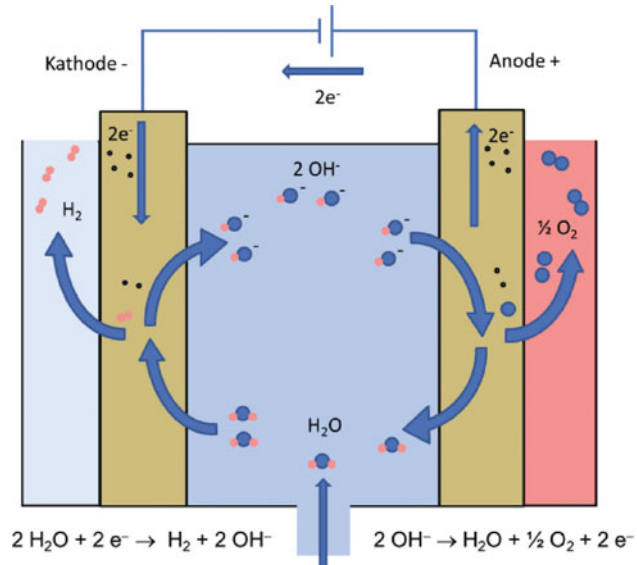
	Elektrolysezelle	Galvanische Zelle
Anode (Oxidation)	Pluspol	Minuspole
Kathode (Reduktion)	Minuspole	Pluspol
Elektrische Arbeit	Zugeführt (positiv)	Abgegeben (negativ)
Klemmspannung	$E_{Kl} > E_0$	$E_{Kl} < E_0$

immer jene Elektrode bezeichnet, an der der Oxidationsvorgang abläuft (die Elektronenabgabe), als **Kathode** wird jene Elektrode bezeichnet, an der der Reduktionsvorgang abläuft (die Elektronenaufnahme).

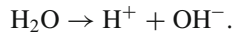
Elektrolytische und galvanische Zellen weisen einen ähnlichen Aufbau auf. Zwischen zwei Elektronenleitern, den **Elektroden**, befindet sich ein Ionenleiter, der **Elektrolyt**. An der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt laufen prinzipiell umkehrbare stromerzeugende oder stromverbrauchende Reaktionen ab. Bei der Elektrolyse wässriger Lösungen entstehen Sauerstoff und Wasserstoff, wenn an den Elektroden eine gewisse Spannung angelegt wird. Umspülen Sauerstoff und Wasserstoff die Elektroden, wird eine Spannung erzeugt. Bei der Elektrolyse ist die Anode der Pluspol, die Kathode der Minuspole, bei der galvanischen Zelle ist es umgekehrt, siehe Tab. 4.1.

Das **Prinzip des Elektrolysevorgangs** wird an Hand des Schemas in Abb. 4.2 beschrieben.

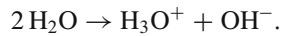
Abb. 4.2 Prinzip des Elektrolysevorgangs [213]



Als Elektrolyt wird reines Wasser angenommen. Dieses dissoziiert in geringem Maße in H^+ -Ionen (Protonen) und OH^- -Ionen (Hydroxid-Ionen):

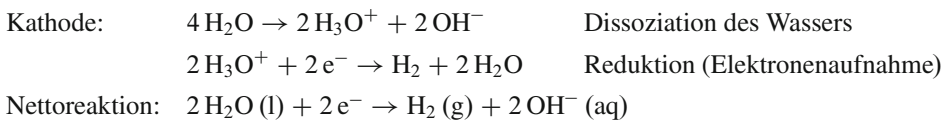


Das Proton besteht frei nur sehr kurze Zeit und verbindet sich sofort mit einem Wassermolekül zu einem H_3O^+ -Ion (Hydronium-Ion oder Oxonium-Ion), so dass gilt:

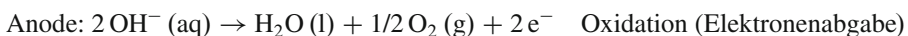


In der Praxis wird das Wasser durch Zugabe von Säuren wie HCl, Basen wie KOH oder löslichen Salzen wie NaCl leitfähiger gemacht und so der ohmsche Widerstand herabgesetzt.

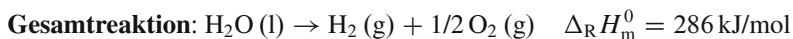
Von der **Kathode**, die bei der Elektrolyse der Minuspol ist, werden Elektronen an das Wasser abgegeben. Das Wasser (l = liquid) wird reduziert, es bilden sich Wasserstoff (g = gasförmig) und OH^- -Ionen (aq = in wässriger Lösung). Genauer betrachtet erfolgt die Reaktion über die Dissoziation des Wassers, wobei die entstehenden positiven H_3O^+ -Kationen Elektronen aufnehmen, sie werden zu Wasser reduziert und Wasserstoff wird frei.



An der **Anode**, die hier der Pluspol ist, werden Elektronen von den negativen OH^- -Anionen aufgenommen, diese werden zu Wasser oxidiert und Sauerstoff wird frei.



Der Ausgleich der Ladungen findet durch Leitung der OH^- -Anionen im Elektrolyten statt.



Zur Bestimmung der molaren **Standardreaktionsenthalpie** $\Delta_{\text{R}} H_{\text{m}}^0$ dienen der Satz von Hess und das Kirchhoffsche Gesetz. Nach dem **Satz von Hess** lässt sich die molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}} H_{\text{m}}^0$ aus der Summe der Standardbildungsenthalpien mal der stöchiometrischen Koeffizienten der Reaktion bestimmen:

$$\Delta_{\text{R}} H_{\text{m}}^0 (T^0) = \sum_i \nu_{\text{st } i} \Delta_{\text{B}} H_{\text{mi}}^0 (T^0).$$

Wird die Enthalpieänderung bei einer Temperatur benötigt, die nicht direkt tabelliert ist, kann die **Temperaturabhängigkeit** der Enthalpieänderung nach der **Kirchhoff-Gleichung** berechnet werden:

$$\Delta_R H_m^0(T) = \Delta_R H_m^0(T^0) + \int_{T^0}^T \Delta_R C_{mp}(T) dT = \Delta_R H_m^0(T^0) + \int_{T^0}^T \sum_i \nu_{sti} C_{mpi}(T) dT.$$

Für die Zerlegung von Wasser gilt, dass die Standardbildungsenthalpien von Wasserstoff und Sauerstoff gleich Null sind, die Bildungsenthalpie für flüssiges Wasser bei Standardbedingungen beträgt $\Delta_B H_m^0 = -286 \text{ kJ/mol}$, für gasförmiges Wasser $\Delta_B H_m^0 = -242 \text{ kJ/mol}$. Für die Reaktionsenthalpien bei Standardbedingungen erhält man damit $\Delta_R H_m^0 = 0 + 0 - (-\Delta_B H_{\text{Wasser,fl}}) = 286 \text{ kJ/kg}$ bzw. $\Delta_R H_m^0 = 0 + 0 - (-\Delta_B H_{\text{Wasser,g}}) = 242 \text{ kJ/kg}$.

Bei der Umkehrung der Spaltungsreaktion, also der Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, äußert sich dieser Unterschied der Verdampfungsenthalpie in der Differenz zwischen Heizwert und Brennwert, vgl. Abschnitt Verbrennung des Wasserstoffs Tab. 3.4.

Um den Zusammenhang zwischen elektrischer und mechanischer bzw. thermischer Energie darzustellen, dienen folgende Überlegungen:

Als SI-Basiseinheit für die elektrische Stromstärke ist das **Ampere** [A] definiert:

1 A ist die Stärke eines konstanten elektrischen Stroms I , der zwischen zwei parallelen Leitern im Vakuum mit 1 m Abstand je 1 m Länge eine elektrodynamische Kraft von $2 \cdot 10^{-7} \text{ N}$ hervorruft.

Als abgeleitete SI-Einheiten sind definiert:

Das **Coulomb** [C] für die elektrische Ladung Q : 1 C ist gleich der Elektrizitätsmenge Q , die während 1 s bei einem zeitlich unveränderlichen Strom I der Stärke 1 A durch den Querschnitt eines Leiters fließt: $Q = I t$, $1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot 1 \text{ s}$.

Das **Volt** [V] für die elektrische Spannung U oder das elektrische Potential E : Die elektrische Spannung U oder das elektrische Potential E von 1 V zwischen zwei Punkten eines Leiters liegt vor, wenn bei einem stationären Strom I von einem Ampere zwischen den beiden Punkten eine Leistung P von 1 W umgesetzt wird.

$$U = P/I, 1 \text{ V} = \frac{1 \text{ W}}{1 \text{ A}} = \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ C}}$$

Damit kann die Gleichsetzung von elektrischer Energie mit mechanischer Energie bzw. Wärmeenergie über die Identität $1 \text{ VAs} = 1 \text{ VC} = 1 \text{ Ws} = 1 \text{ J}$ erfolgen. Die elektrische Energie (Arbeit) entspricht dem Produkt von Ladung mal Spannung.

Der elektrische Widerstand R in **Ohm** [Ω] ist der Quotient aus Spannung U und Stromstärke I : $1 \Omega = 1 \text{ V} / 1 \text{ A}$. Für die Elektrolyse gilt folgender Zusammenhang zwischen Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$, Stromstärke I , Zeit t bzw. elektrischer Ladung Q und Zellspannung E :

$$\Delta_R H_m = I t E = Q E = z N_A e E = z F E.$$

Dabei stellt die Ladungszahl z die Anzahl der ausgetauschten Elektronen dar. Die Faraday-Konstante $F = 96.485,34 \text{ C/mol}$ gibt die elektrische Ladung der Elektronen an, sie ergibt sich als Produkt aus der Elementarladung eines Elektrons (Naturkonstante $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$) mal der Avogadro-Konstanten ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Weiters gilt:

$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}, 1 \text{ J} = 6,2415 \cdot 10^{18} \text{ eV}.$$

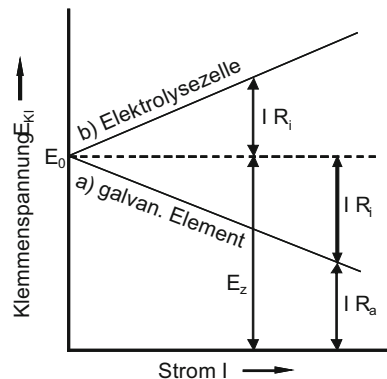
Für die theoretisch erforderliche Spannung E^0 zur elektrolytischen Spaltung von Wasser (auch Zersetzungsspannung E_Z genannt) erhält man bei einer Ladungszahl von $z = 2$:

$$E_Z = E^0 = -\frac{\Delta_R H}{z_{\text{el}} \cdot F} = \frac{285.000}{2 \cdot 96.485} = 1,48 \text{ V}.$$

In Abb. 4.3 ist schematisch der Spannungsverlauf über dem Stromfluss dargestellt. Man sieht, dass für das galvanische Element (Brennstoffzelle) die Spannung bei Erhöhung des Stromes etwa linear abfällt, während bei der Elektrolyse eine die Zersetzungsspannung überschreitende Spannung aufgebracht werden muss, um einen höheren Stromfluss und somit eine höhere Gasausbeute zu erzielen. Im Falle des erzwungenen Stromflusses durch eine Elektrolysezelle addiert sich der Spannungsabfall des inneren Widerstandes der Zelle $I \cdot R_i$ zur Zersetzungsspannung E_Z und ergibt so die Klemmenspannung E_{KI} : $E_{\text{KI}} = E_Z + I R_i$. Diese steigt mit wachsendem Strom. Das heißt, je höher der Stromfluss, desto höher muss auch die der Zelle aufgezwungene Spannung sein, um die elektrolytische Reaktion in Gang zu setzen oder zu verstärken.

Aus thermodynamischen Gründen ist eine erhöhte Betriebstemperatur für die Elektrolyse vorteilhaft. Die Verläufe von Reaktionsentropie $\Delta_R S$, freier Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ und Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ für die Wasserzersetzung über der Temperatur zeigt Abb. 4.4 [144]. Es gilt $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Man erkennt, dass mit steigender Temperatur ein zunehmender Anteil der Reaktionsenthalpie durch Wärme anstelle von elektrischer Arbeit zugeführt werden kann. Bei sehr hohen Temperaturen erfolgt die Wasserspaltung wie erwähnt rein thermisch. Aus der molaren, freien (Gibbs-)Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_m$,

Abb. 4.3 Strom-Klemmspannungsverlauf: a) galvanisches Element und b) Elektrolysezelle



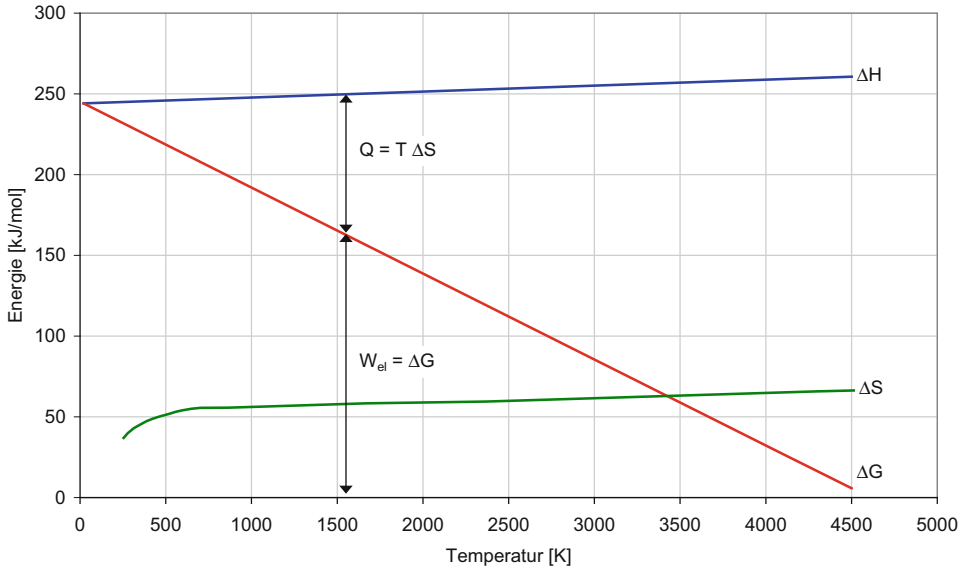


Abb. 4.4 Energieanteile der Elektrolyse über der Temperatur

der Anzahl der im Rahmen der elektrolytischen Spaltung ausgetauschten Elektronen z_{el} und der Faradaykonstanten F lässt sich die minimale Zellspannung berechnen:

$$E_Z = -\frac{\Delta_R G_m}{z_{\text{el}} \cdot F}.$$

Bei Abweichungen vom Standardzustand muss mindestens die so genannte **Nernstspannung** E_N zur Wasserspaltung aufgebracht werden. Die Nernst-Gleichung, benannt nach dem deutschen Physiker und Chemiker Walther Nernst, beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials eines Redox-Paares:

$$E_N = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Ausgehend von der Nernstspannung erhöht sich die reale Zersetzungsspannung E_Z mit steigendem Stromfluss aufgrund zahlreicher Verluste in Folge irreversibler Prozesse. Diese oder eine höhere Spannung muss angelegt werden, damit die Elektrolyse überhaupt abläuft. Die Mehrspannungen werden als Überspannungen bezeichnet. Die Zersetzungsspannung liegt auch ohne externen Stromfluss um den Betrag ΔE über der Nernstspannung. Dies wird durch Diffusionsprozesse, Nebenreaktionen und Ladungsverluste, der Elektrolyt ist kein perfekter Isolator, hervorgerufen. Ausgehend von der Nernstspannung ergibt sich die Zersetzungs- bzw. Zellspannung mit:

$$E = E_N + \Delta E + \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{ohm,e}} + \eta_{\text{ohm,m}} + \eta_{\text{diff}}.$$

Aktivierungsüberspannungen (η_{act}) treten aufgrund der Endlichkeit der Ladungsdurchtrittsgeschwindigkeit, von Elektronen oder Ionen, durch die Phasengrenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt auf. Die Durchtrittsgeschwindigkeit hängt sowohl von den beteiligten Reaktanten, vom Elektrolyten wie auch von den Katalysatoren ab. Es ergeben sich unterschiedliche Anteile der Aktivierungsverluste für die Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklungsreaktion:

$$\eta_{\text{act}} = \frac{R_m \cdot T}{0,5 \cdot F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2 \cdot i_{0,\text{an}}} \right) + \frac{R_m \cdot T}{0,5 \cdot F} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2 \cdot i_{0,\text{cat}}} \right).$$

Die **elektrischen Widerstandsüberspannung** ($\eta_{\text{ohm,e}}$) bilden den Innenwiderstand der Zelle ab (Ohmsche Verluste). Dies beinhaltet die Ohmschen Widerstände der Elektronenleitung (R_{El}).

$$\eta_{\text{ohm,e}} = i \cdot R_{\text{Ohm}} = i \cdot (R_{\text{El}})$$

Die **Membranwiderstandsüberspannung** ($\eta_{\text{ohm,m}}$) bildet mit den elektrischen Widerstandsüberspannungen die Ohmschen Verluste. Dem Protonentransport durch die Membran wirkt ein Widerstand (indirekt proportional zur Protonenleitfähigkeit) entgegen, der eine Überspannung $\eta_{\text{ohm,m}}$ hervorruft. Der Ohmsche Bereich ist durch die lineare Zunahme der Zellspannung mit steigender Stromstärke gekennzeichnet. In diesem Bereich wird die Elektrolyse hauptsächlich betrieben. Der Elektrolyt stellt im System Elektrolyse die determinierende Komponente dar, die den höchsten Innenwiderstand aufweist. Die Überspannung ergibt sich mit der Stromstärke I , der Membrandicke δ_m und der Protonenleitfähigkeit der Membran σ_m . Die Protonenleitfähigkeit wird mit Hilfe der Nernst-Einstein-Beziehung beschrieben.

$$\eta_{\text{ohm,m}} = \delta_m \frac{i}{\sigma_m}$$

Diffusionsüberspannungen (Konzentrationsüberpotential) sind der limitierende Faktor bezüglich des maximalen Lastpunktes (Stromdichte). Sie berücksichtigen die Einschränkungen des Stofftransports bei hohen Lasten. Die elektrochemischen Reaktionen an der Anode benötigen Wasser an der Membran-Elektroden-Grenzfläche. Der gesamte Massenstrom muss durch die poröse Gasdiffusionsschicht hindurch transportiert werden, um die katalytische Schicht der Anode mit Wasser zu versorgen. Wasser- und Sauerstoff hingegen müssen von den Reaktionszonen in die Kanäle transportiert werden. Ist der Konzentrationsunterschied von Sauerstoff oder Wasserstoff zwischen Reaktionszone und Bipolarplatten-Kanal nicht ausreichend, um die Stoffe genügend schnell abtransportieren zu können, begrenzt dies die Reaktionsgeschwindigkeit. Um die Reaktionsgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten wird eine höhere Spannung benötigt:

$$\eta_{\text{diff}} = \left| \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} v_{\text{st},\text{O}_2} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{lim},\text{O}_2}} \right) \right| + \left| \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} v_{\text{st},\text{H}_2} \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{lim},\text{H}_2}} \right) \right|.$$

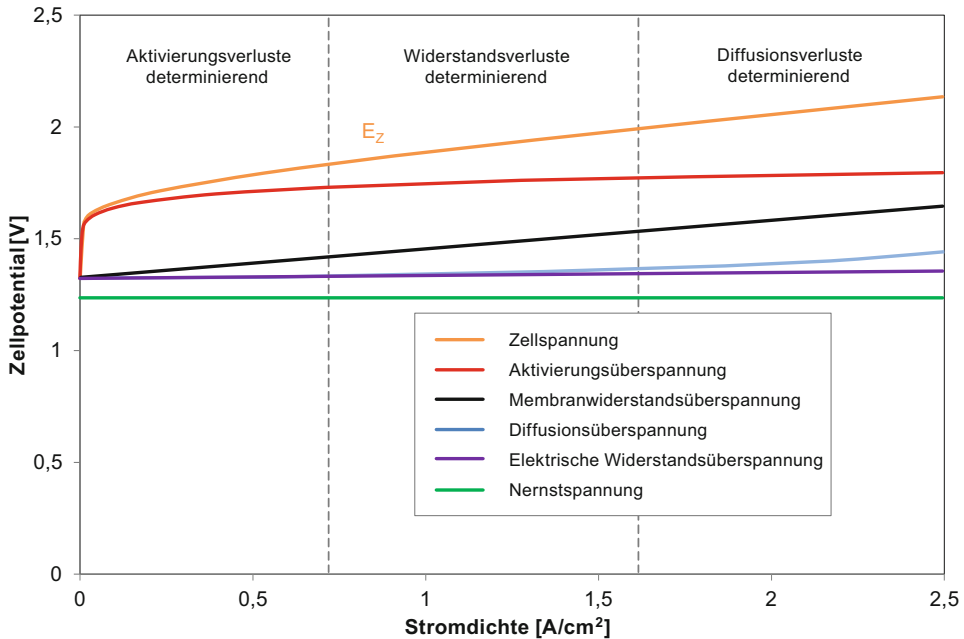


Abb. 4.5 Polarisationskurve der Elektrolysezelle

Der Verlauf der Zellspannung über dem Strom ergibt die Polarisationskurve, diese ist in Abb. 4.5 mit den einzelnen Überspannungen dargestellt.

Aus dem Verlauf ist ersichtlich, dass die Aktivierungsüberspannung und die Widerstandsüberspannung die Kennlinie am meisten beeinflussen. Für kleine Stromdichten ($< 1 \text{ A/cm}^2$) ist die Aktivierungsüberspannung dominierend, vor allem die der Anode. Für höhere Stromdichten bleibt die Aktivierungsüberspannung nahezu konstant, die Spannungszunahme wird hauptsächlich durch die Membranwiderstandsüberspannung verursacht. Bei hohen Stromdichten nimmt die Diffusionsüberspannung stark zu. Eine ausführliche Beschreibung der Überspannungen ist der Literatur zu entnehmen [113, 225, 305].

4.2.2 Elektrolysesysteme

Elektrolyseure werden bereits seit vielen Jahren kommerziell betrieben, es gibt eine Reihe von Ausführungen, die sich vor allem durch den eingesetzten Elektrolyten unterscheiden [225, 322]. Höchste Wirkungsgrade bis zu 85 % erreichen Großanlagen mit alkalischer Elektrolyse, die über 30.000 Nm^3 Wasserstoff pro Stunde bei Eingangsleistungen bis $120 \text{ MW}_{\text{el}}$ erzeugen. Weit verbreitet ist die PEM-Elektrolyse, bei der eine protonenleitende Membran (Proton Exchange Membran) verwendet wird. PEM Elek-

trolyseure liefern typischerweise zwischen 0,5 und 10 Nm³ Wasserstoff pro Stunde, die Wirkungsgrade liegen je nach Leistungsgröße zwischen 50 bis 80 %.

Der elektrische Energiebedarf zur Herstellung von 1 Nm³ Wasserstoff in der Elektrolyse beträgt zwischen 4 kWh bei einem Wirkungsgrad von 75 % und 6 kWh bei 50 %. Die Elektrolyse erfordert eine konstante Zufuhr von Wasser, es werden ca. 0,8 l Wasser pro Nm³ Wasserstoff verbraucht. In einer Wasseraufbereitungsanlage wird das Wasser entsalzt. Dies erfolgt etwa durch Deionisation in regenerierbaren Mischbettentsalzungs Patronen. Der erzeugte Wasserstoff weist eine Reinheit von über 99,9 % auf, eine weitere Reinigung kann etwa durch adsorptive Trocknung erfolgen.

In Elektrolyseuren soll die **Betriebstemperatur** möglichst hoch gewählt werden, was auch die Reaktionskinetik an den Elektroden verbessert. Allerdings ergeben sich mit steigender Temperatur zunehmend Materialprobleme, so dass in konventionellen Elektrolyseuren Temperaturen von 80 °C kaum überschritten werden, neue Systeme erreichen Temperaturen bis 120 °C.

Da der Wasserstoff meist unter **Druck** benötigt wird und der Stromverbrauch der Elektrolyse unter Druck kaum zunimmt, bietet sich die Druckelektrolyse an. Druckelektrolyseure bis 50 bar sind derzeit verfügbar, Geräte bis 350 bar befinden sich in Erprobung, Geräte bis 700 bar in Entwicklung, jedoch ist die Konstruktion und Versiegelung der Zellen aufwendig. Die Wirkungsgrade liegen unter denen atmosphärisch betriebener Elektrolyseure [293].

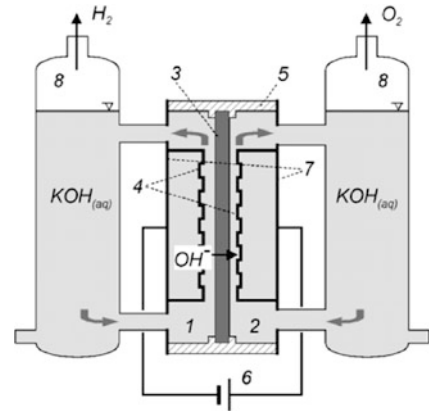
Der Einsatz hochwertiger elektrischer Energie zur Herstellung von Wasserstoff durch Elektrolyse ist ökologisch und ökonomisch dann sinnvoll, wenn der Strom aus regenerativen Quellen wie Sonne, Wind oder Wasser erzeugt wird. Zudem kann der Elektrolyseur in Zeiten von Angebotsspitzen mit günstigem Strombezug betrieben wird. Der Wasserstoff kann dann gespeichert und bei Bedarf als Kraftstoff in der mobilen Anwendung oder zur Rückverstromung verwendet werden. Die Bedeutung des oft zitierten geringen Wirkungsgrads dieser weitgehend CO₂-freien Energienutzung relativiert sich, wenn man bedenkt, dass im Gegensatz zu fossilen Ressourcen die regenerativen Energiequellen nicht verbraucht werden, sondern praktisch unbegrenzt zur Verfügung stehen.

Für die Wasserelektrolyse kommt die alkalische Elektrolyse mit einem flüssigen basischen Elektrolyten (AEL), die saure Elektrolyse mit einem polymeren Festelektrolyten (PEMEL) und die Hochtemperaturelektrolyse (HTEL) mit einem Festoxid als Elektrolyten zur Anwendung. Für genauere Ausführungen sei auf die Fachliteratur verwiesen [129].

Alkalischer Elektrolyseur

Alkalische Elektrolyseure sind bereits seit mehr als 80 Jahren kommerziell verfügbar und weltweit die am häufigsten verwendete Elektrolysetechnologie. Elektrolyseanlagen mit einer Kapazität von mehr als 30.000 Nm³/h Wasserstoff für die Ammoniaksynthese bzw. die Düngemittelherstellung (z. B. in Assuan, Ägypten) wurden umgesetzt. Alkalische Elektrolyseure werden auf Modulebene in einem Leistungsbereich von <1 bis 1000 Nm³/h produziert, was einer elektrischen Leistung von <5 kW_{el} bis zu 6 MW_{el} pro

Abb. 4.6 Schematischer Aufbau einer alkalischen Elektrolysezelle. (Quelle: NOW [323])



Modul entspricht. Für die Umsetzung größerer Wasserstoffproduktionsmengen werden mehrere Module parallel verschaltet.

Bei der alkalischen Elektrolyse wird Wasser an der Kathodenseite zugeführt, an der Wasserstoff entsteht. Als Elektrolyt dient eine wässrige 20–40 %ige Kalilauge, die OH^- -Ionen leitet.

Abb. 4.6 zeigt den schematischen Aufbau einer alkalischen Elektrolysezelle. Die Elektroden (4) sind nahe am Diaphragma (3) positioniert und elektrisch leitend mit den End-

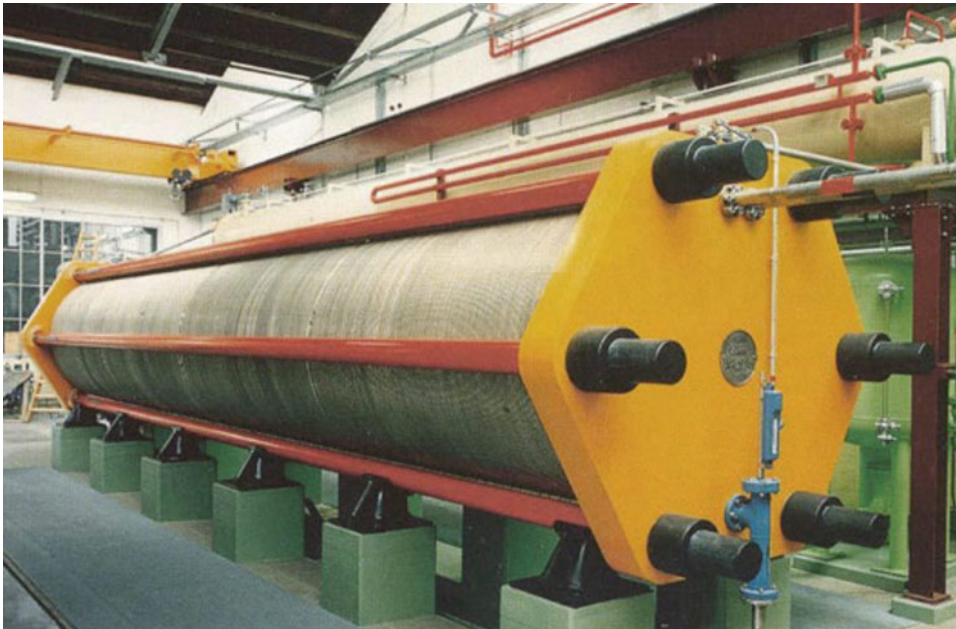


Abb. 4.7 Alkalischer Elektrolysestack für $760 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Wasserstoff. (Quelle: IHT [185])

platten (7) verbunden. Die Zellrahmen (5) dichten die Halbzellen (1) (2) nach außen ab und dienen als Einbettung für das Diaphragma. Die Stromquelle (6) wird über die Endplatten kontaktiert. Beide Halbzellen werden mit der wässrigen KOH-Lauge durchströmt. Bevorratet wird die Lauge in separaten Tanks (8), die gleichzeitig als Gas-Flüssig-Separator dienen. Nachteil des flüssigen, korrosiven Elektrolyten ist, dass die Komplexität des Systems vergleichsweise hoch ist und eine aufwändige Gasreinigung notwendig ist. Die Betriebstemperaturen liegen im Bereich von 50 bis 80 °C bei einer verhältnismäßig geringen Stromdichte von 0,2–0,6 A/cm².

Abb. 4.7 zeigt einen ausgeführten AEL-Stack mit einer Produktionskapazität von 760 Nm³/h Wasserstoff.

Proton-Austausch-Membran-Elektrolyseur

Das Elektrolysekonzept mit einem festen Polymerelektrolyten wurde in den frühen 1950er-Jahren im Rahmen des US-Weltraumprogrammes speziell für den Einsatz in Schwerelosigkeit erstmals betrachtet. Wesentlich für den Erfolg des Konzepts war die Entwicklung von Nafion (sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer) in den 1960er-Jahren, das die Funktionen von Diaphragma und protonenleitenden Elektrolyten vereint. Die Zellen werden lediglich mit deionisiertem Wasser versorgt. Ein Zusatz von sauren oder alkalischen Agentien zur Erhöhung der Leitfähigkeit ist nicht nötig [129].

In Vergangenheit wurde die PEM-Elektrolyse vor allem in Nischenbereichen und im Vergleich zur alkalischen Elektrolyse kleinen Leistungsbereichen eingesetzt. Die Koppelung von fluktuierenden Energiequellen und die hohen Anforderungen an die Reinheit des produzierten Wasserstoffs haben in den letzten Jahren dazu geführt, dass PEM-Elektrolysemodule auch mit höheren Produktionskapazitäten von bis zu 460 Nm³/h und einer Anschlussleistung von mehr als 2 MW entwickelt wurden und kommerziell verfügbar sind.

Abb. 4.8 zeigt schematisch den Aufbau einer PEM-Elektrolysezelle. Die H⁺-leitende Membran ist direkt mit den Elektroden verbunden (MEA – Membrane Electrode Assembly). Diese ist über poröse Stromableiter (Gasdiffusionsschicht) elektrisch leitend mit den Bipolarplatten verbunden und für die Produktgase sowie Wasser durchlässig. Die Bipolarplatten rahmen die beiden Halbzellen ein und kontaktieren die Stromquelle. Des Weiteren

Abb. 4.8 Schematische Darstellung einer PEM-Elektrolysezelle. (Quelle: NOW [323])

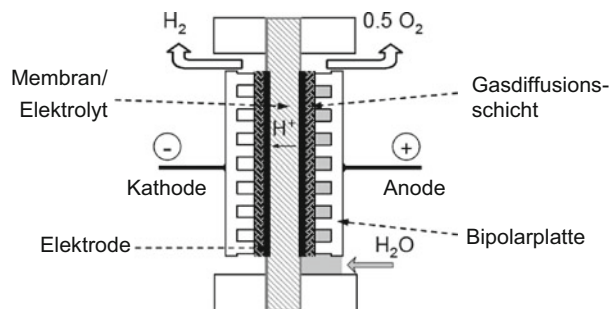




Abb. 4.9 PEM Elektrolyse. (Quelle: Siemens [317])

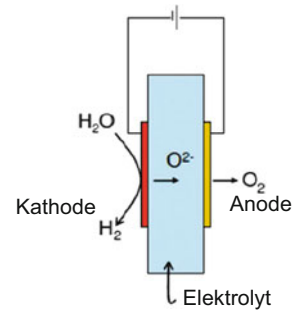
enthalten diese die Strömungskanäle für den Transport von flüssigem Wasser zur Anode, den Abtransport von Sauerstoff von der Anode und den Abtransport von Produktwasserstoff von der Kathode.

Das zugeführte Wasser muss von höherer Reinheit als bei der alkalischen Elektrolyse sein, da bereits kleine Konzentrationen von Schadstoffen die Katalysatoren vergiften und die Leitfähigkeit der Membran reduzieren. Die Betriebstemperatur ist durch die Verwendung von Nafion auf 80 °C beschränkt. Im Unterschied zur AEL lassen sich hohe Spannungsdichten von 0,5–2 A/cm² realisieren. Abb. 4.9 zeigt einen ausgeführten PEM-Stack mit einer Produktionskapazität von 225 Nm³/h Wasserstoff. Der Betriebsdruck beträgt 3,5 MPa, die Anschlussleitung ist 1,25 MW.

Hochtemperaturelektrolyse

Erste Entwicklungen im Bereich der Hochtemperaturelektrolyse mit Festoxidzellen wurden gegen Ende der 1960er-Jahre bei General Electric und am Brookhaven National Laboratory durchgeführt. In den letzten Jahren konzentrierte sich die Forschung auf die Hochtemperaturbrennstoffzelle. Da bei den hohen Temperaturen in einer Festoxidzelle sowohl die Wasserspaltung als auch die Wasserstoffoxidation elektrochemisch ablaufen können, sind die Fortschritte aus der Brennstoffzellentechnologie übertragbar auf die

Abb. 4.10 Schematische Darstellung einer HTEL [194]



Hochtemperaturelektrolyse. Die bis dato verfügbaren Daten zur HTEL-Performance stammen zum größten Teil aus Laborzellen und Laborstacks. Aktuell existieren noch keine kommerziellen Anlagen. Bisher umgesetzte Laborsysteme weisen Wasserstoffproduktionsraten von bis zu $5,7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ bei einer elektrischen Leistung von bis zu 18 kW auf [323].

Abb. 4.10 zeigt den schematischen Aufbau einer Hochtemperaturelektrolysezelle. Wasser wird der Kathode zugeführt, an der Wasserstoff produziert wird. Als Elektrolyt wird ein Festoxid (z. B. Yttrium-stabilisiertes-Zirkonium-Oxid) verwendet, der O^{2-} -Ionen leitet.

Aufgrund der im Vergleich zur AEL und PEMEL hohen Betriebstemperaturen von $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ ist die Hochtemperatur-Elektrolyse aus thermodynamischer Sicht von Vorteil. Mit steigender Betriebstemperatur kann ein zunehmender Anteil der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_m$ durch Wärme $T\Delta_R S_m$, anstelle von elektrischer Arbeit $\Delta_R G_m$ zugeführt werden.

Die hohen Temperaturen erlauben es, dass unedlere und kostengünstigere Metalle wie Ni als Katalysator verwendet werden können. Abhängig von der Ausführung der Einzelzellen sind Stromdichten von $0,2$ bis zu $>2,0 \text{ A/cm}^2$ realisierbar.

Vergleich der Elektrolysetechnologien

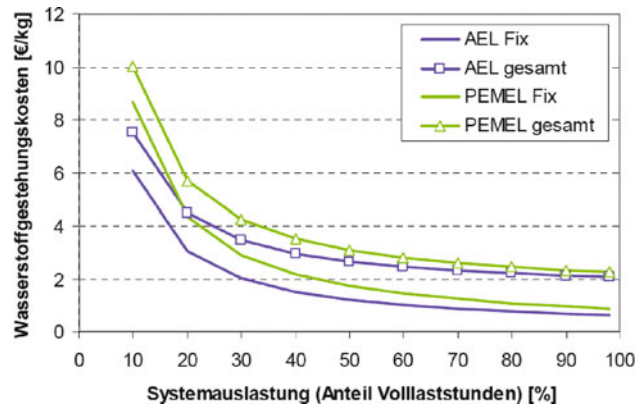
Entscheidend für den Einsatz von Elektrolysetechnologien ist die Erzielung geringer Wasserstoffgestehungskosten. Diese werden neben den Investitions- und Strombezugskosten vor allem durch die jährliche Auslastung bestimmt, siehe Abb. 4.11.

Neben ökonomischen Bewertungskriterien können folgende technische Kriterien für den Vergleich der unterschiedlichen Elektrolysetechnologien herangezogen werden:

Wirkungsgrad Der Wirkungsgrad einer technischen Anlage stellt das Verhältnis zwischen Nutzen und Aufwand dar. Der Nutzen einer Elektrolyseanlage ist im Wesentlichen im produzierten Wasserstoff zu sehen. Zu entscheiden ist, ob der Energieinhalt von Wasserstoff auf den Brennwert oder den Heizwert bezogen wird. Wird Wasserstoff im nachgeschalteten Prozess in thermische, mechanische oder elektrische Energie umgewandelt, wird nur der untere Heizwert des Wasserstoffs genutzt. Für den Wirkungsgrad der gesamten Wandlungskette ist daher der Heizwert anzusetzen. Wird Wasserstoff im

Abb. 4.11

Wasserstoffgestehungskosten in Abhängigkeit der Auslastung [323]



nachgeschalteten Prozess chemisch verwertet, ist für die Wirkungsgradberechnung der Brennwert anzusetzen. Wasser wird dem Elektrolyseur flüssig zugeführt. Die Reaktionsenthalpie für die Aufspaltung flüssigen Wassers und die Umwandlung in gasförmigen Wasserstoff entspricht bei Standardbedingungen dem Brennwert der Reaktion. Der auf den Brennwert bezogene Wirkungsgrad gibt an, wie effizient der Elektrolyseur als Maschine funktioniert und wie nah er am ideal-reversiblen Zustand betrieben wird. Des Weiteren kann die vorhandene Abwärme bzw. der Sauerstoff als Nutzen angesetzt werden. Den Aufwand stellt die zugeführte elektrische Energie dar. Neben dem Wirkungsgrad wird bei Elektrolysesystemen oft der spezifische Energieverbrauch in kWh pro erzeugten Normkubikmeter Wasserstoff angegeben.

Lastbereich Der mögliche Lastbereich kann auf die nominelle Wasserstoffproduktionskapazität oder die nominelle elektrische Leistung bezogen werden. Der Teillastbereich repräsentiert den Lastbereich, der kleiner als die nominelle Leistung bzw. Produktionskapazität ist. Leistungen bzw. Produktionskapazitäten oberhalb der nominellen Leistung bzw. Produktionskapazität werden als Überlastbereich bezeichnet. Innerhalb welcher Grenzen der Elektrolyseur betrieben werden kann (minimaler Teillastpunkt, maximale Überlast, etc.), hängt von der jeweiligen Elektrolysetechnologie ab. Insbesondere bei der alkalischen sind im unteren Teillastbereich Gasverunreinigungen begrenzend, da der relative Anteil des jeweiligen Fremdgases im Vergleich zum produzierten Gas zunimmt. Unabhängig davon beschränkt die Rückdiffusion des Wasserstoffs von der Kathode zur Anode den minimal möglichen Teillastpunkt (Entstehung von explosionsfähigen H_2 - O_2 -Gemischen). Die Rückdiffusion ist insbesondere bei der alkalischen Druckelektrolyse und bei der Hochdruck PEMEL von Relevanz [129, 323].

Dynamik Totzeiten des Systems beim Anfahren, Aufwärmen, Wechsel von Stand-by in den Normalbetrieb und die Geschwindigkeit der elektrischen Leistungsaufnahme bei transienten Lastvorgaben sind zu unterscheiden. Die elektrochemischen Vorgänge auf

Zell- und Stackebene reagieren unabhängig von der verwendeten Elektrolysetechnologie im Wesentlichen verzögerungsfrei auf Laständerungen. Kritischer ist der Wärmehaushalt des Zellstapels, der bei fluktuierenden Betriebsweisen thermischen Zyklen unterworfen ist. Insbesondere bei HTEL führen Temperaturänderungen zu mechanischen Spannungen, die zu Lebensdauerproblemen führen können. Die Dynamik des Gesamtsystems wird im Wesentlichen von den Zeitkonstanten von Systemkomponenten, wie Elektrolytkreislauf, Druckregler oder Produktgasseparatoren bestimmt [323].

Lebensdauer Neben der Anzahl der Betriebsstunden sind insbesondere die Anzahl von Anfahr- und Abfahrzyklen und die damit einhergehenden Temperatur- und Druckwechselzyklen für die die Lebensdauer des Elektrolyseurs entscheidend.

Entwicklungsstand, Zuverlässigkeit, Verfügbarkeit Seit der Einführung der Wasserelektrolyse vor über 100 Jahren sind bis heute nur wenige tausend Anlagen hergestellt worden. Als Resultat hat sich der Stand der Technik bei großen Elektrolyseanlagen in den letzten 40 Jahren nur marginal verändert [323].

Basierend auf diesen technologischen Bewertungskriterien sind in Tab. 4.2 ausgewählte technische Eigenschaften der AEL, PEMEL und HTEL vergleichend dargestellt.

Tab. 4.2 Eigenschaften von AEL, PEMEL und HTEL [129, 323]

	AEL	PEMEL	HTEL
Produktionsrate [Nm ³ /h] (pro Modul)	Bis 1000	Bis 460	Bis 5,7
Elektrische Leistung [MW] (pro Modul)	Bis 6	Bis 2	Bis 0,018
Spezifischer Energieverbrauch System [kWh/Nm ³]	4,1–7,0	4,3–8	k. A.
Wirkungsgrad System [%]	Bis 85	Bis 80	Bis 85
Stromdichte A/cm ²	0,2–0,4	0,6–2	0,2 bis > 2
Minimale Teillast [% P _N]	20–40 (5 möglich)	0–40	k. A.
Überlastfähigkeit [% P _N]	150	200	k. A.
Betriebstemperatur [°C]	60–95	50–80	700–1000
Aktivierungszeit aus Standby [s]	30	≪ 30	k. A.
Aktivierungszeit aus Stillstand [min]	10	< 10	< 90
Lastgradient [% P _N /s]	< 10 %/s	10–100 %/s	k. A.
Lebensdauer Stack [h]	> 50.000	< 50.000	k. A.
Verfügbarkeit [%]	98	98	k. A.
Standzeit System (inkl. Überholung) [a]	20–30	10–20	k. A.
Marktreife	Seit > 80 a	Seit > 20 a	Labor- und Versuchsstadium

Hochdruckelektrolysetechnologien

Gegenstand aktueller Entwicklungen, ist die Elektrolyse bei erhöhtem Druck. Verdichteter Wasserstoff bei Drücken von 30–100 bar findet Anwendung zur Einspeisung in das Erdgasnetz, bei 200–300 bar für die Speicherung in Flaschenbündeln und bei höheren Drücken bis 1000 bar zur direkten Betankung von Brennstoffzellen-Fahrzeugen.

Die direkte Erzeugung von verdichtetem Wasserstoff mittels Hochdruckelektrolyseure bringt Vorteile hinsichtlich Komplexität von nachgeschalteten Prozessen mit sich. Für die mechanische Verdichtung von Wasserstoff auf 900 bar sind bei einem Eingangsdruck von 5 bar in der Regel bis zu fünf Kompressorstufen erforderlich. Der hierfür nötige Energieaufwand real ausgeführter Kompressoren liegt im Bereich von 2,5 bis 5 kWh/kg. Steht Wasserstoff aus einer Hochdruckelektrolyse bereits mit > 300 bar zur Verfügung, ist für die Verdichtung auf 900 bar nur mehr eine mechanische Kompressorstufe erforderlich.

Der Energiebedarf und damit die zur elektrolytischen Wasserspaltung erforderliche Zellspannung sind für die Hochdruckelektrolyse im Vergleich zur drucklosen Elektrolyse erhöht. Die erforderliche Zellspannung nimmt mit zunehmender Temperatur ab, ihre Druckabhängigkeit zeigt einen exponentiellen Verlauf und nimmt von 1–100 bar deutlich zu. Im Bereich von 100–700 bar fällt die Spannungserhöhung geringer aus.

In Abb. 4.12a sind die drei Möglichkeiten Wasserstoff mittels Elektrolyse unter Hochdruck zu erzeugen dargestellt. Auf der Abszisse ist die Reaktionsrichtung und auf der Ordinate eine logarithmische Druckskala des Wasserstoffdruckniveaus aufgetragen. Ausgehend von Punkt 1 sind die drei möglichen Prozesse zur Produktion von Hochdruckwasserstoff (Punkt 2) schematisch skizziert. Pfad I (blau) symbolisiert die atmosphärische Elektrolyse: Reaktion von Wasser zu Wasserstoff bei Umgebungsdruck (1 bar) mit anschließender Kompression auf den Enddruck. Pfad II (rot) stellt die hydraulische Verdichtung von Wasser auf den geforderten Enddruck dar, mit dem der Elektrolyseur anschließend versorgt wird. Pfad III (grün) stellt die elektrochemische Verdichtung dar, Wasserstoff wird ausschließlich durch die elektrolytische Wasserspaltung (chemische Verdichtung) komprimiert.

Werden die irreversiblen Verluste der Elektrolyse und der Verdichtung berücksichtigt, ergeben sich die Verläufe des spezifischen Arbeitsaufwands, wie in Abb. 4.12b dargestellt. Hier ist die elektrochemische Verdichtung bis 45 bar am effizientesten, bei höheren Drücken ist die mechanische Verdichtung energetisch günstiger. Des Weiteren ist zu erkennen, dass ab 85 bar aufgrund der Faradayschen Verluste, die hydraulische Verdichtung des Wassers der chemischen Verdichtung vorzuziehen ist.

Die Kombination aus chemischer Verdichtung mittels Hochdruckelektrolyse bis 45 bar und nachgeschalteter mechanischer Verdichtung auf den geforderten Enddruck stellt bei Betrachtung des spezifischen Energieaufwandes den Optimalprozess dar. Die durch den Druck einhergehende Belastung auf die Elektrolysezellen wird dabei minimiert, zugleich wird die Anzahl der Verdichterstufen reduziert.

Unabhängig davon weisen Hochdruckelektrolysesysteme mit direkter chemischer Verdichtung auf > 100 bar bei gesamtheitlicher Betrachtung jedoch wesentliche Vorteile gegenüber Druckelektrolyseure mit Ausgangsdrücken im Bereich von 45 bar mit anschließender mechanischer Verdichtung auf. Insbesondere sind Vorteile hinsichtlich Gesamt-

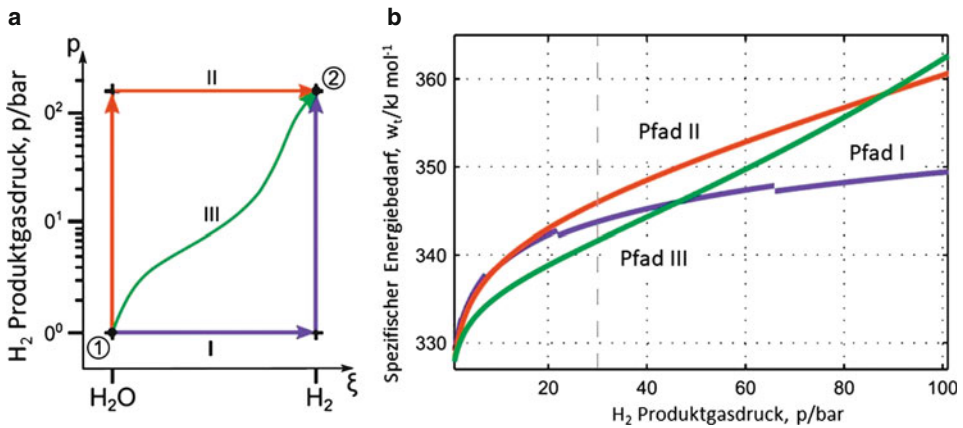


Abb. 4.12 Möglichkeiten der Erzeugung von verdichteten Wasserstoff (a) und Verläufe der spezifischen Arbeit in Abhängigkeit des Drucks (b) [23]

anlagenkomplexität, notwendigem Platzbedarf der Gesamtanlage, Aufwendungen für die Gasreinigung und erforderlicher Wartungsarbeiten an mechanischen Verdichtern und Gasreinigungsanlagen nachgewiesen.

Wasserstoff-Produktgas aus dem Elektrolyse-Stack ist mit Wasserdampf gesättigt und enthält bei hohem Druck einen verhältnismäßig geringeren Anteil an Wasser, als bei atmosphärischem Druck. Die Trocknung des feuchten Produktgaswasserstoffes kann in mehreren Stufen erfolgen. Die erste Trocknung des Produktgases kann über Abkühlung (Kältetrocknung) erfolgen. Bei üblichen geforderten Wasserstoff-Reinheiten, ist der Wasserdampfgehalt durch eine nachgeschaltete Feintrocknung mittels Molekularsieb weiter zu senken. Für die Aufreinigung des feuchten Produktgases auf einen Taupunkt von -70 °C , muss bei atmosphärischer Elektrolyse eine Wassermenge von $4\text{ l}/100\text{ Nm}^3$ Wasserstoff, bei 350 bar-Hochdruckelektrolyse eine Wassermenge von $0,1\text{ l}/\text{Nm}^3$ abgeschieden werden.

Ein weiterer Vorteil der Hochdruckelektrolyse ist die damit verbundene höhere Energiedichte des Wasserstoffs. Der Platzbedarf für periphere Komponenten, wie Rohrleitungen und insbesondere Behälter für die Wasserstoffspeicherung ist erheblich verringert. Zusätzlich kann der Platzbedarf durch den Entfall von Verdichteranlagen verringert werden.

4.2.3 Power-to-Gas

Unter dem Begriff Power-to-Gas versteht man die Nutzung von (überschüssiger) elektrischer Energie zur Spaltung von Wasser in einem Elektrolyseur. Auch die Synthese des erzeugten Wasserstoffs mit Kohlendioxid zu Methan fällt unter den Begriff Power-to-Gas. Um mit der Power-to-Gas Technologie Methan zu erzeugen, wird eine Kohlendioxidquel-

le für die Synthese benötigt. Durch den zusätzlichen Prozessschritt der Methanisierung ist der Wirkungsgrad für die Produktion von CH_4 geringer. Dennoch ergeben sich in der weiteren Verwertung Vorteile für Methan, die den Wirkungsgradverlust rechtfertigen können. Ein klarer Vorteil gegenüber Wasserstoff ist beispielsweise, dass das synthetisch erzeugte Methan dem Erdgas sehr ähnlich ist und daher einfach in die vorhandene Gasnetzinfrastruktur integriert werden kann. Neben Methan kann der Wasserstoff auch zu anderen Kohlenwasserstoffen, wie Methanol, Ethanol, Dimethylether oder Ameisensäure synthetisiert werden. Diese flüssigen Energieträger sind wertvolle Grundstoffe in der chemischen Industrie und könnten auch als Treibstoffersatz für Mobilitätszwecke eingesetzt werden. Die Produktion von flüssigen Kohlenwasserstoffen wird auch unter dem Begriff Power-to-Liquid zusammengefasst [328]. Die Elektrolyse stellt in einem Power to Gas System die Koppelung zwischen elektrischer und chemischer Energie dar.

Im österreichischen Pilotprojekt „wind2hydrogen“ (w2h) wurde eine modulare Hochdruck-PEM-Elektrolyseanlage mit chemischer Verdichtung umgesetzt. Das Forschungsprojekt hat zum Ziel, die Voraussetzungen für die Produktion von erneuerbarem Wasserstoff zur Speicherung und zum Transport von fluktuierend anfallendem, erneuerbarem Strom in Österreich zu schaffen. Dazu wurde eine Pilotanlage in der Größenordnung von 100 kW am Standort der OMV Gasstation Auersthal in Niederösterreich realisiert. Die Anlage (siehe Abb. 4.13 und 4.14) wurde in Containerbauweise errichtet und verfügt über eine Warte mit der zentralen Steuerung, dem Hochdruck-Elektrolysecontainer und einen Gaskonditioniercontainer zur Einspeisung des Wasserstoffs in das Erdgas-Hochdrucknetz.

Das Pilotprojekt bringt neue Erfahrungen für die Einspeisung von Wasserstoff in das Erdgasnetz bis hin zur Verwendung von Wasserstoff in der Mobilität. Unterschiedliche Geschäftsfälle können stromseitig und aus Sicht des Erdgasnetzbetreibers analysiert werden. Mit der Neuentwicklung eines asymmetrischen PEM Hochdruck-Elektrolyseurs

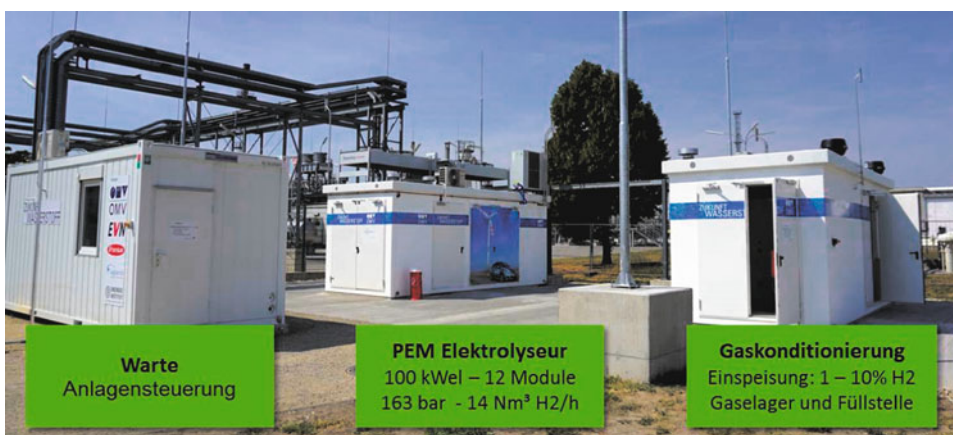


Abb. 4.13 wind2hydrogen – Hochdruck-PEM-Elektrolyseanlage



Abb. 4.14 100 kW Elektrolysecontainer mit 12 modularen PEM Elektrolysemodulen

(Proton-Exchange-Membran) wurde auch technologisch ein Innovationssprung ermöglicht: die aufwendige, nachgeschaltete Verdichtung von Wasserstoff wird nun bereits im Prozess bis 163 bar durchgeführt. Durch die modulare Bauweise des Elektrolyseurs ist trotz Hochdruckausführung ein Teillastbetrieb von bis zu 3 % der Nennlast möglich. Das Projekt wurde 2017 mit dem Energy Globe Award Styria ausgezeichnet. Eine nähere Ausführung der Anlage und des Elektrolysesystems ist der Literatur zu entnehmen [304, 305, 306, 307].

Zusätzlich zur w2h Anlage befinden sich aktuell zwei Elektrolysegroßanlagen in Österreich in Entwicklung, die seitens der EU über FCH JU gefördert werden. Im Projekt H2Future wird eine 6 MW PEM Elektrolyseanlage am Standort der VOEST in Linz aufgebaut, um grünen Wasserstoff für die Stahlindustrie zu erzeugen. Das Projekt Demo4Grid soll mit einem 6 MW alkalischen Druckelektrolyseur die Möglichkeiten von Regeldienstleistungen zur elektrischen Netzstabilisierung darstellen. Zudem wird der Wasserstoff in einer Vielzahl von Verwertungsmöglichkeiten umgesetzt. Beide Projekte bilden den nächsten Schritt des Ausbaus der Wasserstoffwirtschaft in Österreich.

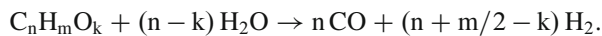
4.3 Reformierung

Unter Reformierung versteht man die Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen durch chemische Prozesse [12, 309, 341]. Bei der **Dampfreformierung** werden leichte Kohlenwasserstoffe wie Methan mit Wasserdampf in einem endothermen Prozess in

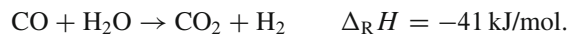
Synthesegas (CO und H₂) umgewandelt. Bei der **partiellen Oxidation** werden schwere Kohlenwasserstoffe (z. B. Rückstandsöle aus der Erdölverarbeitung, schweres Heizöl) mit Sauerstoff exotherm zu Synthesegas umgesetzt. Bei der **autothermen Reformierung** werden die beiden Prozesse so kombiniert, dass im Idealfall die exotherm ablaufende partielle Oxidationsreaktion den Energiebedarf der endotherm ablaufenden Dampfreformierungsreaktion deckt. Das Kohlenmonoxid im Synthesegas wird in der Wassergasreaktion mit Wasserdampf katalytisch weiter zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt. In letzter Zeit wird auch die Reformierung von **Biogas** erforscht, das hohe CO₂ Anteile von über 50 % aufweist und damit eine geringere Wasserstoffausbeute liefert.

4.3.1 Dampfreformierung

Unter Dampfreformierung versteht man die endotherme katalytische Umsetzung von leichten Kohlenwasserstoffen wie Erdgas, Flüssiggas und Naphta (Rohbenzin) mit Wasserdampf. Diese Prozesse laufen großtechnisch üblicherweise mit Dampfüberschuss bei Temperaturen von 700 bis 900 °C und Drücken von 20 bis 40 bar, maximal 80 bar ab. Um die Reaktion zu beschleunigen, werden Katalysatoren aus Nickel oder Edelmetall eingesetzt. Die Nettoreaktionsgleichung lautet allgemein:



Das entstehende Gemisch aus CO und H₂ wird **Synthesegas** oder Wassergas genannt. Es findet in der chemischen Industrie weite Verwendung, etwa in der Ammoniaksynthese, der Methanolproduktion oder in der Fischer-Tropsch-Synthese. Wird das Synthesegas zur Wasserstoffherzeugung genutzt, lässt man das Kohlenmonoxid in der leicht exothermen **Wassergasreaktion** (auch Shiftreaktion genannt) mit Wasserdampf katalytisch weiter zu Kohlendioxid und Wasserstoff reagieren:



Die bei dieser Reaktion freigesetzte Energie kann aufgrund des niedrigeren Temperaturniveaus allerdings nicht direkt für die Reformierung genutzt werden. Es werden zwei Shiftreaktionen unterschieden. Die Hochtemperatur-Shiftreaktion erfolgt bei Temperaturen von 300 bis 500 °C mit Fe/Cr- oder Co/Mo-Katalysatoren, die Niedertemperatur-Shiftreaktion bei 190 bis 280 °C mit Messing- oder CuO/ZnO-Katalysatoren.

Das Kohlendioxid wird anschließend durch Druckwechseladsorption oder Membranabtrennung aus dem Gasgemisch entfernt, das dabei auch noch von weiteren unerwünschten Bestandteilen gereinigt wird.

Die wichtigsten Komponenten einer Anlage zu der am Häufigsten eingesetzten Dampfreformierung von Methan zeigt Abb. 4.15. Zum Schutz des Nickelkatalysators wird das Erdgas zunächst entschwefelt und dann mit Wasserdampf versetzt und auf ca. 500 °C

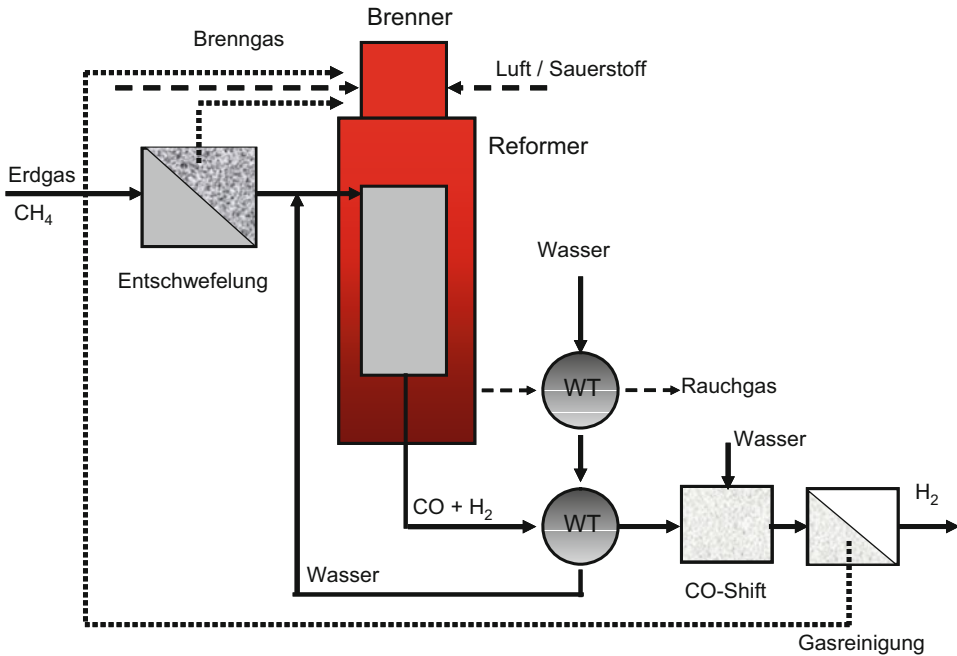
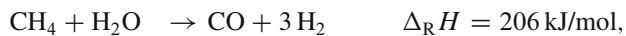
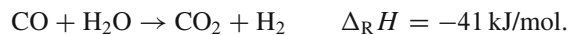


Abb. 4.15 Schema zur Dampfpreformierung von Erdgas

erhitzt. In den von außen befeuerten Katalysator-Rohrbündeln im Reformerofen laufen folgende Reaktionen ab:



Aus dem Reformer tritt das Gas mit etwa 850 °C aus. Nach einer Abkühlung wird das CO bei ca. 400 °C in der Shiftreaktion abgebaut:



Die Reinigung erfolgt in einer Druckwechseladsorption. Das Restgas mit ca. 60 % brennbaren Anteilen (H_2 , CH_4 , CO) wird zusammen mit dem Brenngas zur Befeuerung des Reformers verwendet.

Große Dampfpreformierungsanlagen weisen Produktionskapazitäten von bis zu 100.000 Nm^3/h Wasserstoff auf, kleinere Anlagen erzeugen etwa 150 Nm^3/h . Die Wirkungsgrade liegen zwischen 75 und 80 %, für 1 Nm^3 hochreinen Wasserstoff werden ca. 0,45 Nm^3 Methan benötigt. Im Vergleich zu anderen Reformierungsverfahren erzielt diese großtechnische Methode die höchste Wasserstoffausbeute. Eine ausgeführte Anlage

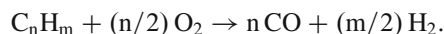


Abb. 4.16 Anlage zur Dampfpreformierung von Erdgas in Leuna (D). (Quelle: Linde [233])

zur Erzeugung von $35.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Wasserstoff mit einer Reinheit von 99,99 Vol% zeigt Abb. 4.16.

4.3.2 Partielle Oxidation

Unter partieller Oxidation (POX) versteht man die exotherme Umwandlung schwerer Kohlenwasserstoffe (z. B. Altöle, schweres Heizöl) mit Sauerstoff. Es gilt folgende Nettoreaktionsgleichung:



Die Reaktion verläuft katalytisch bei Temperaturen von 600 bis 850 °C bei Sauerstoffunterschuss, je nach Prozessführung entstehen Synthesegas sowie Kohlendioxid und Ruß.

Das Synthesegas reagiert in der Wassergasreaktion mit Wasserdampf weiter zu Kohlendioxid und Wasserstoff. Das Kohlendioxid wird ausgewaschen, das Produktgas in einer Druckwechseladsorption oder Membranabtrennung gereinigt.

Das Verfahren erreicht Wirkungsgrade von etwa 70 % und wird großtechnisch mit Kapazitäten von bis zu $100.000 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{h}$ eingesetzt, wenn Erdgas nicht direkt verfügbar ist.

In Ländern mit großen Kohlevorkommen (Südafrika, China) kann auch Kohle als Ausgangsstoff für die partielle Oxidation genutzt werden. Die Kohle wird zermahlen und anschließend durch Beimengung von Wasser zu einer wenig viskosen Suspension mit einem Feststoffgehalt von bis zu 70 % vermischt.

4.3.3 Autotherme Reformierung

Diese Kombination von Dampfreformierung und partieller Oxidation ermöglicht den Einsatz beliebiger Kohlenwasserstoffe, etwa von Erdgas, Benzin oder Diesel. Die beiden Prozesse werden so miteinander verknüpft, dass die Vorteile von Dampfreformierung (höhere Wasserstoffausbeute) und partieller Oxidation (Abgabe von Wärmeenergie) bestmöglich kombiniert werden. Dabei werden die Wasserdampf- und Luftzufuhr so bemessen, dass die exotherm ablaufende partielle Oxidationsreaktion den Energiebedarf der endotherm ablaufenden Dampfreformierreaktion möglichst deckt. Die Katalysatoren für die Prozesse werden vor hohe Anforderungen gestellt, sie müssen die Dampfreformierung, die partielle Oxidation wie auch die Wassergasreaktion begünstigen.

Die insgesamt leicht endotherme Reformierung von Methan erfolgt bei ca. 850 °C nach folgender Nettoreaktionsgleichung:



Die Arbeitstemperatur des autothermen Reformers liegt über der anderer Reformer. Dabei entstehen wesentlich mehr Stickoxide, die eine aufwändige Nachreinigung der Rauchgase notwendig machen.

4.4 Vergasung

Die Vergasung von Rohstoffen ist eine traditionelle Methode zur Herstellung eines Brenngases, die seit dem 17. Jahrhundert angewendet wird. Im Ersten und Zweiten Weltkrieg wurden Holzvergaser in Deutschland verbreitet eingesetzt, auch während der Zeit der Ölkrise um 1973 wurde die Vergasung verstärkt untersucht. Sie konnte sich bisher nicht kommerziell durchsetzen, weil die Reinheit des Produktgases unzureichend ist und der Aufwand für die erforderliche Reinigung hoch ist.

Unter der thermo-chemischen Vergasung eines Brennstoffs versteht man die Umsetzung eines Kohlenstoffträgers mit einem sauerstoffhaltigen Vergasungsmittel (Dampf, Luft oder Sauerstoff) bei hohen Temperaturen. Im Folgenden werden die Grundzüge der Vergasung dargestellt, für eine ausführliche Darstellung sei auf die Literatur verwiesen [109, 309].

Je nach Verfahren entstehen Gase mit Wasserstoffgehalten bis 50 Vol%, flüssige Stoffe (Öle) und Feststoffe (Asche, Teer, Ruß). Industriell genutzt wird die Vergasung von Kohle, im Versuchsstadium befinden sich Verfahren zur Vergasung von biogenen Rückständen, Nebenprodukten und Abfällen [105]. Die Wirkungsgrade zur Wasserstoffproduktion erreichen Werte um 50 %.

Es gibt eine Reihe unterschiedlicher Verfahren, die verschiedene fossile oder biogene Ausgangsstoffe von Kohle bis Biomasse verarbeiten können. Das Vergasen von festen Brennstoffen wird bei Temperaturen von 800 bis 2000 °C bei einem Druck von maximal

40 bar durchgeführt. Die Ausgangsstoffe unterscheiden sich ganz wesentlich in ihrer chemischen Zusammensetzung, in ihrem Wassergehalt und Aschegehalt (in Masseprozent):

Anthrazit:	$\text{CH}_{0,45}\text{O}_{0,03}$	H_2O : 1 %	Asche: 3 %
Braunkohle:	$\text{CH}_{0,8}\text{O}_{0,25}$	H_2O : 15–65 %	Asche: 1–60 %
Biomasse:	$\text{CH}_{1,45}\text{O}_{0,65}$	H_2O : 15–95 %	Asche: 0,3–70 %

Der Vergasungsprozess verläuft sehr komplex und lässt sich prinzipiell in vier Teilprozesse aufteilen:

- Trocknung
- Thermolyse oder Pyrolyse (Luftverhältnis $\lambda = 0$)
- Oxidation
- Vergasung (Reduktion, $0 \leq \lambda \leq 1$)

Die Aufteilung der Teilschritte im Vergaser ist durch den Brennstoff und das Vergasungsmittel, durch die Vergaserbauart, durch die sich einstellende Temperatur sowie durch das Sauerstoffangebot bestimmt.

Trocknung

Das enthaltene Wasser wird durch eine Trocknung bei ca. 200 °C entfernt. Chemische Umwandlungen des Rohstoffs finden dabei nicht statt. Der besonders hohe Feuchtigkeitsgehalt von Biomasse kann durch anaerobe Methangärung zur Erzeugung von Biogas verwendet werden. Dieses Gas enthält 60 bis 70 % Methan und kann in Verbrennungsmotoren oder Brennstoffzellen wie der MCFC (Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle) direkt umgesetzt oder durch Reformierung in Wasserstoff umgewandelt werden.

Thermolyse oder Pyrolyse

Der Ablauf der Pyrolysereaktion wird durch die Temperatur, die Aufheizgeschwindigkeit sowie die Größe der Brennstoffpartikel bestimmt. Der Rohstoff wird zwischen 200 und 500 °C thermisch unter Luftabschluss in Kohlenstoff- und Wasserstoffverbindungen zerlegt. Die niedersiedenden Bestandteile des Rohstoffs werden verflüchtigt. Ab ca. 280 °C kommt es mit steigender Temperatur bis ca. 400 °C zunehmend zur Bildung der unerwünschten langkettigen Kohlenwasserstoffe Öl, Teer und Koks.

Oxidation

In der Oxidationszone wird der zerlegte Rohstoff durch das Oxidationsmittel in einer exothermen Reaktion bei 500 bis 2000 °C teilweise verbrannt. Die entstehende Reaktionswärme deckt den Bedarf an Energie für die endothermen Teilprozesse der Vergasung. Die wichtigsten Reaktionen in dieser Zone sind:

$C + 1/2 O_2$	\rightarrow	CO	$\Delta_R H = -123,1 \text{ kJ/mol}$	Selektive Oxidation von Kohlenstoff
$C + O_2$	\rightarrow	CO ₂	$\Delta_R H = -392,5 \text{ kJ/mol}$	Oxidation von Kohlenstoff
$H_2 + 1/2 O_2$	\rightarrow	H ₂ O	$\Delta_R H = -241,8 \text{ kJ/mol}$	Selektive Oxidation von Wasserstoff

Vergasung (Reduktion)

In dieser Zone reagieren die in der Oxidationszone gebildeten Produkte (CO, CO₂, H₂O) mit Kohlenstoff bei 500 bis 1000 °C. Die ablaufenden Reaktionen sind die Boudouard-Reaktion und die heterogene Wassergasreaktion. Das Gleichgewicht dieser Reaktionen geht mit steigender Temperatur und fallendem Druck in Richtung CO und anschließend weiter zu CO und H₂.

$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$	$\Delta_R H = 159,9 \text{ kJ/mol}$	Boudouard-Reaktion
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	$\Delta_R H = 118,5 \text{ kJ/mol}$	Heterogene Wassergasreaktion

Gleichzeitig findet die homogene Wassergasreaktion statt. Das Gleichgewicht der Reaktion verschiebt sich mit hoher Temperatur zugunsten von CO und Wasser. Auch wird Methan gebildet, wobei mit steigender Temperatur die Bildung abnimmt.

$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	$\Delta_R H = -41 \text{ kJ/mol}$	Homogene Wassergasreaktion
$C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$	$\Delta_R H = -87,5 \text{ kJ/mol}$	Boudouard-Reaktion

Am Ende findet noch eine Oxidation von Wasserstoff und Kohlenmonoxid statt. Diese ist unerwünscht und führt zu einer Verminderung des Heizwerts des erzeugten Gases.

$CO + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO_2$	$\Delta_R H = -283,0 \text{ kJ/mol}$	Selektive Oxidation von Kohlenmonoxid
$H_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons H_2O$	$\Delta_R H = -285,9 \text{ kJ/mol}$	Selektive Oxidation von Wasserstoff

Vergaserbauarten

Die Reaktionen laufen in einem Vergaser genannten Reaktor ab, der in unterschiedlichen Ausführungen betrieben wird. Je nach der Bewegung von Rohstoff und Oxidationsmittel unterscheidet man zwischen Festbett- und Fließbettvergaser. Die Festbettvergaser sind relativ einfach aufgebaut und werden für kleinere Anlagen eingesetzt, sie werden in Gegen- und Gleichstromvergaser unterteilt. Die Fließbettvergaser mit stationärer oder zirkulierender Wirbelschicht erreichen höhere Wirkungsgrade und werden wegen des teureren Aufbaus für größere Anlagen gebaut. Außerdem gibt es noch eine Reihe weiterer Vergasertypen wie Flugstromvergaser, Drehtrommelvergaser und zweistufige Vergaser.

4.5 Reinigung

Vor allem das aus thermo-chemischen und bio-chemischen Verfahren gewonnene Produktgas enthält eine Reihe von Komponenten, aus denen Wasserstoff abgetrennt und gereinigt werden muss. Je nach dem gewünschten Reinheitsgrad werden unterschiedliche Reinigungsverfahren angewendet. Zunächst werden die Ausgangsstoffe gereinigt, wobei insbesondere unerwünschte Bestandteile wie Metalle und Schwefel entfernt werden. Aus dem Produktgas lässt man CO in der Regel über die Wassergas-Shiftreaktion zu CO₂ und H₂ weiterreagieren. Nach der Auskondensation von Wasser folgt meist eine Druckwechseladsorption. Für die Feinreinigung des Produktgases kommen für kleinere Anlagen vor allem chemische katalytische Reinigungsverfahren zur Anwendung, in zentralen Großanlagen werden auch physikalische Reinigungsverfahren angewendet [12, 341].

Die Reinheit technischer Gase wird durch ein Zahlenpaar der Form x.y angegeben. Dabei gibt die erste Zahl x die Anzahl der 9er der Reinheit in Volumenprozent an. Die zweite Zahl bildet die Kommastelle nach dem letzten 9er. Ein Gas der Reinheitsklasse 3.5 ist also zu 99,95 Vol% rein, ein Gas der Klasse 5.0 enthält 99,9990 Vol%. Dieses Gas enthält also maximal 0,001 Vol% Verunreinigungen, das sind 0,01 Promille oder 10 ppm.

4.5.1 Reinigung der Ausgangsstoffe

In der Reinigung der Ausgangsstoffe (Biomasse, Kohle, Öl, Erdgas) werden durch Entstaubung, Entschwefelung und Gaswäsche vor allem Chlor, Schwermetalle und Schwefel entfernt.

Entstaubung

Die physikalische Entstaubung von Gasen erfolgt in mehreren Trennverfahren in Serie: Ein Zyklonabscheider entfernt als erster die groben Teilchen ($\geq 5 \mu\text{m}$), ein Elektrofilter kleinere Partikel (Reststaubgehalt: 75 mg/Nm^3), es folgen Schütteltrichter (10 mg/Nm^3) und Kerzenfilter ($< 5 \text{ mg/Nm}^3$).

Entschwefelung

Da Katalysatoren durch Schwefel und Schwefelverbindungen wie H₂S deaktiviert werden, müssen bei den meisten Prozessen die Ausgangsstoffe entschwefelt werden.

Bei der Erdgasreinigung werden verschiedene Verfahren eingesetzt, wie die adsorptive Entschwefelung mittels Aktivkohlebett oder aktiviertem Aluminiumoxid, die Hydrierung und der Claus-Prozess. Bei hohen Schwefelgehalten werden das MEA-Verfahren (chemische Absorption durch Monoethanolamin), das MDEA-Verfahren (chemische Absorption durch Methyl-Diethanolamin) und das Purisol-Verfahren (physikalisches Waschverfahren zum Absorbieren von H₂S) eingesetzt.

Katalytische Verfahren für kleinere Anlagen und bei niedrigen Konzentrationen befinden sich in der Entwicklung, wie etwa der Einsatz von Zinkoxid-Patronen. Bei niedri-

gen Konzentrationen an Schwefelverbindungen erfolgt hierbei die Entschwefelung mittels chemischer Bindung an ZnO ($\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$). Die ZnO-Patronen müssen regelmäßig ausgetauscht werden.

Gaswäsche

Das Verfahren ist besonders für Methan aus Bio-, Klär- oder Deponiegas geeignet und beruht auf der chemischen Absorption der Verunreinigung in einer Waschflüssigkeit. Aufgrund seiner relativ unselektiven Lösungseigenschaften ist dazu kaltes Wasser gut geeignet. Erfolgt die Reaktion bei erhöhtem Druck (ca. 8 bis 15 bar), spricht man von Druckwäsche.

Neben Kohlendioxid CO_2 können mit diesem Verfahren auch Stickstoffverbindungen wie Ammoniak NH_3 oder Cyanwasserstoff HCN (Blausäure) und Schwefelwasserstoff H_2S , aber auch Staubpartikel und Mikroorganismen (z. B. Pilzsporen oder Bakterien aus der Biogaserzeugung) entfernt werden. Durch eine Umkehrreaktion können die Verunreinigung aus dem dazu meist erhitzten Wasser wieder entfernt und die Waschflüssigkeit so regeneriert werden. In einer derartigen Gasreinigungsanlage kann etwa die Aufbereitung von Biogas auf Erdgasqualität entsprechend der ÖVGW Richtlinie G31 erfolgen [271].

4.5.2 Reinigung des Endprodukts

In dieser nachgeschalteten Reinigung werden vor allem Kohlenmonoxid sowie Wasser, Sauerstoff und Ammoniak aus dem Produktgas entfernt. Es kommen chemische und physikalische Verfahren zum Einsatz. Zu den chemischen Umwandlungsverfahren mit Katalysatoren zählen die CO-Konvertierung sowie die selektive CO-Methanisierung und CO-Oxidation, die physikalischen Verfahren gliedern sich in Adsorption- und Membranverfahren.

Chemische Umwandlungsverfahren

Nach der Absenkung des CO-Gehalts auf ca. 1 % in der Wassergas-Shiftreaktion wird das Kohlenmonoxid in den chemischen Umwandlungsverfahren mittels Wasser, Wasserstoff oder Sauerstoff durch folgende Reaktionen aus dem Produktgas entfernt:

CO-Konvertierung:	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	\rightarrow	$\text{CO}_2 + \text{H}_2$
CO-Methanisierung:	$\text{CO} + 3 \text{H}_2$	\rightarrow	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
CO-Oxidation:	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2$	\rightarrow	CO_2

Bei der CO-Oxidation muss auf eine genau geregelte Sauerstoff- oder Luftzufuhr geachtet werden, da sonst wieder eine Verunreinigung des Wasserstoffs eintritt bzw. Wasserstoff zu Wasser reagiert. Die Wirkungsgrade dieser Verfahren werden durch die Reaktionsparameter (Gaskonzentration, Strömungsgeschwindigkeit, Druck, Temperatur und Katalysatormaterial) bestimmt. Die einzelnen Methoden können miteinander kombiniert

werden und erreichen so Reinheitsgrade bis zu wenigen ppm CO. Wichtig bei der CO-Konvertierung ist eine nachgeschaltete CO₂-Wäsche.

Physikalische Trennung

Die **Druckwechseladsorption** (DWA) ist ein bewährtes Industrieverfahren zur Wasserstoffreinigung nach Reformierungsprozessen und zur Gewinnung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Abgasen etwa von Raffinerieprozessen oder Koksöfen. Das zu reinigende Gas wird unter hohem Druck durch einen Aktivkohlefilter (Kohlenstoffmolekularsieb) geleitet. Dabei bleiben Kohlendioxid, leichte und schwere Kohlenwasserstoffe sowie andere Verunreinigungen an der Aktivkohle haften. Da der Filter regeneriert werden muss, kann nur ein diskontinuierlicher Betrieb erfolgen. Bei vollem Filter wird das Gas auf eine andere Einheit umgeleitet, im Filter wird der Druck abgesenkt und der Filter gespült. Mit Hilfe dieses Verfahrens können hohe Reinheiten bis zu 99,999 Vol% Wasserstoffanteil erreicht werden (Reinheit 5.0). Anstelle der Aktivkohle werden auch spezielle Polymere eingesetzt, die Kohlendioxid selektiv aufnehmen.

Die selten eingesetzte **Temperaturwechseladsorption** (TWA) arbeitet bei erhöhten Temperaturen und ermöglicht auch eine Entfernung von Wasser, Quecksilber, Ammoniak, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid. Meist liegt eine hohe Bindungsenergie des Adsorptivs vor. Durch den hohen Energieaufwand ist das Verfahren teuer und wird deshalb nur bei besonderen Reinheitsanforderungen gewählt.

Zur Erzeugung von Reinstwasserstoff (> 99,999 %) wird in **Membranverfahren** Wasserstoffgas bei 5- bis 10-fachem Überdruck durch Membranen aus Palladium sowie Silber/Palladium gedrückt. Die Membran lässt nur Wasserstoff durchdiffundieren, Kohlenmonoxid und andere Verunreinigungen werden abgeschieden. Da Edelmetalle teuer sind, werden immer dünnere Membranen entwickelt. Dies begünstigt den Durchsatz und reduziert zugleich den Einsatz des kostbaren Materials.

Die Abtrennung von Kohlenmonoxid aus Wasserstoff kann auch durch Keramikmembranen erfolgen, Membranen aus kostengünstigem Polysulfon befinden sich im Erprobungsstadium.

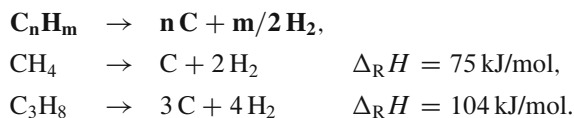
Metallhydride

Neben der Möglichkeit zur Speicherung von Wasserstoff werden Metallhydride auch zur Reinigung eingesetzt, weil Verunreinigungen im Trägermaterial zurückbleiben. Die Methode ist teuer, liefert aber höchstreine Gase, wie sie etwa im Bereich der Halbleiterindustrie benötigt werden.

4.6 Direkte Spaltung von Kohlenwasserstoffen

Ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff aus fossilen Energieträgern ohne Bildung von Kohlendioxid stellt die direkte thermische oder katalytische Spaltung (Cracken) der Kohlenwasserstoffe dar, die bei hohen Temperaturen über 800 °C unter Luftabschluss ab-

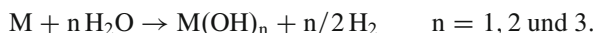
läuft. Die Nettoreaktionsgleichung lautet allgemein sowie für Methan und Propan:



Prinzipiell kann mit diesem endothermen Prozess aus allen Kohlenwasserstoffen Wasserstoff und Kohlenstoff ohne Kohlendioxid als Nebenprodukt hergestellt werden, allerdings ist der Energieeinsatz hoch und die Wasserstoffausbeute relativ gering.

4.7 Chemische Spaltung von Wasser

Zur chemischen Spaltung von Wasser können alle Stoffe dienen, die eine höhere Affinität zu Sauerstoff als der Wasserstoff haben. Das sind jene Elemente, die ein negativeres Normalpotential als Wasserstoff aufweisen. Dazu gehören u. a. die Elemente der 1. bis 3. Hauptgruppe, wobei die Reaktionsfähigkeit von den Alkalimetallen (1. Hauptgruppe) über die Erdalkalimetalle (2. Hauptgruppe) zu den Erdmetallen (3. Hauptgruppe) abnimmt und innerhalb der Gruppen von unten nach oben, weil die gebildeten Metallhydroxide zunehmend unlöslicher werden und die Reaktion durch eine Schutzschicht um das Metall behindern. Während die Alkalimetalle Wasser bei Normalbedingungen mit so großer Heftigkeit spalten, dass die entstehende Wärme die Metalle schmilzt und den gebildeten Wasserstoff entzündet, reagieren andere Metalle erst bei erhöhter Temperatur. Je nach Reaktionsbedingungen werden Hydroxide und Oxide gebildet [164]. Im Falle der Hydroxidbildung gilt:



Eine Übersicht über Reaktionen zur chemischen Spaltung von Wasser gibt Tab. 4.3. Angegeben sind das Ausgangsmetall, dessen molare Masse und Dichte, die Reaktionsgleichung und die Standardreaktionsenthalpie [259]. Da die Reaktionen meist exotherm ablaufen, kann die Energiefreisetzung durch einen auf das Metall bezogenen volumetrischen und gravimetrischen Heizwert ausgedrückt werden.

Diese Reaktionen können prinzipiell zur **Wasserstoffproduktion** genutzt werden. Allerdings kommen die Metalle in der Natur nicht rein vor und müssen erst gewonnen werden, etwa durch Schmelzflusselektrolyse. Die Kosten dafür sind in der Regel zu hoch, um eine wirtschaftliche Wasserstoffproduktion zu erlauben.

Eisen-Dampf-Prozess

Historisch von Interesse ist der **Eisen-Dampf-Prozess**, mit dem früher Wasserstoff produziert wurde, indem Wasserdampf über rotglühende Eisenspäne geleitet wurde. Bei Temperaturen ab ca. 500 °C bilden sich Eisenoxide und Wasserstoff. In jüngster Zeit finden

Tab. 4.3 Reaktionen von Metallen und Wasser

Metall	Molare Masse	Dichte	Reaktionsgleichung		$\Delta_R H_m^0$	$H_{u, \text{gr}}$	$H_{u, \text{vol}}$
	[kg/kmol]	[kg/dm ³]			[kJ/mol]	[MJ/kg]	[MJ/dm ³]
Li	6,94	0,53	Li + H ₂ O	→ LiOH + 1/2 H ₂	−202	29,1	15,4
Na	22,99	0,97	Na + H ₂ O	→ NaOH + 1/2 H ₂	−141	6,1	5,9
K	39,10	0,86	K + H ₂ O	→ KOH + 1/2 H ₂	−140	3,6	3,1
Be	9,01	1,85	Be + 2 H ₂ O	→ Be(OH) ₂ + H ₂	−336	37,3	70,0
Mg	24,31	1,74	Mg + 2 H ₂ O	→ Mg(OH) ₂ + H ₂	−355	14,6	25,4
Ca	40,08	1,55	Ca + 2 H ₂ O	→ Ca(OH) ₂ + H ₂	−416	10,4	16,1
Si	28,09	2,33	Si + 2 H ₂ O	→ SiO ₂ + 2 H ₂	−341	12,1	28,3

Eisenoxide zur emissionsfreien Herstellung von Wasserstoff wieder Interesse in der Forschung. In der **solargestützten** thermochemischen Wasserspaltung werden meist zweistufige Prozesse herangezogen, bei denen Wasserstoff aus der Reaktion von Eisenoxiden mit Wasser gewonnen wird. Das dabei oxidierte Metalloxid wird in einem endothermen Hochtemperaturschritt wieder reduziert. Die erforderlichen Temperaturen zwischen 800 und 2000 °C werden durch die Fokussierung von Sonnenstrahlen über Spiegel in einem Reaktor erzeugt [1, 288].

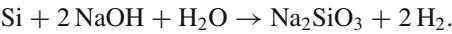
Ist das Normalpotential des Reaktionspartners positiver als das von Wasserstoff, wie bei Kohlenstoff und den meisten anderen Nichtmetallen, ist zur Wasserspaltung Energiezufuhr erforderlich. Von technischer Bedeutung ist dabei die Spaltung von Wasser durch Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffe.



Bei dieser „chemischen Kohlenwasserstoffspaltung“ handelt es sich um eine thermische Kohlenwasserstoffspaltung mit einer Oxidation des Kohlenstoffs, wobei der Sauerstoff dafür dem Wasser entzogen wird.

Silizium

Aus Silizium kann unter basischen Bedingungen, z. B. in Gegenwart von Natronlauge, Wasserstoff gewonnen werden. Dabei wird Silizium mit Wasser direkt zu Silikaten und Wasserstoff umgesetzt:

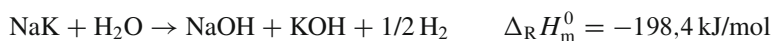


Silizium kann auch in exothermen Reaktionen mit Sauerstoff und Stickstoff reagieren und der Energiegewinnung dienen. Die Prozesse laufen mit Kupferoxid bei Temperaturen um 600 °C ab und könnten in Solarreaktoren realisiert werden. Da Silizium aus Sand gewonnen wird, der in ausreichendem Maße zur Verfügung steht, ist Silizium immer wieder als Energieträger im Gespräch, oft auch in Ergänzung zu Wasserstoff.

Natrium Kalium (NaK)

Die chemische Spaltung von Wasser mit einer Mischung aus Natrium und Kalium wurde am HyCentA als Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff untersucht. Die in der exothermen Reaktion freiwerdende Wärme sowie die Volumenvergrößerung durch die Umwandlung der Metalle und Wasser in Wasserstoff und Hydroxide könnten in einer Kolbenmaschine in mechanische Arbeit umgewandelt werden. Das Verfahren verspricht durch die Kombination der Wasserstofferzeugung mit Arbeitsgewinnung einen hohen Gesamtnutzen. Die Produkte können wieder zu den Ausgangsmetallen reduziert werden, so dass ein geschlossener Materialkreislauf möglich ist. Die Reaktionen laufen ohne Emissionen ab und sind CO₂-frei.

Die **Reaktion** des eutektischen NaK-Gemischs mit Wasser liefert in einer exothermen Reaktion Wasserstoff, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid [202].



Wegen ihrer hohen Reaktionsfreudigkeit und ihren speziellen chemischen und physikalischen Eigenschaften finden **Alkalimetalle** breite Anwendung in der organischen und anorganischen Chemie sowie im Maschinenbau, dort oft als flüssige Verbindung von **Natrium** und **Kalium** (NaK) [116, 261]. Alkalimetalle werden als Reduktionsmittel und zur Trocknung eingesetzt, z. B. für Kohlenwasserstoffe, sie spielen eine Rolle als Katalysatoren bei Isomerisation, Kondensation und Veresterung sowie in der Synthese von Polymeren. Wegen ihrer hohen elektrischen und thermischen Leitfähigkeit wird flüssiges NaK in Batterien, als Hydraulikflüssigkeit, in Wärmetauschern und zu Kühlzwecken eingesetzt, z. B. in Kraftwerken oder in Motorventilen. Die chemische Reaktion von Alkalimetallen mit Wasser wurde eingehend untersucht und beschrieben. Innerhalb weniger Millisekunden ab der Mischung erfolgt eine explosionsartige Reaktion [203]. Auch über die Nutzung der Reaktion zur Gewinnung von Wasserstoff [175] und Arbeit in einer Verbrennungsmaschine [53, 252] wurde berichtet.

Eine Besonderheit stellt die Mischungsfähigkeit von Natrium (engl. Sodium) und Kalium (engl. Potassium) dar. Bei Kontakt der beiden Elemente findet eine fließende Vermischung statt. Die beiden Metalle mischen sich in weiten Grenzen homogen und bilden bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit mit silbermetallischem Glanz (flüssiges Metall). Das eutektische Gemisch aus 22,2 Gew.% (32,7 Atom%) Natrium und 77,8 Gew.% (67,3 Atom%) Kalium wird als **NaK** bezeichnet und weist einen Schmelzpunkt von $-12,6^\circ\text{C}$.

Wird angenommen, dass die Reaktion sehr rasch im oberen Totpunkt einer Kolbenmaschine abläuft, kann von einer Reaktion bei konstantem Volumen ausgegangen werden. Wasser und NaK werden über entsprechende Einspritzvorrichtungen in flüssiger Form in die Reaktionskammer eingebracht. Die Alkalimetalle und das Wasser reagieren in einer exothermen chemischen Reaktion zu Metallhydroxiden und Wasserstoff. Durch den Übergang von der flüssigen in die gasförmige Phase erzeugt die Reaktion eine deutliche Vergrößerung des spezifischen Volumens. Diese Volumenvergrößerung durch den Phasenübergang sowie die freigegebene Wärme der chemischen Reaktion führen zu ei-

nem Anstieg von Druck und Temperatur im Reaktionsraum. In weiterer Folge kann die Expansion der Reaktionsprodukte zur Arbeitsgewinnung in der Kolbenmaschine genutzt werden. Dabei werden die Produkte entspannt. Nach Öffnen eines Auslassorgans bewegt sich der Kolben wieder in den oberen Totpunkt. Das Arbeitsspiel kann nach dem Zweitaktverfahren wieder beginnen. Das „Abgas“ des Prozesses besteht aus Metallhydroxiden und Wasserstoff. Die Hydroxide werden abgekühlt, ausgefällt und können in weiterer Folge zu Alkalimetallen reduziert werden, so dass ein geschlossener Materialkreislauf entsteht. Durch Variation des Auslasszeitpunktes für den Wasserstoff kann dessen Druck geregelt werden, wobei die Höhe des Drucks auf Kosten der gewonnenen Arbeit gesteigert werden kann. Es lässt sich somit eine „Explosionskraftmaschine“ darstellen, die bei hohem Mitteldruck und hoher Drehzahl im Zweitaktverfahren Arbeit leistet und als „Abgas“ Wasserstoff bei erhöhtem Druck liefert. Die Methode verspricht die emissionsfreie Herstellung von Wasserstoff unter Nutzung von Arbeit mit einem hohen Nutzungsgrad [208].

Leider lagen die gemessenen Druckerhöhungen weit unter den berechneten Werten. Dies deutet darauf hin, dass entgegen allen Erwartungen die chemische Reaktion offensichtlich nicht vollständig in der Gasphase abgelaufen ist und dass nur ein geringer Teil des NaK mit dem Wasser reagiert hat. Diese These wurde nach der Demontage des Reaktors bestätigt, am Ausgang des Injektors sowie im Reaktionsraum hatten sich weiß-silbermetallisch glänzende Rückstände abgelagert. Es wird angenommen, dass die Kontaktzeit der beiden Injektorstrahlen im Reaktionsraum aufgrund des relativ hohen Einspritzdrucks zu kurz war. Leider standen keine Ressourcen für weitere Versuche zur Verfügung, so dass die Verifizierung der vielversprechenden Simulationsergebnisse aufgeschoben werden musste [211].

4.8 Biologische Herstellungsverfahren

Es gibt verschiedene biologische Prozesse, bei denen Wasserstoff freigesetzt wird oder als Zwischenprodukt auftritt, wie etwa bei der Atmung oder dem Stoffwechsel zur Energieversorgung von Zellen auch beim Menschen, „der Mensch ist eine Brennstoffzelle“ [320]. Als Herstellungsverfahren von Wasserstoff stehen vor allem zwei biologische Prozesse im Interesse der Forschung: Die **Photolyse**, bei der Algen oder Bakterien aus Wasser und Sonnenlicht Energie und Wasserstoff gewinnen, und die **Fermentation**, bei der Bakterien aus organischen Substanzen Wasserstoff erzeugen. Für aktuelle Forschungsergebnisse und Details sei auf die Literatur verwiesen [64, 240, 358].

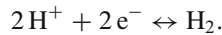
Für die biologische Wasserstofferzeugung werden lebende, vermehrungsfähige Organismen eingesetzt wie Algen oder Bakterien. Die Prozesse unterscheiden sich durch die beteiligten Organismengruppen und Proteine (Enzyme), die Licht- und Sauerstoffabhängigkeit der Stoffwechselprozesse, die genutzte Elektronenquelle wie auch die gleichzeitig mit Wasserstoff gebildeten Stoffwechselprodukte. Die Verfahren befinden sich im Forschungs- und Laborstadium und weisen derzeit noch ungenügende Produktionsraten wie Standzeiten und niedrige Wirkungsgrade auf. Der Wirkungsgrad ist definiert

als das Verhältnis von Heizwert der Produkte zu Heizwert der Edukte plus eingesetzte Energie. Das entstehende Biogas enthält neben Wasserstoff meist noch etliche andere Komponenten und muss einer oft aufwändigen Separierung oder Reinigung unterzogen werden. In verschiedenen Forschungsprojekten wird versucht, die Wasserstoffausbeute durch Optimierung der Umgebungsbedingungen zu erhöhen.

4.8.1 Enzyme der Wasserstofferzeugung

Enzyme sind Proteine (Eiweiße aus Aminosäuren), die als biologische Katalysatoren wirken und die Aktivierungsenergie von chemischen Prozessen senken. Stoffwechselvorgänge mit Wasserstofferzeugung in Photolyse und Fermentation erfolgen meist durch die Enzyme Hydrogenase und Nitrogenase.

Hydrogenasen katalysieren die Reaktion von Protonen und Elektronen zu molekularem Wasserstoff:



Hydrogenasen reagieren sehr empfindlich auf Sauerstoff und können durch meist auch auftretenden Sauerstoff rasch inaktiviert werden. Hydrogenasen weisen hohe Umsatzraten auf und können in 1 s bis zu 9000 Moleküle H_2 erzeugen, was technisch betrachtet allerdings nur einer Bildungsrate von etwa $5 \cdot 10^{-17}$ mol/h entspricht. Hydrogenasen sind unter Mikroorganismen (Bakterien, Viren, Pilze und Algen) weit verbreitet. Alle heute bekannten Hydrogenasen sind Metalloenzyme. Abhängig von der Art der Metallionen im Reaktionszentrum unterscheidet man:

- Nickel-Eisen (Ni-Fe) Hydrogenasen (häufigste Gruppe)
- Eisen-Eisen (Fe-Fe) Hydrogenasen

Nitrogenasen reduzieren Stickstoff N_2 zu Ammonium, was immer mit einer H_2 -Freisetzung verbunden ist.

4.8.2 Photolyse

Als Biophotolyse bezeichnet man die lichtabhängige Spaltung von Wasser in Wasserstoff (bzw. in Wasserstoffprotonen und Elektronen) und Sauerstoff, die mit Hilfe von Enzymen in photosynthetisch aktiven Mikroorganismen abläuft.

Diese Reaktion wird etwa in zahlreichen einzelligen **Grünalgen** erforscht, z. B. in *Chlamydomonas reinhardtii* Algen, siehe Abb. 4.17. Diese Organismen nutzen zwar die aus der Wasserspaltung stammenden Elektronen in der Regel zur Reduktion von CO_2 , über das der Aufbau von Biomasse und Assimilationsprodukten erfolgt. Bei Nährstoffmangel etwa durch Schwefeldotation stellen die Algen ihren Stoffwechsel aber um und bilden Wasserstoff.

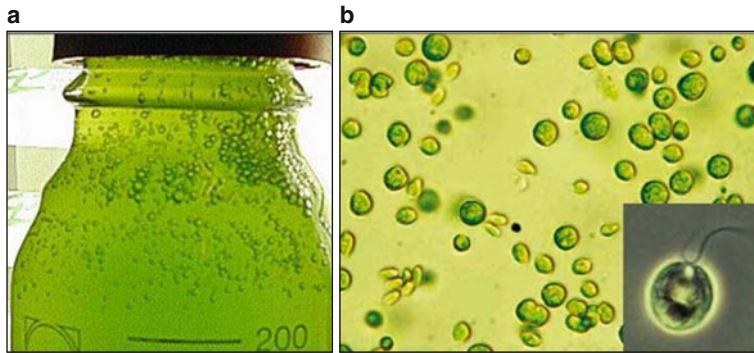


Abb. 4.17 a Algen im anaeroben Gefäß (Quelle: Ruhr-Universität-Bochum [295]), b einzelne Algenzellen stark vergrößert. (Quelle: Universität Bielefeld)

Neben den Grünalgen verfügen einige **Bakterien** wie Purpur- und Cyanobakterien über einen Wasser spaltenden Photosyntheseapparat. Da sie gleichzeitig auch molekularen Stickstoff binden können, verfügen sie über ein komplexeres Enzymsystem als Grünalgen. Am Wasserstoffstoffwechsel sind die Enzyme Nitrogenase, Uptake-Hydrogenase und reversible Hydrogenase beteiligt, siehe Abb. 4.18.

Sowohl bei den Grünalgen als auch bei den Bakterien stellt sich das Problem, dass CO_2 - beziehungsweise N_2 -Fixierung Konkurrenzreaktionen zur Wasserstoffbildung darstellen. Das Ausschalten oder Zurückdrängen dieser konkurrierenden Reaktionen ist kaum möglich, da diese Reaktionen essentiell für die Lebens- und Regenerationsfähigkeit der Zellen sind. So sind derzeit nur Wirkungsgrade in Höhe einiger Prozent bei geringen Produktionsraten und Standzeiten erreichbar. Veröffentlichte Produktionsraten bewegen sich in der Größenordnung von 0,2 bis 0,8 mg Wasserstoff pro Liter Nährlösung und Stunde.

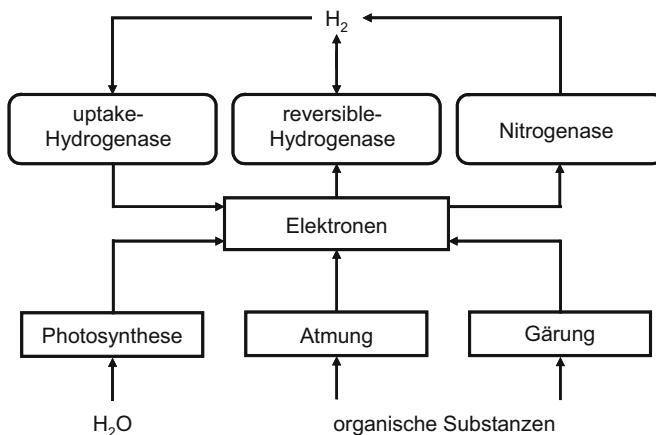


Abb. 4.18 Wasserstoffstoffwechsel von Cyanobakterien

4.8.3 Fermentation

Bei der Fermentation wird aus Biomasse über mikrobielle Abbauprozesse Wasserstoff gebildet. Diese bakterielle Gärung erfolgt meist in einer anaeroben Umgebung, also unter Ausschluss von Sauerstoff, und im Dunkeln. Theoretisch können aus einem mol Glukose vier mol Wasserstoff gebildet werden. Bei dem Prozess entstehen auch Essigsäure und CO₂. Der entstehende Wasserstoff muss wieder entsprechend gereinigt werden.



Als Ausgangsstoffe für die Fermentation kommen Kohlenhydrate aus Energiepflanzen, industriellen und landwirtschaftlichen Nebenprodukten sowie organischen Abfällen in Frage. Die beteiligten Mikroorganismen sind meist Bakterien der Arten Enterobakter (sowohl aerob als auch anaerob), Bacillen (aerob) und Clostridien (anaerob).

In der Literatur werden je nach eingesetzten Stoffen, Bakterien und Bedingungen (Temperatur, Partialdruck von Wasserstoff) Produktionsraten von 0,1 bis 200 mg Wasserstoff pro Liter Nährlösung und Stunde sowie Wirkungsgrade bis 25 % genannt. Rechnet man die Wasserstoffproduktion aus dem Labormaßstab hoch, könnte theoretisch ein Bioreaktor von ca. 2 m³ eine Brennstoffzelle mit Wasserstoff für maximal 1 kW Leistung versorgen.

4.9 Wasserstoff als Nebenprodukt

Bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse entstehen Chlor, Natronlauge und Wasserstoff. Die Herstellung und Anwendung von Wasserstoff bildet einen Schwerpunkt bei der Erdölverarbeitung, in der Raffinerie entsteht Wasserstoff als Nebenprodukt beim Reformieren von Benzin und bei der Ethenproduktion.

4.9.1 Chlor-Alkali-Elektrolyse

Chlor und Natronlauge sind wichtige Grundchemikalien in der Industrie, etwa zur Herstellung von Salzsäure oder Kunststoffen (PVC). Bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse werden aus einer gesättigten und gereinigten wässrigen Natriumchloridlösung mittels Elektrolyse Chlor, Natriumhydroxid und Wasserstoff erzeugt. An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab:

Von der **Kathode** (hier Minuspol) werden Elektronen an die Natriumchloridlösung abgegeben. Das Wasser dissoziiert, wobei die entstehenden positiven H₃O⁺-Kationen Elektronen aufnehmen, sie werden zu Wasser reduziert und Wasserstoff wird frei.

Kathode:	$4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{OH}^-$	Dissoziation des Wassers
	$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Reduktion (Elektronenaufnahme)
Nettoreaktion:	$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$	

An der **Anode**, (hier Pluspol) werden Elektronen aufgenommen. Das Natriumchlorid dissoziiert, die negativen Cl^- -Anionen geben Elektronen ab, sie werden zu Chlor oxidiert.

Anode:	$2 \text{NaCl} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^-$	Dissoziation des Salzes
	$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	Oxidation (Elektronenabgabe)
Nettoreaktion:	$2 \text{NaCl (aq)} \rightarrow 2 \text{Na}^+ \text{(aq)} + \text{Cl}_2 \text{(g)} + 2 \text{e}^-$	
Gesamtreaktion:	$2 \text{H}_2\text{O (l)} + 2 \text{NaCl (aq)} \rightarrow \text{H}_2 \text{(g)} + \text{Cl}_2 \text{(g)} + 2 \text{Na}^+ \text{(aq)} + 2 \text{OH}^- \text{(aq)}$	

Bei der technischen Umsetzung ist darauf zu achten, dass das entstehende Chlor nicht mit dem Wasserstoff (Bildung von Knallgas) oder den Hydroxid-Ionen (Bildung von Hypochlorit) in Kontakt kommt. Dies erreicht man etwa im Membranverfahren durch Verwendung einer Membran aus Polytetrafluorethen (PTFE, Teflon), die für positive Na^+ -Kationen durchlässig ist, die negativen Anionen OH^- und Cl^- aber nicht passieren lässt. Für die Erzeugung einer Tonne NaOH benötigt man ca. 2000 kWh Strom, dabei fallen ca. 25 kg Wasserstoff an.

4.9.2 Benzinreformierung

Als Benzinreformierung bezeichnet man die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen mit niedrigen Oktanzahlen zu klopfbestem Benzin. Dazu gehören eine Reihe von chemischen Umwandlungsprozessen, die bei Drücken zwischen 5 und 50 bar bei Temperaturen um 500°C in Anwesenheit von Katalysatoren ablaufen, wie das Isomerisieren (Umformung von n-Alkanen in iso-Alkane), das Polymerisieren (Umformung kurzkettiger Alkene in iso-Alkane) oder die Umformung in Aromaten. Bei diesen Verfahren fällt in großem Umfang Wasserstoff an.

4.9.3 Ethenproduktion

Ethen (auch Ethylen, C_2H_4) ist ein farbloses süßlich riechendes Gas, hoch entzündlich und wirkt narkotisch sowie muskelentspannend. Die Anwendung des in der chemischen Industrie häufig verwendeten Grundstoffs reicht von der Herstellung von Mitteln zur Schädlingsbekämpfung über das Nachreifen unreifer Früchte bis zur Erzeugung von Kunststoffen. Etwa 75 % des Ethens werden in der Kunststoffindustrie verarbeitet, und zwar zu Polyethylen, zu Ethylendichlorid zur Herstellung von PVC sowie zu Ethylenoxid und Ethylbenzol zur Herstellung von Polystyrol. Ethen wird vor allem durch Cracken von Erdgas, Erdöl oder anderen Kohlenwasserstoffen gewonnen. Nach mehreren Rektifikationsschritten werden die noch vorhandenen C_2 -Kohlenwasserstoffe getrennt und man erhält Acetylen (= Ethin) C_2H_2 , Ethylen (= Ethen) C_2H_4 , Ethan C_2H_6 , Methan CH_4 und Wasserstoff. Die Prozesse laufen bei Temperaturen von -150 bis über 800°C und hohen Drücken ab.

Aufgrund der geringen Dichte des Wasserstoffs stellen Speicherung und Transport bei ausreichender Energiedichte technische und wirtschaftliche Herausforderungen dar [206, 210, 211, 379]. Üblich sind folgende Verfahren:

- **Gasförmiger verdichteter Wasserstoff** bei Drücken von 300 bis 700 bar, CGH₂ (compressed gaseous hydrogen), in Druckbehältern gespeichert und transportiert
- **Flüssiger tiefkalter Wasserstoff** bei Temperaturen unter $-252,85^{\circ}\text{C}$ (20,3 K), LH₂ (liquid hydrogen), in Kryobehältern gespeichert und transportiert
- Wasserstoff in **chemischen oder physikalischen Verbindungen**, meist in oder auf Festkörpern oder Flüssigkeiten, derzeit im Laborstadium.

5.1 Übersicht

Einen Überblick über Dichte und Energieinhalt von Wasserstoff in unterschiedlichen Zuständen geben Tab. 5.1 und Abb. 5.1.

In der Abbildung ist parallel zur Dichte eine Skala für die volumetrische Energiedichte dargestellt. Bei den heute üblichen Betriebsbereichen liegt die (Energie-)Dichte von flüssigem Wasserstoff zwischen 2 und 4 bar mindestens um 50 % höher als die von verdichtetem gasförmigem Wasserstoff bei 700 bar. Die angegebenen Dichten stellen zugleich die physikalischen Grenzen der Speicherung von Wasserstoff als Reinstoff dar. Ohne Berücksichtigung des Speichersystems an sich können also bei flüssiger Speicherung Dichten bis $2,3\text{ kWh/dm}^3$ erreicht werden, bei gasförmiger Speicherung bei Umgebungstemperatur und 700 bar sind $1,3\text{ kWh/dm}^3$ möglich. Ebenfalls in die Abbildung eingetragen sind die erforderlichen idealen Arbeiten für die Verflüssigung und Verdichtung in Prozent des Heizwerts H_u von Wasserstoff von 120 MJ/kg . Für die Verflüssigung wurde dabei ein idealer Kreisprozess mit isobarer Abkühlung angenommen, für die Verdichtung eine isotherme Zustandsänderung mit idealer Kühlung. Wenn man die Wirkungsgrade der realen Prozes-

Tab. 5.1 Dichte und Energieinhalt von Wasserstoff

Wasserstoff	Druck	Temperatur	Dichte	Energieinhalt	Energieinhalt
	[bar]	[°C]	[kg/m³]	[MJ]	[kWh]
1 kg	1	25	0,08	120	33,3
1 Nm³	1	25	0,08	10,7	3,0
1 m³ Gas	200	25	14,5	1685	468
1 m³ Gas	350	25	23,3	2630	731
1 m³ Gas	750	25	39,3	4276	1188
1 m³ Gas	900	25	46,3	4691	1303
1 m³ flüssig	1	−253	70,8	8495	2360

se mit 0,3 bis 0,5 berücksichtigt, wird deutlich, was für einen großen Energieaufwand Verflüssigung und Verdichtung erfordern.

Einen Vergleich erreichbarer volumetrischer und gravimetrischer Energiedichten verschiedener Energiespeichersysteme zeigen Abb. 5.2 und 5.3 [98].

Abb. 5.2 zeigt die volumetrische Energiedichte für Wasserstoff bei 350 und 700 bar, für flüssigen Wasserstoff und für Festkörperspeicher. Die niedrigeren (gelben) Balken gelten jeweils für das Gesamtsystem, die höheren (blauen) für den Reinstoff. Ebenfalls eingetragen ist die Speicherdichte der Lithium-Ionen-Batterie, die eine Größenordnung unter der der flüssigen Wasserstoffspeicherung liegt. Deutlich höhere Energiedichten erreicht

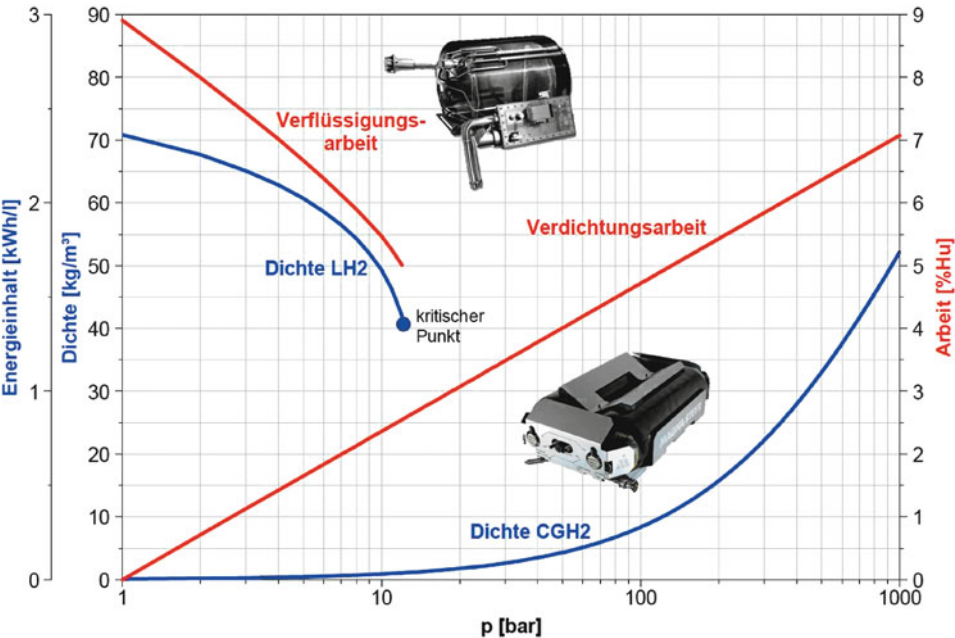


Abb. 5.1 Speicherdichte und Arbeit der Wasserstoffspeicherung [212]

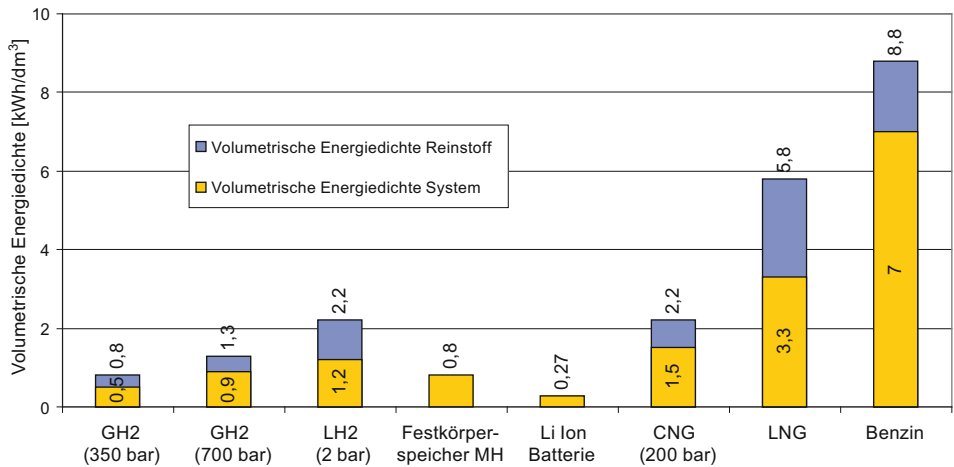


Abb. 5.2 Volumetrische Energiedichten von Speichersystemen

Erdgas, vor allem in flüssiger Form. Die bei weitem höchsten Dichten und damit Reichweiten in Fahrzeugen weisen die flüssigen Kohlenwasserstoffe wie Benzin oder Diesel auf, bei denen zudem die Tanksysteme vergleichsweise leicht und einfach gebaut sind. Abb. 5.3 zeigt den entsprechenden Vergleich für die gravimetrischen Energiedichten. Obwohl Wasserstoff mit 33,3 kWh/kg den mit Abstand höchsten Heizwert aller Kraftstoffe aufweist, erreichen die Speicher mit ihrem hohen Eigengewicht bei weitem nicht die Werte der flüssigen Kohlenwasserstoffe. Festkörperspeicher und Batterien liegen wieder eine Größenordnung darunter.

Eine zusammenfassende Übersicht über die Speichermöglichkeiten von Wasserstoff gibt Abb. 5.4, in der die volumetrische Speicherichte über der gravimetrischen Spei-

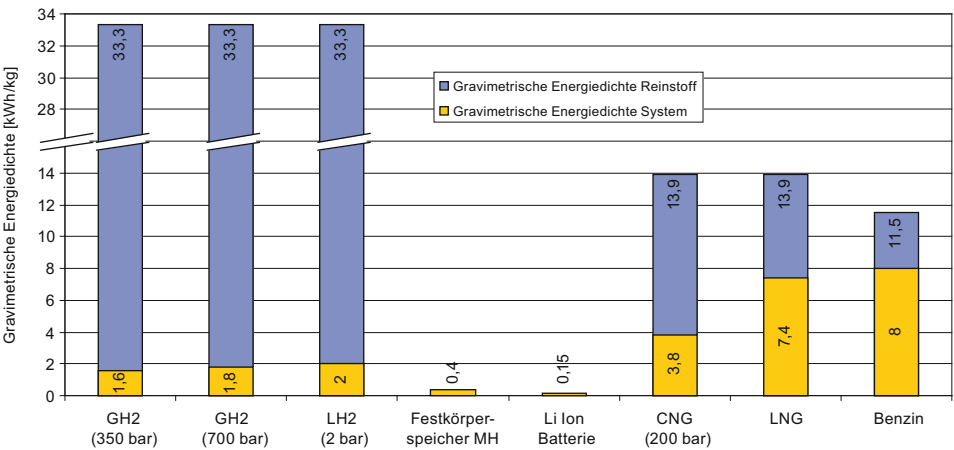


Abb. 5.3 Gravimetrische Energiedichten von Speichersystemen

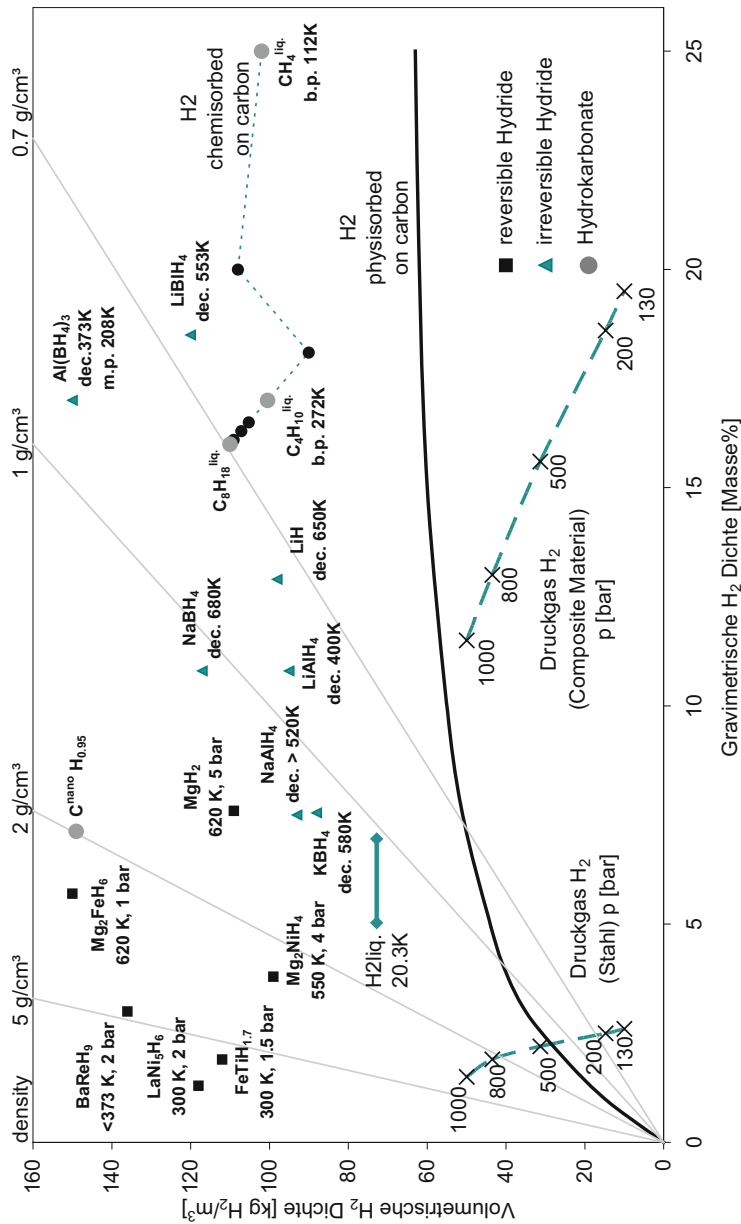


Abb. 5.4 Dichten verschiedener Wasserstoffspeicher

cherdichte für verschiedene Wasserstoffspeicher aufgetragen ist [nach 308, 385]. Dabei ist zu beachten, dass für die Druckgasspeicherung und Kryospeicherung Gewicht und Volumen des Speichers selbst berücksichtigt wurden, nicht aber für die Hydride. Die strichlierten Linien im unteren Bildteil für Druckspeicher (pressurized H_2) zeigen, dass Kompositmaterialien mit ca. 14 Masseprozent (14 kg H_2 /100 kg Tank) gegenüber Stahl mit ca. 2 Masseprozent einen entscheidenden Vorteil in der gravimetrischen Dichte bieten, die volumetrische Speicherdichte jedoch gering bleibt. Mit Flüssigspeicherung (H_{2liq}) ist eine höhere volumetrische Energiedichte bei mittlerer gravimetrischer Dichte erreichbar. Die Kurve für Oberflächenanlagerung (physisorbed on carbon) zeigt, dass durch die Vergrößerung der Speicher Oberfläche hohe gravimetrische Speicherdichten möglich sind, allerdings bei bescheidener volumetrischer Dichte. Höchste gravimetrische Speicherdichten erreichen die flüssigen Kohlenwasserstoffe (chemisorbed on carbon).

Großes theoretisches Potential bieten Hydride, wobei die höchsten gravimetrischen Speicherdichten von 10 bis 20 Masseprozent nur von irreversiblen Hydriden erreicht werden, die unter praktisch realisierbaren Bedingungen nicht mehr entladbar sind. Legierungen aus Übergangsmetallen erzielen H_2 -Massenanteile von ungefähr 3 %. Die einzigen Elemente, die aufgrund ihres geringen spezifischen Eigengewichtes Masseanteile von über 3 % zulassen, sind Kalzium und Magnesium. MgH_2 erreicht Speicherdichten von bis zu 7,6 %. Noch ist die Reaktion von Magnesium und gasförmigen Wasserstoff zur Betankung aufwändig, auch das thermodynamische Plateau von ca. 200 °C ist etwas hoch. Auch Mg_2Ni/Mg_2NiH_4 zeigt gute Be- und Entladeeigenschaften, jedoch sind auch hier der H_2 -Massenanteil gering und das thermodynamische Plateau mit 280 °C sehr hoch. Mg-Legierungen (z. B. Mg-Al, Mg-Cu) versprechen eine Reduktion des Temperaturplateaus sowie ein geringeres Gewicht. Mg_2FeH_6 erreicht einen H_2 -Massenanteil von 5,2 %. Bei diesen Vergleichen ist zu bedenken, dass für die genannten Hydride das Gewicht des Speichers selbst nicht berücksichtigt wird, weil es dafür noch keine praktischen Erfahrungswerte gibt, und sich dadurch wesentliche Verschlechterungen ergeben können.

Schlussfolgerung

Die Speicherung von verdichtetem Wasserstoff kann in einem geschlossenen System auf lange Zeit ohne Verluste erfolgen. Für Behälter und Infrastruktur sind Fragen der Materialwahl und Sicherheitsfragen relevant. Es bestehen Synergieeffekte zu verdichtetem Erdgas. Behälter aus Kompositmaterialien Typ 4 sind für 350 und 700 bar kommerziell verfügbar. Die Dichte von Wasserstoff beträgt 23,3 kg/m³ bei 350 bar und 39,3 kg/m³ bei 700 bar und 25 °C, was einer gravimetrischen Energiedichte von 0,78 kWh/dm³ und 1,3 kWh/dm³ entspricht. Einschließlich des Tanksystems werden bei 700 bar Gesamtsystemdichten bis 0,9 kWh/dm³ bzw. 1,8 kWh/kg erreicht. Der für die Verdichtung erforderliche Energieaufwand beträgt etwa 15 % des Heizwerts des Wasserstoffs.

Höhere Energiedichten können mit flüssigem Wasserstoff erreicht werden. Bei 2 bar weist flüssiger Wasserstoff eine Dichte von 67,67 kg/m³ auf, das entspricht einer Energiedichte von 2,3 kWh/dm³. Mit den schweren und voluminösen Tanksystemen können derzeit Gesamtsystemdichten von 2 kWh/kg bzw. 1,2 kWh/dm³ erzielt werden. Der Ener-

gieaufwand für die Verflüssigung des Wasserstoffs beträgt 20 bis 30 % seines Heizwerts. Die vakuumisolierten Speicherbehälter verfügen in der Regel über keine aktive Kühlung, durch den unvermeidlichen Wärmeeintrag kommt es zum Verdampfen des siedenden Wasserstoffs, zum Druckaufbau im Behälter und bei Erreichen des Grenzdrucks zum Abblasen von Wasserstoff. Dies verursacht Verdampfungsverluste von 0,3 bis 3 % pro Tag. Nur in Ausnahmefällen wird der abdampfende Wasserstoff zur Energiegewinnung genutzt, in der Regel wird er in die Umgebung abgeblasen, was neben dem Energieverlust auch Sicherheitsfragen aufwerfen kann. Alle Komponenten für flüssigen Wasserstoff wie Leitungen, Ventile, Kupplungen etc. bestehen aus austenitischem Edelstahl, sie sind vakuumisoliert gegen Wärmeeintrag auszuführen und entsprechend komplex und teuer.

Aus Sicht der praktischen Anwendung liefert die gasförmige Speicherung bei 700 bar eine akzeptable Energiedichte bei vertretbaren Kosten, Typ 4 Tanks sind ausgereift und kommerziell verfügbar. Mit entsprechend höherem Aufwand in Herstellung, Speicherung und Infrastruktur können mit flüssigem Wasserstoff höhere Energiedichten erreicht werden. Flüssiger Wasserstoff wird eingesetzt, wenn die Fahrzeugreichweite ausschlaggebend ist oder wenn große Mengen anfallen, wie bei der Verteilung von Wasserstoff aus zentraler Herstellung oder bei Raketenantrieben. Sonderverfahren wie druckverdichtete Speicherung oder Slush sowie Festkörperspeicher versprechen ein hohes Potential hinsichtlich der Speicherdichte, befinden sich aber noch im Entwicklungsstadium.

Hinsichtlich der Nutzung als CO₂-freier Energieträger ist Wasserstoff aus technischer Sicht sowohl in gasförmiger wie auch in flüssiger Form ausgereift und marktbereit. Wasserstoff muss, wie auch elektrische Energie, hergestellt werden. Der konsequente Ausbau der alternativen Energiegewinnung aus Wasser-, Wind- und Sonnenkraft wäre dazu hilfreich. Aufgrund der höheren Kosten von Wasserstoff gegenüber konventionellen fossilen Technologien in Herstellung, Speicherung und Verteilung scheint dessen weitverbreiteter Einsatz in absehbarer Zukunft nur durch politische Steuerungsmaßnahmen wie einer substanziellen CO₂-Besteuerung denkbar. Dies gilt im Übrigen ebenso für elektrische Antriebe.

5.2 Gasförmige Speicherung

Die Speicherung verdichteter Gase ist eine bewährte Technologie. Die meisten Gase sind in Behältern bis zu 200 oder 300 bar erhältlich. Thermodynamisch ist bei Hochdruckspeicherung einerseits die Verdichtung selbst von Interesse, andererseits aber auch die Befüllung eines Druckbehälters, die über ein entsprechendes Druckgefälle erfolgt. Hohe Anforderungen hinsichtlich Material, Konstruktion und Sicherheit werden an die Druckbehälter gestellt. Die Infrastruktur umfasst Rohrleitungen für die Verteilung und Abgabestellen für die Befüllung von Behältern oder Fahrzeugtanks.

5.2.1 Verdichtung und Expansion

Aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik für stationäre offene Systeme wird die für die **Verdichtung** eines Gases erforderliche spezifische Arbeit w_i aus der Differenz der spezifischen Enthalpien vor und nach der Verdichtung h_1 und h_2 und der spezifischen Kühlwärme q_K berechnet:

$$w_i = h_2 - h_1 + q_K.$$

Die Arbeit folgt daraus durch Multiplikation mit der zu verdichtenden Masse bzw. die Verdichterleistung durch Multiplikation mit dem Massenstrom. Die minimale Verdichterarbeit w_{is} ergibt sich bei isothermer Verdichtung, wenn die Gastemperatur durch Kühlung konstant gehalten wird, was in gekühlten Kolbenkompressoren annähernd möglich ist. Für den reibungsfreien Fall entspricht die Kühlwärme der Fläche im Ts -Diagramm unter der Zustandsänderung, vgl. Abb. 5.5a.

$$q_K = T \cdot \Delta s$$

Für Gleichgewichtswasserstoff erhält man für die Verdichtung von 1 bar auf 1000 bar bei Umgebungstemperatur folgende Zahlenwerte: $w_i = 4606 - 3958 + 8721 = 9409 \text{ kJ/kg}$, die Verdichtung beansprucht also einen Energieaufwand von ca. 8 % des Heizwerts des Wasserstoffs. Im Falle der realen Verdichtung ist noch der Wirkungsgrad des Verdichters mit ca. 50 % zu berücksichtigen, so dass die Verdichtung auf 1000 bar etwa 15 % des Heizwerts des Wasserstoffs beansprucht, was einem Verdichtungswirkungsgrad von 85 % entspricht.

Unter Verwendung der Definitionsgleichung für die reversible Wärme

$$\delta q_{\text{rev}} = \delta q_a + \delta q_R = dh - v dp$$

erhält man bei Vernachlässigung von Reibungswärme q_R bei Berücksichtigung, dass die abgeführte äußere Wärme gleich der Kühlwärme ist $-q_a = q_K$, aus dem 1. Hauptsatz:

$$w_i = \int_1^2 v dp.$$

Mit der Vereinfachung idealen Gasverhaltens ersetzt man v aus der idealen Gasgleichung und erhält:

$$w_i = RT \int_1^2 \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

In diesem Fall beträgt die spezifische Arbeit $w_i = 8220 \text{ kJ/kg}$. Dies ist 6,2 % weniger als in der Berechnung zuvor, was darauf zurückzuführen ist, dass Wasserstoff im betrachteten Druckbereich vom idealen Gasverhalten abweicht.

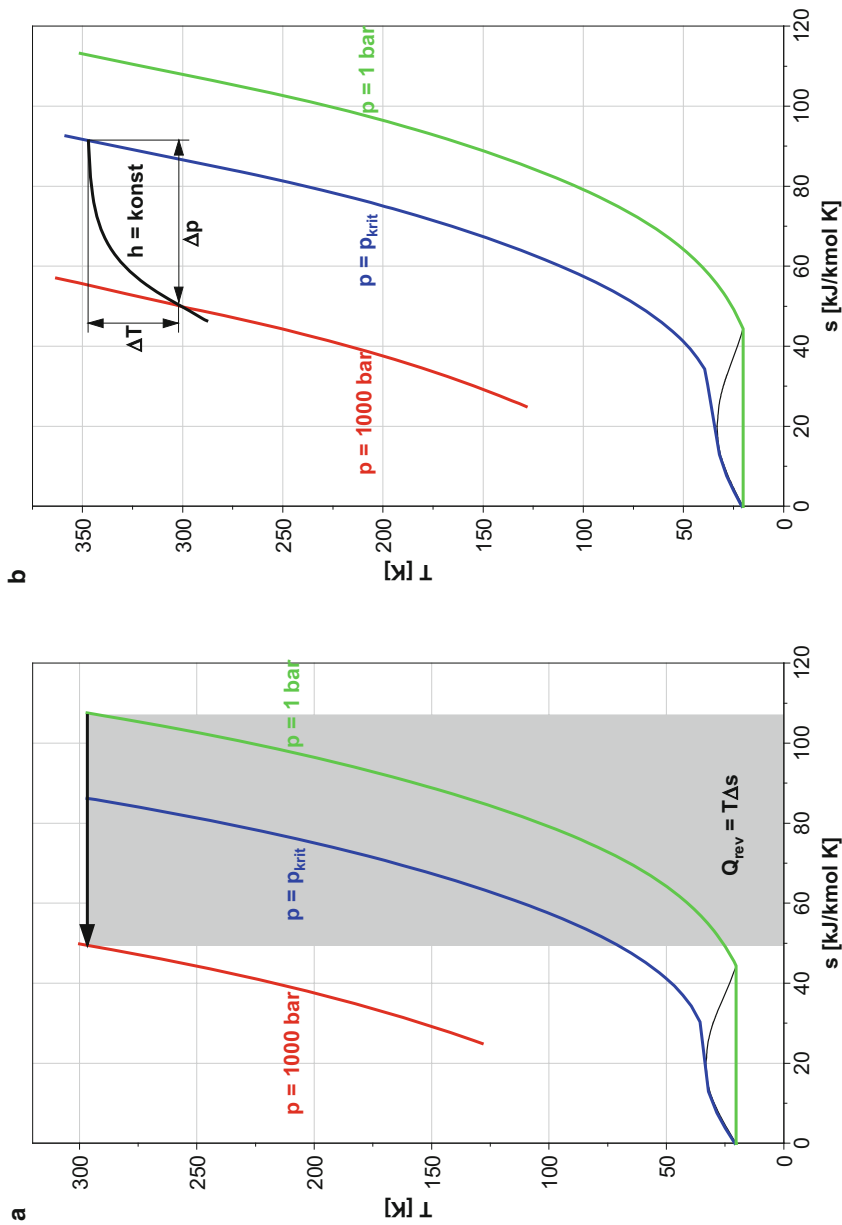


Abb. 5.5 Ts-Diagramm. **a** Isotherme Verdichtung von 1 bar auf 1000 bar, **b** isenthalpe Entspannung von Wasserstoff von 1000 bar auf 1 bar

Die **Befüllung** eines Druckbehälters soll in möglichst kurzer Zeit erfolgen, wofür ein entsprechend hohes Druckgefälle notwendig ist. Sind z. B. Druckbehälter mit 700 bar CGH₂ zu befüllen, werden Verdichter bis ca. 900 bar eingesetzt, die Betankung erfolgt aus einem Hochdruck-Zwischenspeicher. Die Betankung des Druckbehälters über das Druckgefälle entspricht einer adiabaten Drosselströmung mit Druckabnahme. Die dabei auftretende Temperaturänderung wird durch den Joule-Thomson-Koeffizienten beschrieben, vgl. Abschnitt Eigenschaften. Wasserstoff weist im relevanten Zustandsbereich einen negativen Joule-Thomson-Koeffizienten auf. Die isenthalpe Expansion von Wasserstoff von 1000 bar auf 13 bar verursacht eine Temperaturzunahme um etwa 50 °C, siehe Abb. 5.5b. Durch die Befüllung wird das im Behälter verbliebene Gas außerdem komprimiert und damit erhitzt. Bei einer Befüllung erwärmen sich somit das Gas und in der Folge der Behälter deutlich. Kühlt der Behälter dann auf Umgebungstemperatur ab, sinkt auch der Druck entsprechend. Dies bedeutet, dass der Druck des Behälters bei Umgebungstemperatur unter den Nominaldruck absinkt und damit weniger Masse als bei Nominaldruck gespeichert wird. Um diesen Speicherverlust zu vermeiden, kann entweder zu etwas höheren Drücken befüllt werden oder es wird eine sogenannte Kaltfüllanlage eingesetzt (cold fill), die das zu befüllende Gas in der Befüllungsleitung stark abkühlt, etwa mit flüssigem Stickstoff.

5.2.2 Tanksysteme und Infrastruktur

Für die Druckgasspeicherung wird Wasserstoff meist auf Drücke von 200 bis 350 bar verdichtet, in letzter Zeit sind Speicherdrücke von 700 bar und mehr in Erprobung. Die gasförmige Speicherung von Wasserstoff bildet ein geschlossenes System, d. h. gasförmiger Wasserstoff kann auch über längere Zeiträume verlustfrei gespeichert werden, vorausgesetzt die eingesetzten Materialien verhindern die Diffusion des Wasserstoffs. Bei derartig hohen Drücken sind Fragen der Werkstoffwahl, der Bauteildimensionierung und der Sicherheit der Komponenten zu beachten, so dass die Tanksysteme relativ komplex und schwer werden. Das Speichergewicht der Tanks liegt derzeit bei etwa 20 bis 40 kg pro kg gespeichertem Wasserstoff, was einer gravimetrischen Speicherdichte von 5 bis 2,5 % entspricht.

Als Tankformen von Druckbehältern werden wegen der günstigen Spannungsverteilung Zylinder oder Kugeln bevorzugt. Nachteilig bei Kugeltanks ist die aufwändige Herstellung, weswegen in der Praxis meist Zylindertanks eingesetzt werden. Wasserstoff neigt dazu, an metallischen Oberflächen zu adsorbieren, zu dissoziieren und in bzw. durch das Material zu diffundieren, was auch zu einer Materialversprödung führt. Für Wasserstoffanwendungen geeignete Materialien sind etwa austenitische Stähle sowie eine Reihe von Legierungen z. B. mit Aluminium [229, 386]. Außer dem Behälter an sich werden Ventile, Rohrleitungen, Kupplungen, Verschraubungen sowie Sensoren zur Überwachung von Druck, Temperatur und Dichtheit eingesetzt. Für Druckgefäße, vor allem Fahrzeugtanks, bestehen eine Reihe von Regulierungen und Prüfvorschriften, siehe Abschnitt Sicherheit.

Tab. 5.2 Handelsübliche Druckbehälter aus Stahl (Typ 1)

Nettovolumen [dm ³]	2,5	10	20	33	40	50
Nominaldruck [bar]	200	300	200	200	200	200/300
Testdruck [bar]	300	450	300	300	300	300/450
Tankgewicht [kg]	3,5	21	31,6	41	58,5	58/94
Tankvolumen [dm ³]	3,6	14,3	27	41,8	49,8	60,1/64,7
H ₂ Dichte [kg/m ³] at 25 °C	14,5	20,6	14,5	14,5	14,5	14,5/20,6
H ₂ Inhalt [Nm ³]	0,4	2,29	3,22	5,32	6,44	8,05/11,43
H ₂ Inhalt [kg]	0,04	0,21	0,29	0,48	0,58	0,72/1,03
Gravimetr. H ₂ Inhalt [kg H ₂ /kg]	0,01	0,009	0,009	0,012	0,011	0,012/0,011
Volumetr. H ₂ Inhalt [kg H ₂ /dm ³]	0,009	0,014	0,011	0,011	0,012	0,012/0,016
Gravimetr. Energiedichte [kWh/kg]	0,344	0,326	0,305	0,388	0,362	0,416/0,364
Volumetr. Energiedichte [kWh/dm ³]	0,332	0,478	0,357	0,381	0,388	0,400/0,529

Aufgrund der Gewichtsvorteile speziell im mobilen Bereich wurden in den letzten Jahren die Stahlflaschen Typ 1 durch Kompositbehälter ergänzt. Dabei werden Innenbehälter (Liner) aus Metall (Stahl oder Aluminium) für die Dichtigkeit eingesetzt. Der Liner ist teilweise (Typ 2) oder vollständig (Typ 3) von einem Netz aus Kohlenstoff-Fasern umgeben, das für die notwendige Festigkeit sorgt. Beim Typ 4 besteht auch der Liner selbst aus Kunststoff. Diese Kompositbehälter sind leichter, aber auch teurer als Stahlflaschen.

Stahlbehälter vom Typ 1 bestehen meist aus Chrom-Molybdän-Stahl, sind mit roter Farbe gekennzeichnet und in Größen von 2 bis 50 l erhältlich. Sie bieten verlässliche Sicherheit bei geringen Kosten, aufgrund ihres hohen Gewichts sind die erreichbaren Spei-

Tab. 5.3 Handelsübliche Druckbehälter für den automotiven Einsatz

Nettovolumen [dm ³]	34	100	50	100	36	65	30	120
Typ	3	3	3	3	4	4	4	4
Nominaldruck [bar]	350	350	700	700	350	350	700	700
Testdruck [bar]	525	525	1050	1050	525	525	1050	1050
Tankgewicht [kg]	18	48	55	95	18	33	26	84
Tankvolumen [dm ³]	50	150	80	150	60	100	60	200
H ₂ Dichte [kg/m ³] at 25 °C	23,3	23,3	39,3	39,3	23,3	23,3	39,3	39,3
H ₂ Inhalt [Nm ³]	8,83	26	21,84	43,69	9,35	16,96	13,5	51,7
H ₂ Inhalt [kg]	0,79	2,33	1,96	3,83	0,84	1,52	1,21	4,65
Gravimetr. H ₂ Inhalt [kg H ₂ /kg]	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06
Volumetr. H ₂ Inhalt [kg H ₂ /dm ³]	0,016	0,016	0,025	0,026	0,014	0,015	0,021	0,023
Gravimetr. Energiedichte [kWh/kg]	1,46	1,62	1,19	1,38	1,55	1,55	1,59	1,84
Volumetr. Energiedichte [kWh/dm ³]	0,53	0,52	0,82	0,87	0,47	0,51	0,67	0,77

Abb. 5.6 Fahrzeugtank für 700 bar CGH₂. (Quelle: MAGNA [236])



cherdichten mit etwa 0,4 kWh/kg jedoch begrenzt, Details siehe Tab. 5.2. Für automotive Anwendungen sind Tanks Typ 3 oder Typ 4 für 350 bis 700 bar erhältlich.

Tab. 5.3 zeigt, dass dabei wesentlich höhere gravimetrische und volumetrische Energiedichten bis 0,06 kgH₂/kg oder 1,84 kWh/kg bzw. 0,87 kWh/dm³ erreicht werden. Die Kosten reichen von etwa 40 €/kWh Energie für Typ 3 Tanks bei 350 bar bis zu 150 €/kWh für Typ 4 Tanks bei 700 bar. Ein Beispiel eines ausgeführten Fahrzeugtanks zeigt Abb. 5.6.

Insgesamt erlaubt die Druckspeicherung eine stabile und verlustlose Wasserstoffspeicherung bei relativ geringen Kosten und begrenzten Speicherdichten. Neben der Speicherung in Druckgefäßen wird auch die Speicherung großer Wasserstoffmengen in unterirdischen Hohlräumen untersucht [229].

Infrastruktur

Transport und Verteilung von gasförmigem Wasserstoff erfolgen in der Regel in Druckgefäßen bei 200, 300 oder 500 bar per LKW, Bahn oder Schiff.

Für den Transport großer Gasmengen sind Pipelines die wirtschaftlichste Lösung, sie erlauben eine saubere Verteilung ohne die Verursachung von Verkehrsaufkommen oder Treibhausgasen [229]. In Deutschland gibt es zwei Pipelinesetze für komprimierten gasförmigen Wasserstoff, an denen mehrere Produzenten und Verbraucher angeschlossen sind. Eines davon befindet sich im Ruhrgebiet und eines im Industriegebiet von Leuna-Bitterfeld-Wolfen. Beide Pipelinesysteme umfassen mehr als 100 km an Leitungen und werden mit einem Druck von etwa 20 bar betrieben. Zur Speisung der Pipeline werden elektrisch angetriebene Kolbenverdichter eingesetzt. Gaspipelines werden auch bei höheren Drücken von bis zu 100 bar betrieben.

Insgesamt bestehen bei Transport und Speicherung Ähnlichkeiten zwischen den gasförmigen Brennstoffen Wasserstoff und Erdgas. Das früher übliche Stadtgas aus der Vergasung von Kohle enthielt bis 50 % Wasserstoff. Das Pipelinesetz für Erdgas könnte auch

für Wasserstoff genutzt werden. Die Mischung der beiden Gase ergibt Synergieeffekte bezüglich Infrastruktur, Nutzerakzeptanz und Verbrennung in Verbrennungsmotoren. Bei beiden Gasen wird die Verflüssigung zur Erhöhung der volumetrischen Energiedichte eingesetzt. Es gibt für beide Kraftstoffe Flüssig-Versuchsfahrzeuge mit Kryobehältern, auch der Transport in großen Kryobehältern per Schiff wird für beide Kraftstoffe diskutiert.

Eine Übersicht über Wasserstofftankstellen weltweit sowie deren Ausstattung findet man im Internet [339]. Tankstellen für Wasserstoff ähneln denen für Erdgas. Bei Gastankstellen wird der Kraftstoff in großen Druckbehältern bei Drücken um 40 bar gelagert. Das Gas wird auf hohe Drücke verdichtet, in Hochdruckbehältern zwischengespeichert und über eine Zapfsäule an Fahrzeuge abgegeben.

Um die für die Speicherung geforderten hohen Drücke von 500 bis 900 bar zu erreichen, werden zur Verdichtung von Wasserstoff wegen der großen Volumenänderung meist **mehrstufige Kolbenkompressoren** eingesetzt. Der Antrieb erfolgt elektrisch, wobei aus Sicherheitsgründen zur Vermeidung elektrischer Funken in explosionsgefährdeten Zonen der Elektromotor oft ein Hydrauliksystem auf Druck bringt, über das der Kompressor angetrieben wird. An die Verdichter werden hohe Anforderungen gestellt, die Werkstoffe müssen für Wasserstoff geeignet sein, wegen der geforderten Reinheit des Wasserstoffs müssen die Verdichter ohne Schmierung auskommen um die Ölfreiheit des verdichteten Mediums zu garantieren. Für niedrigere Drücke sind auch **Membranverdichter** im Einsatz. Neuere Verdichterkonzepte für spezielle Anwendungen umfassen Ionenverdichter oder elektrochemische Verdichter [229]. Bei sogenannten **Ionenverdichtern** bildet eine ionische Flüssigkeit den Kolben. Ionische Flüssigkeiten sind salzartige flüssige Verbindungen, deren Eigenschaften für bestimmte Anwendungen gezielt abgestimmt werden können. Für die Anwendung in Verdichtern wird eine Flüssigkeit eingesetzt, die keinen Dampfdruck für Wasserstoff besitzt, in der sich Wasserstoff also nicht löst. Durch eine Mehrzylinder Ausführung mit Kühlung der ionischen Flüssigkeit kann eine isotherme Verdichtung angenähert werden. Elektrochemische Verdichtung erfolgt in einer abgedichteten Elektrolysezelle.

Vom Hochdruck-Zwischenspeicher wird der Wasserstoff über ein Druckgefälle in den Fahrzeugtank gefüllt. Wie bereits ausgeführt, erwärmen sich das Gas und der Tank durch die Befüllung, so dass in kommerziellen Applikationen der Wasserstoff gekühlt eingefüllt wird (Cold Fill Anlagen). Die Zapfsäule für gasförmigen Wasserstoff gleicht einer üblichen Abgabestation für Erdgas. Zertifizierte Tankkupplungen sind für PKW und Nutzfahrzeuge erhältlich und gleichen ebenfalls den Erdgaskupplungen [368]. Nach dem Ankuppeln erfolgt ein Druckstoß zur Dichtheitsprüfung, ist diese erfolgreich, beginnt die Betankung über das Druckgefälle zwischen Speicher und Tank. Überfüllung und Überhitzung des Tanks werden durch geeignete Sicherheitsmaßnahmen verhindert. Eine ausgeführte Zapfsäule für 350 bar zeigt Abb. 5.7b. Auch für Gemische aus Wasserstoff und Erdgas sind ähnliche Zapfsäulen in Betrieb.

Ein wichtiger Aspekt der Infrastruktur ist die Fülldauer. Die Betankung eines Fahrzeugs mit gasförmigem Wasserstoff erfolgt innerhalb weniger Minuten. Der resultierende Energiefluss kann wie folgt abgeschätzt werden: 5 kg Wasserstoff enthalten eine Energie

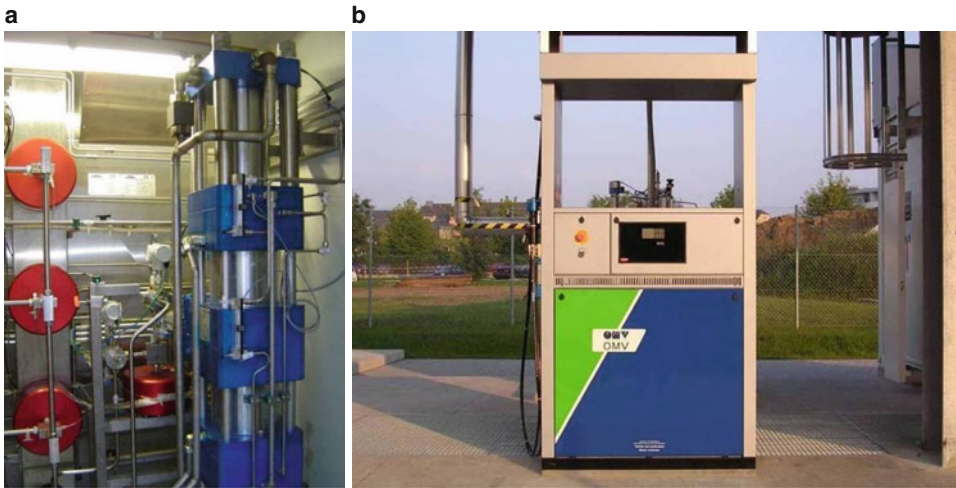


Abb. 5.7 Wasserstoffverdichter für 480 bar und Gaszapfsäule am HyCentA [180]

von 600 MJ (166 kWh). Wenn ein Tank damit innerhalb von 5 min oder 300 s gefüllt wird, resultiert daraus eine Betankungsleistung von $600 \text{ MJ} / 300 \text{ s} = 2 \text{ MW}$. Dies reicht an die Werte heran, die derzeit bei Benzin oder Diesel erreicht werden und übersteigt klar die Möglichkeiten eines Festkörperspeichers oder einer Batterieaufladung.

Insgesamt bestehen bei Transport und Speicherung Ähnlichkeiten zwischen den gasförmigen Brennstoffen Wasserstoff und Erdgas. Das früher übliche Stadtgas aus der Vergasung von Kohle enthielt bis 50 % Wasserstoff.

5.3 Flüssige Speicherung

Die Dichte von flüssigem Wasserstoff liegt deutlich über der des komprimierten Gases. Allerdings erfordert die Verflüssigung einen hohen Energieaufwand, die Komplexität der Einrichtungen für Transport, Speicherung und Abgabe des flüssigen Wasserstoffs ist beträchtlich. 1898 gelang dem 1842 in Schottland geborenen Forscher James Dewar erstmals die Verflüssigung von etwa 20 cm^3 Wasserstoff. Dewar bestimmte dessen Siedetemperatur mit 20 K bei einem Druck von 1 bar. Zur Abkühlung des Wasserstoffs benutzte er flüssige Luft, dann verdichtete er den Wasserstoff. Durch die anschließende Entspannung in einer Drossel brachte Dewar den Wasserstoff schließlich auf Verflüssigungstemperatur.

Mit der Entwicklung des Wasserstoffraketenantriebs stieg der Bedarf an flüssigem Wasserstoff. Die großtechnische Verflüssigung wurde durch die US Air Force vorangetrieben. Im Rahmen des Apolloprogramms wurde die erste große Verflüssigungsanlage gebaut. Heute sind weltweit Verflüssigungsanlagen für eine Kapazität von 270 t Wasserstoff pro Tag installiert, der größte Teil davon in den USA. Die größte Anlage produziert



Abb. 5.8 Wasserstoffanlage in Leuna (D). (Quelle: Linde [233])

60 t Wasserstoff pro Tag bei einem Energiebedarf von etwa 40 MJ/kg (11 kWh/kg, ca. 30 % des Heizwerts). In Europa gibt es drei kleinere Anlagen, die flüssigen Wasserstoff mit etwas geringerem Wirkungsgrad produzieren. Air Liquide betreibt eine Anlage in Lille, Frankreich, mit ca. 10 t/d. Air Products produziert in den Niederlanden ca. 5 t/d und Linde betreibt eine Anlage in Leuna, Deutschland, mit 5 t/d, siehe Abb. 5.8.

5.3.1 Verflüssigung und Verdichtung

Das Prinzip der Wasserstoffverflüssigung wird an Hand des Ts -Diagramms in Abb. 5.9 erläutert, vgl. auch [276, 282].

Im Idealfall einer isobaren Abkühlung bei Umgebungsdruck p_N bis zum Taupunkt TP und anschließende Kondensation bis zum Siedepunkt SP gilt für die abzuführende Kühlwärme:

$$q_K = h_2 - h_1.$$

Für die in Abb. 5.9 hellgrau eingetragene Kühlwärme $q_K = q_{\text{rev}}$ erhält man damit:

$$q_K = -0,888 - 3959 = -3960 \text{ kJ/kg.}$$

Das sind etwa 3,3 % des Heizwerts von Wasserstoff. Diese Kühlung wäre theoretisch mit flüssigem Helium möglich, allerdings ist diese Variante praktisch nicht wirtschaftlich darstellbar. Daher ergänzt man die isobare Abkühlung zu einem idealen Kreisprozess zwischen der Umgebungstemperatur T^0 und der Siedetemperatur. Für die zuzuführende

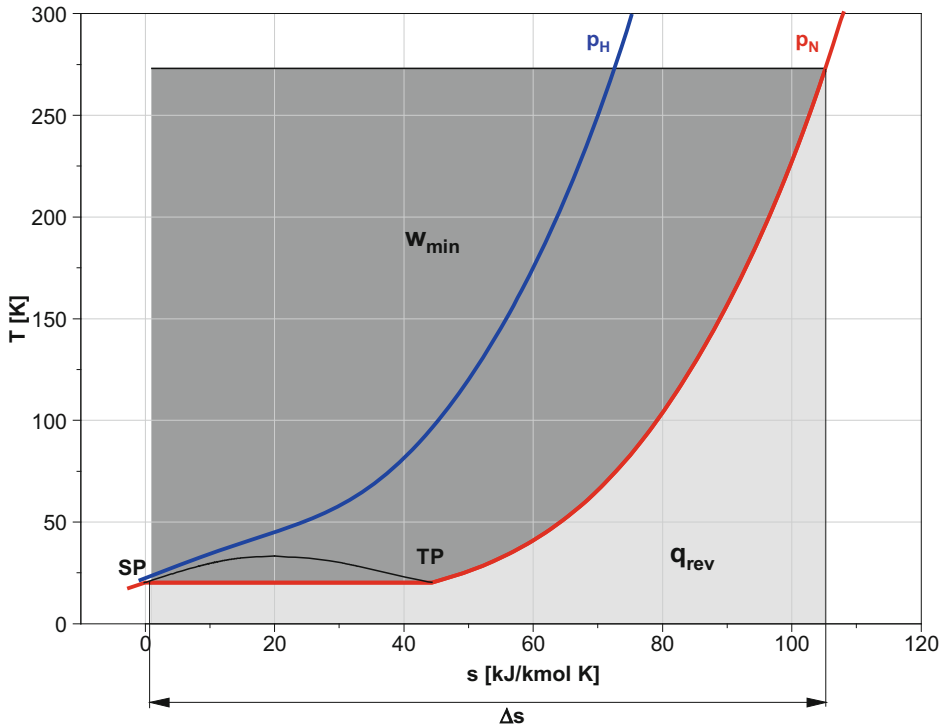


Abb. 5.9 Ts-Diagramm zur Wasserstoffverflüssigung

minimale Arbeit w_{\min} gilt dabei:

$$w_{\min} = q_{\text{zu}} - q_{\text{ab}} = T^0 \Delta s - q_K.$$

Für die in Abb. 5.9 dunkelgrau eingetragene Arbeit erhält man:

$$w_{\min} = 16.092 - 3960 = 12.132 \text{ kJ/kg.}$$

Das sind etwa 10 % des Heizwerts von Wasserstoff. Neben diesem Niederdruckverfahren, bei dem der Wasserstoff bei einem Druck p_N unter dem kritischen Druck durch das Zweiphasengebiet verflüssigt wird, gibt es auch die Möglichkeit des Hochdruckverfahrens, das bei überkritischen Drücken p_H arbeitet. Beim Hochdruckverfahren tritt kein Phasenübergang auf, was Vorteile für die Auslegung der Wärmetauscher bietet, allerdings wird die Anlagenkonstruktion insgesamt aufwändiger.

Aus dem für die Verflüssigung in der Praxis angegebenen Energiebedarf von etwa 30 % des Heizwerts von Wasserstoff folgt, dass der Idealprozess so nicht umgesetzt werden kann. In den großtechnisch eingesetzten Verfahren wird der Wasserstoff zunächst auf Drücke um 30 bar verdichtet. Es folgt eine Abkühlung in Wärmetauschern mit günstig verfügbarem flüssigem Stickstoff bis ca. 80 K. Im Temperaturbereich von 80 bis 30 K wird

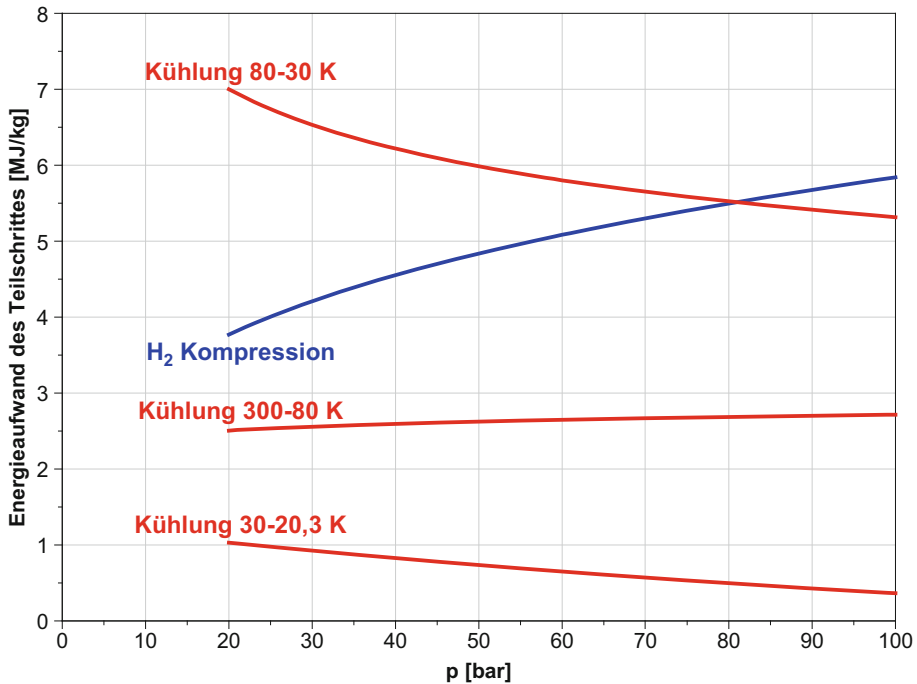


Abb. 5.10 Energieaufwand der Teilschritte der Verflüssigung

mit Expansionsturbinen gekühlt. Dabei wird Wasserstoffgas komprimiert, gekühlt und in Turbinen die Temperatur weiter gesenkt. In diesen Bereich fällt auch die katalytische ortho-para-Umwandlung des Wasserstoffs, die exotherm verläuft und daher zusätzliche Kühlenergie benötigt. Die letzte Stufe der Abkühlung von 30 K auf 20 K erfolgt in Joule-Thomson-Drosseln, wobei der positive Joule-Thomson-Koeffizient von Wasserstoff in diesem Bereich bei der Expansion zur Abkühlung genutzt wird. Die Aufschlüsselung des Energieaufwands für die einzelnen Schritte des Prozesses in Abb. 5.10 zeigt, dass neben der Kompression vor allem die Kühlung von 80 K auf 30 K einen sehr hohen Energiebedarf aufweist [282]. Verbesserungen der Effizienz der Verfahren zur Verflüssigung wurden untersucht [184].

Verdichtung

Wasserstoff wird oft bei hohen Drücken benötigt, etwa für die gasförmige Speicherung bei Drücken zwischen 300 und 900 bar oder als Treibstoff für Raketen (20 bis 30 bar) oder Verbrennungskraftmaschinen (bis 10 bar bei äußerer Gemischbildung, bei 150 bar und mehr bei innerer Gemischbildung). Anstatt den Wasserstoff gasförmig zu verdichten, besteht die Möglichkeit bei Vorliegen der flüssigen Phase den Wasserstoff tiefkalt mit Krypumpen zu komprimieren.

Infolge der weitgehenden Inkompressibilität von Flüssigkeiten benötigt die Verdichtung eines flüssigen Mediums nur einen Bruchteil der Arbeit der Verdichtung im gasförmigen Zustand. Beispielhaft zeigt Tab. 5.4 den Vergleich der spezifischen Arbeiten für isentrope Verdichtung w_s von flüssigem und gasförmigem Wasserstoff von 1,1 bar und 20,56 K auf 150 und 300 bar [90]. Die spezifischen Arbeiten sind im gasförmigen Zustand um einen Faktor 5 bis 6 höher. Die isentrope Verdichtung auf 300 bar überschreitet die kritische Dichte, so dass der Wasserstoff als überkritisches Fluid vorliegt, die Enthalpie h_2 ist in der Tabelle blau hinterlegt. Die Leistungsangaben P_s beziehen sich auf einen Massendurchsatz von ca. 12,8 kg/h.

Beim Einsatz von Krypumpen für flüssigen Wasserstoff sind eine Reihe von Fragen in der Konstruktion und der Werkstoffwahl zu lösen. Da der Wasserstoff nicht verunreinigt werden darf, müssen die Pumpen ohne Schmiermittel auskommen, auch die Abdichtung stellt eine Herausforderung dar. Die entscheidende Frage ist aber, ob die Pumpe direkt im flüssigen Wasserstoff eingetaucht arbeitet oder außerhalb des Kryotanks liegt. Im ersten Fall befindet sich die Pumpe immer auf Tieftemperatur und fördert nur flüssigen Wasserstoff, allerdings wird durch den erforderlichen Antrieb der Pumpe Wärme in den Kryotank eingebracht, was wegen der resultierenden Verdampfungsverluste unerwünscht ist. Auch die Wartung der Pumpe ist erschwert. Liegt die Pumpe außerhalb des Tanks und damit auf höherem Temperaturniveau, muss die Pumpe für die Förderung kalt gefahren werden. Die Pumpe muss in diesem Fall als Zweiphasenverdichter ausgelegt werden, weil der flüssige Wasserstoff zunächst verdampft und die Pumpe kühlt bis die kritische Temperatur unterschritten wird. Erst ab dann kann flüssiger Wasserstoff gefördert werden. Eine Reihe von ausgeführten Krypumpen wurde vorgestellt, praktisch zeigte sich die Anwendung als zu aufwändig [61, 90, 122, 123, 379].

Tab. 5.4 Arbeitsaufwand für die Verdichtung von Wasserstoff

Isentrope Verdichtung, H ₂ als reales Fluid							
flüssig, einstufig							
p_1 [bar]	T_1 [K]	p_2 [bar]	T_2 [K]	h_1 [kJ/kg]	h_2 [kJ/kg]	w_s [kJ/kg]	P_s [kW]
1,1	20,54	150	26,13	273,4	471,3	197,9	0,70
1,1	20,56	300	30,1	273,4	654,2	380,8	1,35
gasförmig, einstufig							
1,1	20,56	150	139,1	717,8	1993,0	1275,2	4,52
1,1	20,56	300	173,6	717,8	2531,0	1813,2	6,42
					überkritisch		

5.3.2 Tanksysteme und Infrastruktur

Als Kryospeicher für flüssigen Wasserstoff werden Systeme eingesetzt, die aus einem Innentank und einem Außenbehälter bestehen, zwischen denen zur Isolation ein Vakuumraum liegt, siehe Abb. 5.11. Das Vakuum verhindert den Wärmetransport durch Konvektion. Der für die Tanks meist verwendete austenitische Edelstahl behält auch bei sehr niedrigen Temperaturen sein gutes Verformungsvermögen und neigt nicht zur Versprödung. Der evakuierte Raum zwischen den beiden ineinander gefügten Behältern enthält in der Regel eine vielschichtige Isolation (MLI – Multi Layer Insulation) mit mehreren Lagen Aluminiumfolie im Wechsel mit Glasfaser-Matten, die den Wärmetransport durch Strahlung minimieren sollen. Wärmetransport durch Leitung tritt an den Distanzhaltern zwischen den beiden Behältern auf sowie bei allen Durchführungen wie an den Leitungen zur Befüllung und Entnahme.

Durch den unvermeidbaren Wärmeeintrag kommt es zum Verdampfen des siedenden Wasserstoffs im Behälter und damit zu einer Zunahme von Druck und Temperatur. Behälter für flüssigen Wasserstoff sind daher stets mit einem geeigneten Druckentlastungssystem und einem Sicherheitsventil auszustatten. Die Flüssigspeicherung erfolgt also in einem offenen System, bei dem nach einer Druckaufbauphase ab Erreichen des so genannten Boil-Off-Drucks Wasserstoff abgeblasen werden muss. Der austretende Wasserstoff wird katalytisch verbrannt oder ins Freie abgelassen.

Die Abdampfverluste liegen bei heutigen Tankanlagen in der Größenordnung von etwa 0,3 bis 3 % pro Tag, wobei größere Tankanlagen wegen der geringeren Oberfläche im Verhältnis zum Volumen im Vorteil sind. Die Kugel hat von allen geometrischen Formen das kleinste Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Dies bedeutet, dass der mögliche Wärmeeintrag von außen am geringsten ist und außerdem bei Belastung die Spannungen

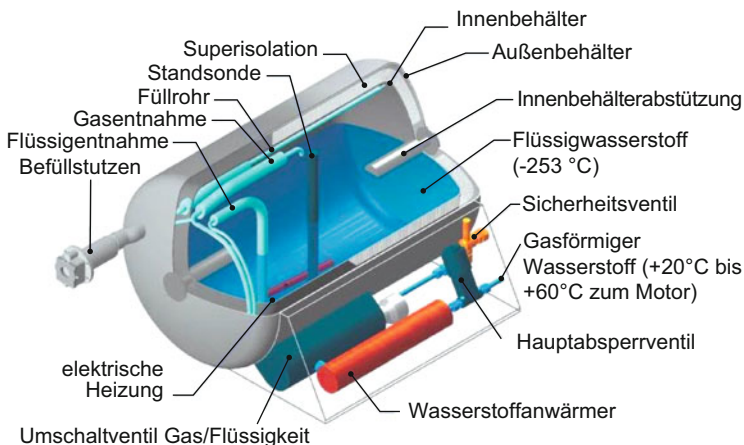


Abb. 5.11 Tanksystem für flüssigen Wasserstoff. (Quelle: Linde [233])

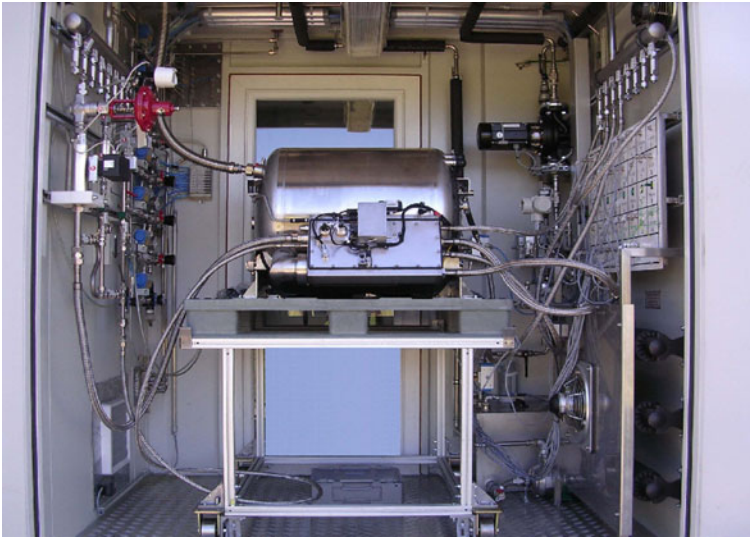


Abb. 5.12 Prüfung eines LH₂-Tanksystems am HyCentA

gleichmäßig verteilt sind. Nachteilig bei Kugeltanks ist jedoch die aufwändige Herstellung. Außerdem ist die freie Oberfläche der Flüssigkeit im Inneren bei teilweise leerem Kugeltank größer als bei einem stehenden Zylinder, weswegen in der Praxis meist Zylindertanks gewählt werden.

Um den flüssigen Wasserstoff bei Bedarf aus dem Tank entnehmen zu können, wird absichtlich Wärme eingebracht, beim Fahrzeug etwa über das Motorkühlwasser. Dadurch wird Wasserstoff verdampft, der Druck im Tank steigt und Wasserstoff wird über das Druckgefälle entnommen.

Heutige automotive Flüssigwasserstoffbehälter erreichen gravimetrische und volumetrische Energiedichten von 0,06 kg H₂/kg oder 2 kWh/kg bzw. 0,04 kg H₂/dm³ oder 1,2 kWh/dm³. Das Flüssigtanksystem für die erste Kleinserienanwendung eines Fahrzeugs mit Verbrennungsmotor, den BMW Hydrogen 7, wurde von MAGNA STEYR in Graz gebaut [236]. Jedes Tanksystem wurde auf Funktionalität, Isolierung, Druckaufbau und Boil-Off am HyCentA getestet, siehe Abb. 5.12. Das Tanksystem speichert 9 kg Wasserstoff bei einem Systemgewicht von ca. 150 kg und einem Systemvolumen von ca. 170 l. Dies erlaubt eine Reichweite von etwa 250 km, Kosten für das Tanksystem sind nicht veröffentlicht [96].

Infrastruktur

Außer dem Tank selbst ist auch die Infrastruktur für flüssigen Wasserstoff technisch aufwändig: Transferleitungen, Ventile, Betankungskupplungen usw. sind ebenfalls vakuumisoliert auszuführen. Stellen mangelhafter Isolierung von Leitungen bilden Kältebrücken, die sich äußerlich dadurch bemerkbar machen, dass Wasser aus der Umgebungsluft dort

kondensiert und Eis bildet. Bei nicht isolierten Leitungen kann es durch die tiefe Temperatur des flüssigen Wasserstoffs auch lokal zur Luftverflüssigung kommen. Alle mit Wasserstoff in Berührung kommenden Bauteile müssen aus geeigneten Werkstoffen wie austenitischen Edelstählen bestehen, die Wasserstoffdiffusion verhindern und nicht zur Versprödung neigen. Bei jeder Rohrleitung und bei jedem Behälter muss sichergestellt werden, dass sich keine Luft und damit kein Sauerstoff im System befindet, bevor Wasserstoff eingefüllt wird. Behälter und Rohrleitungen werden daher vor der Befüllung mit Helium gespült. Üblich ist die mehrmalige Druckwechselspülung, bei der wiederholt Helium bei erhöhtem Druck in das entsprechende Gefäß eingebracht und dieses dann entspannt wird. Um in einen Behälter von Umgebungstemperatur flüssigen Wasserstoff einfüllen zu können, muss der Behälter zunächst kalt gefahren werden, d. h., seine Temperatur muss unter die kritische Temperatur von Wasserstoff bei 33 K abgesenkt werden. Dies erfolgt durch Besspülen mit flüssigem Wasserstoff, der durch seine Verdunstungskälte den Behälter abkühlt. Das Kaltfahren verursacht nicht unwesentliche Verluste, wenn der zur Kühlung verwendete Wasserstoff nicht weiter verwendet, sondern in die Umgebung abgelassen wird.

Drucktanks, Kryotanks und Feststoffspeicher werden heutzutage hauptsächlich in LKW oder Zügen transportiert. Stand der Technik stellt der Transport von LH₂ in 12-Meter-Containern dar. Diese Container gibt es mit und ohne Kühlung durch Ummantelung mit flüssigem Stickstoff. Die Zeit bis zum Boil-Off beträgt für diese Container 30 Tage, mit Stickstoffummantelung 60 Tage.

Flüssigwasserstoffinfrastruktur am HyCentA

In den Jahren 2005 bis 2010 war am HyCentA eine Flüssigwasserstoffinfrastruktur in Betrieb. Diese bestand aus einem Großtank zur Speicherung von ca. 1000 kg Wasserstoff und aus einem Konditionierbehälter für ca. 60 kg Wasserstoff, siehe Abb. 5.13, aus dem die Prüfstände und die Abgabestelle versorgt wurden.

Technische Daten Standtank:

Abmessungen	D × H: 3000 × 9050 mm (Gesamthöhe inklusive Kamin 12.550 mm)
Volumen	17.600 l
Leergewicht	16 t
Gesamtgewicht inkl. Füllung	17,2 t
Betriebsdruck	8 bar
Max. zul. Betriebsdruck	12 bar
Verdampfungsrate	0,9 % pro Tag

Der Standtank besteht aus einem Innenbehälter aus kaltzähem Chrom-Nickel-Stahl und einem Außenbehälter aus Baustahl. Zwischen den beiden Behältern liegt eine evakuierte Isolierschicht mit einer MLI aus 50 Lagen Aluminiumfolie und Glasfaser. Wärmebrücken durch Wärmeleitung bilden sich an Aufhängungspunkten zwischen Innen- und Außen-



Abb. 5.13 Kryospeicher für Wasserstoff mit Befüllstutzen am HyCentA

behälter sowie an Durchführungen für Anschlüsse und Sensorik. Der Standtank wird elektronisch überwacht und ist mit einem Druckregelsystem ausgestattet, das einen einstellbaren Systemdruck zwischen 5 und 10 bar hält. Wird kein Wasserstoff entnommen, steigt der Druck im Tank an. Beim Erreichen des oberen Grenzdrucks öffnet ein Boil-Off-Ventil und gasförmiger Wasserstoff wird über den Kamin ins Freie abgeblasen. Sämtliche für die Befüllung, Entnahme und für den Betrieb benötigten Armaturen befinden sich vorne am Standtank. Dazu gehören die Sicherheitsventile, die bei 13 bar in den Kamin öffnen, die Anzeigen für Tankdruck und Tankstand sowie der vakuumisolierte Befüllstutzen. Das Tankvolumen von 17.600 l fasst bei einem Druck von 5 bar (entspricht einer Dichte von $60,22 \text{ kg/m}^3$) eine Masse von etwa 1060 kg Wasserstoff. Der Tankstand wird über eine Differenzdruckmessung zwischen Kopfraum und Boden im Tank über den hydrostatischen Druck bestimmt. Der flüssige Wasserstoff wird in Spezialfahrzeugen mit einem vakuumisolierten Trailer angeliefert. Über einen Verbindungsschlauch zwischen Tankfahrzeug und Befüllstutzen wird der Standtank über die Druckdifferenz zwischen Fahrzeug und Tank befüllt. Die Entnahme des flüssigen Wasserstoffs aus dem Standtank erfolgt über ein vakuumisoliertes Faltenbalgventil. Wird Wasserstoff gasförmig benötigt, wird dieser aus dem Kopfraum des Standtanks entnommen, was den Tankdruck senkt. Bei größeren Entnahmemengen wird flüssiger Wasserstoff in Verdampfern verdampft, das sind Wärmetauscher aus gerippten Edelstahlrohren, die Wärme aus der Umgebungsluft beziehen. Bei Bedarf wurde der gasförmige Wasserstoff am HyCentA über einen Kolbenkompressor auf maximal 480 bar verdichtet.

Alle Flüssigverbraucherstationen der Anlage werden vom Standtank über Rohrleitungen und Kaltventile versorgt, die analog zum Standtank vakuumisoliert ausgeführt sind. Für die Versorgung der Prüfstände und der Abgabestation wird der flüssige Wasserstoff zunächst in einen vakuumisolierten **Konditionierbehälter** geführt. Dieser hat ein Fassungsvermögen von 1000 l und wird vom Standtank über ein Druckgefälle befüllt. Der

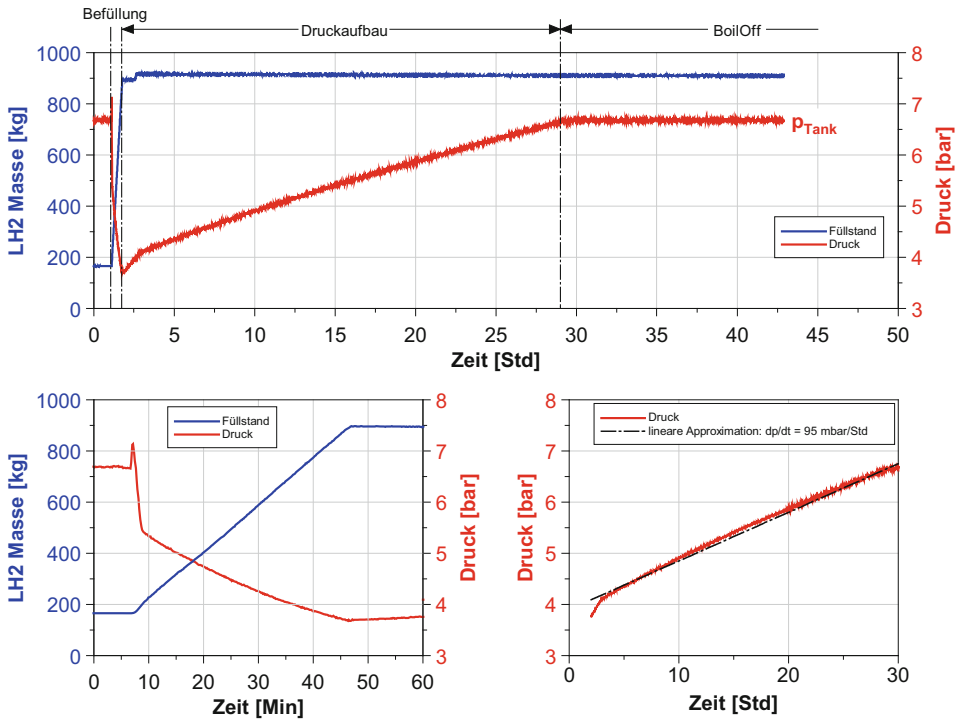


Abb. 5.14 Verlauf von Druck und Füllstand im Großtank

Wasserstoff kann dort über ein elektronisches Druckregelsystem auf Drücke zwischen 2 und 4 bar konditioniert werden.

Die wichtigsten Betriebsdaten von Großtank und Konditionierbehälter wie Behälterdruck und Füllstand des flüssigen Wasserstoffs wurden in der elektronischen Datenverarbeitungsanlage des HyCentA erfasst und gespeichert.

Abb. 5.14 zeigt die gemessenen Verläufe von Druck und Flüssigwasserstofffüllstand im Standtank während und nach einer Befüllung des Tanks. Im oberen Bildteil sind die Verläufe über einen Zeitraum von 50 h dargestellt, der untere Bildteil zeigt zeitlich höher aufgelöst den Betankungsvorgang sowie das Druckaufbauverhalten. Man erkennt folgende Charakteristika:

Betankungsvorgang Zunächst wird der Druck im Großtank abgesenkt, um ein Überströmen des flüssigen Wasserstoffs aus dem Trailer in den Großtank zu ermöglichen. Da während der Betankung das Abgasventil offen bleibt, sinkt der Druck während der Betankung noch weiter ab, erst nach Beendigung der Betankung beginnt der Druck wieder anzusteigen. Eine zeitlich höher aufgelöste Darstellung zeigt Abb. 5.14 unten links. Der Betankungsvorgang dauert etwa 45 min.

Druckaufbau Da trotz der Vakuumisolierung des Tanks ein Wärmeeintrag nicht vollständig verhindert werden kann, kommt es zum Verdampfen von Wasserstoff und damit zu einem Druckanstieg im Tank. Die zeitlich höher aufgelöste Darstellung unten rechts in Abb. 5.14 zeigt, dass der Druckanstieg in guter Näherung als linear betrachtet werden kann.

Boil-Off Erreicht der Druck im Tank den gewünschten Arbeitsdruck p_{Tank} , der durch die Anlagensteuerung vorgegeben werden kann, so muss Wasserstoff abgeblasen werden um einen weiteren Druckanstieg zu vermeiden. Durch dieses so genannte Boil-Off wird der Behälter zum offenen System. In Abb. 5.14 erkennt man, dass beim gegebenen Arbeitsdruck von 6,7 bar das Boil-Off etwa 30 h nach dem Ende der Betankung einsetzt.

Thermodynamische Modellierung

Mit einem relativ einfachen thermodynamischen Modell für die geschlossenen und offenen Systeme der Behälter und der Leitungen lassen sich die relevanten Vorgänge einer Flüssigwasserstoffinfrastruktur prinzipiell beschreiben, nämlich der Druckaufbau durch Wärmeeintrag, das Abdampfen durch Wärmeeintrag (Boil-Off), das Ausströmen zur Druckabsenkung sowie der Befüllvorgang und das Kaltfahren [92, 140, 204, 216, 217, 231, 311].

Die Infrastruktur am HyCentA wurde thermodynamisch detailliert unter Verwendung auch eines Nicht-Gleichgewichtsmodells modelliert [213], die Ergebnisse geben das Verhalten gut wieder, siehe exemplarisch den Vergleich Messung – Simulation einer Befüllung des Großtanks in Abb. 5.15.

Bei der Betankung eines Fahrzeugs mit flüssigem Wasserstoff treten eine Reihe von Verlusten auf, die am HyCentA mit entsprechendem experimentellen und simulatorischen Aufwand quantifiziert wurden [92, 213]:

- **Verlust durch Kaltfahren:** Der mit Abstand größte Verlustanteil wird durch das Kaltfahren verursacht, bei dem flüssiger Wasserstoff verdampft und abgeblasen wird, bis die Leitungen und Behälter auf die erforderliche Tieftemperatur unter den kritischen Punkt abgekühlt sind. Bei warmen Komponenten liegt dieser Verlust in der Größenordnung des in den Tank gefüllten Wasserstoffs, also bei 100 %, bei bereits kalten Komponenten zwischen 20 und 30 %.
- **Verlust durch Wärmeeintrag:** Auch bei kalten Leitungen kann Wärmeeintrag nicht vollständig vermieden werden, so dass weiterhin Wasserstoff verdampft. Die entsprechenden Verluste liegen zwischen 5 und 10 %.
- **Verlust durch Rückgas:** Damit eine flüssige Wasserstoffmasse in den Tank gefüllt werden kann, muss das entsprechende Volumen durch Rückgas aus dem Tank entfernt werden, damit der Tankdruck konstant bleibt. Dieser Verlustanteil beträgt um die 5 %.
- **Verlust durch Druckabfall:** Durch Reibung und Querschnittsverengungen nimmt der Druck in den Leitungen ab. Dies bedeutet eine Abnahme der Verdampfungstemperatur und damit ein Verdampfen von Wasserstoff. Dieser Verlustanteil beträgt etwa 5 bis 10 %.

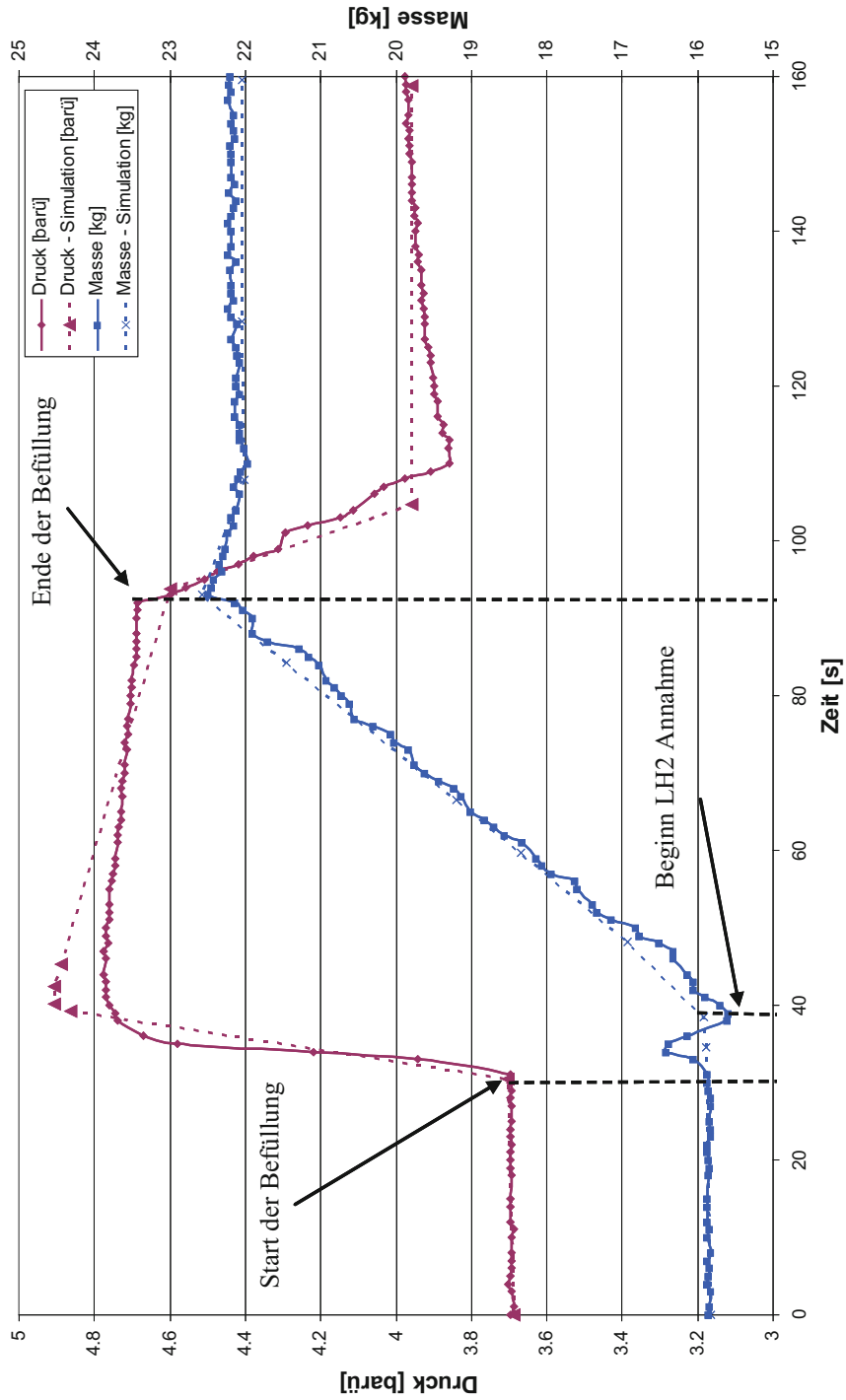


Abb. 5.15 Vergleich Simulation – Messung von Druck und Masse LH2

Zur Minderung der Rückgasverluste kann Wasserstoff unterkühlt aus dem Konditionierbehälter entnommen werden. Dieses **Unterkühlen** erreicht man durch eine plötzliche Druckerhöhung im Behälter durch Aufdrücken mit gasförmigem Wasserstoff. Durch die Druckzunahme steigt die Verdampfungstemperatur auf der Sättigungslinie im thermodynamischen Gleichgewicht. Da der Temperatenausgleich aber längere Zeit erfordert, tritt zunächst eine isotherme Druckerhöhung ein, die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs liegt dann unter der Gleichgewichtstemperatur (unterkühltes Fluid). Der Wasserstoff kann somit Wärme bis zum Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts aufnehmen, ohne dass es zu Verdampfungsverlusten kommt.

5.4 Hybride Speicherung

Verwendet man den Begriff „Hybrid“ für eine Kombination unterschiedlicher Technologien, kann man von einer Reihe hybrider Speicherverfahren für Wasserstoff sprechen, die diskutiert werden. Kühlt man Wasserstoff unter den Erstarrungspunkt bei $-259\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab, erhält man ein Gemisch aus flüssigem und festem Aggregatzustand, einen Matsch, der „Slush“ genannt wird. Dieser verspricht höhere Dichten, erfordert aber einen hohen Herstellungsaufwand. Auch die „kaltverdichtete“ Speicherung von Wasserstoff als überkritischem Fluid wird untersucht. Einige Verfahren wurden und werden umgesetzt, eine großtechnische Anwendung ist wegen des meist erheblichen apparativen Aufwands nicht in Sicht [275].

Die Möglichkeiten und Grenzen der Speicherung von Wasserstoff als Reinstoff folgen aus den Zustandsdiagrammen. Die Dichte jeden Stoffs hängt von Druck und Temperatur ab. Für Gase überwiegt dabei die Druckabhängigkeit. Bei Annäherung an den kritischen Punkt nimmt der Einfluss der Temperatur stark zu. Die Dichte von Wasserstoff als realem Fluid über dem Druck mit der Temperatur als Parameter zeigt Abb. 5.16, in Abb. 5.17 ist die Dichte über der Temperatur mit dem Druck als Parameter dargestellt. Beide Abbildungen zeigen den Bereich niedriger Temperaturen mit dem kritischen Punkt CP und der Tripeltemperatur für den festen, flüssigen und gasförmigen Zustand TPS, TPL und TPV sowie den Phasengrenzlinien. Man erkennt das Potential für hohe Dichten bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken.

Überkritische Speicherung

Ein Stoff bei Temperaturen und Drücken über den kritischen Werten wird als „überkritisches Fluid“ bezeichnet, die Zustandsgrößen liegen zwischen denen des gasförmigen und flüssigen Zustands. Bei Wasserstoff trifft das auf Temperaturen über $33,2\text{ K}$ und Drücke über $31,1\text{ bar}$ zu. Wie aus Abb. 5.17 ersichtlich ist, erreicht der Wasserstoff bei 350 bar und 35 K eine Dichte von 80 kg/m^3 . Diese liegt über der Dichte der gesättigten Flüssigkeit. Die Speicherung als überkritisches Fluid wird als kaltverdichtete Speicherung (cryo-compressed) bezeichnet. Durch das Entfallen des Phasenübergangs können Abdampfverluste verringert werden, die Druckaufbauzeit wird größer, weil hohe Drücke zugelassen wer-

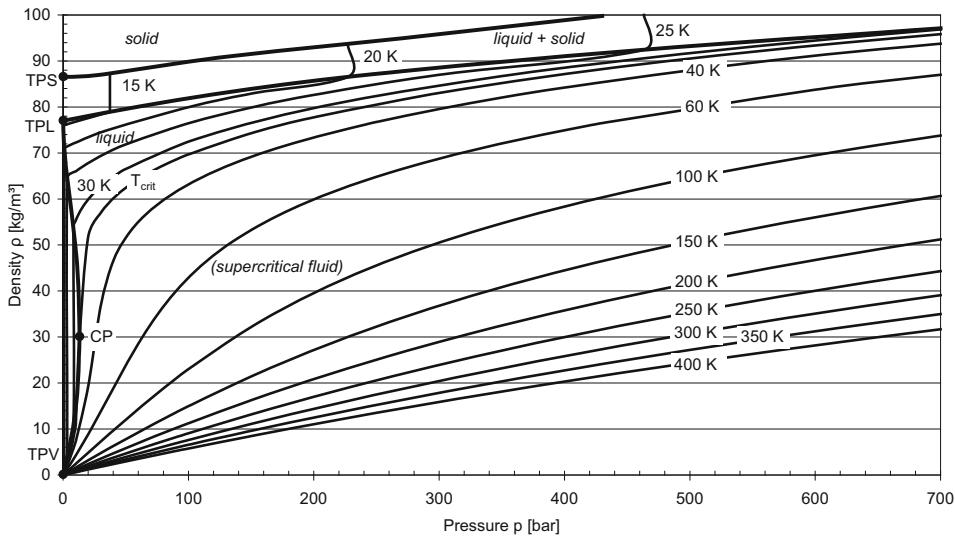


Abb. 5.16 Dichte von Wasserstoff als Funktion von Druck und Temperatur [210]

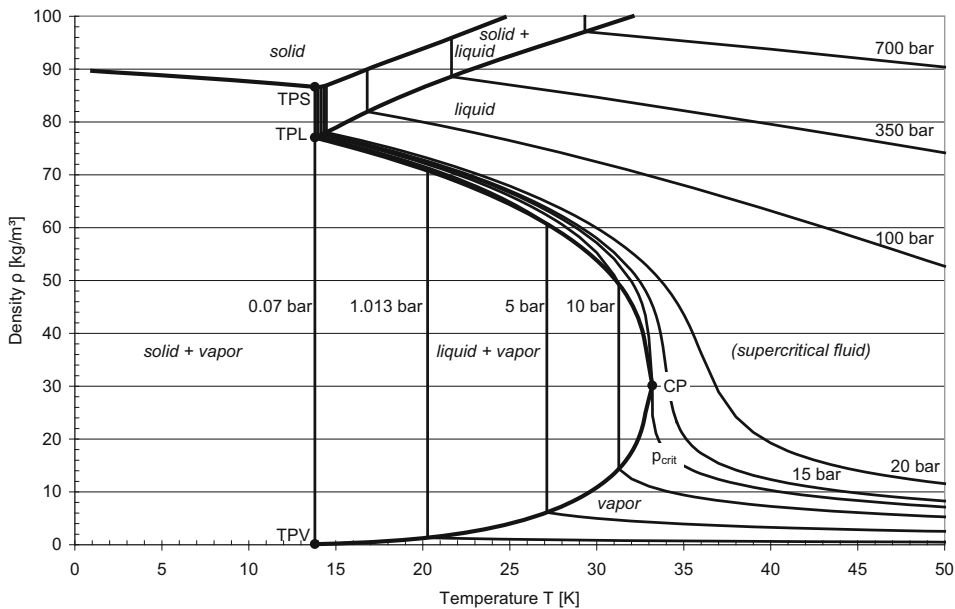


Abb. 5.17 Dichte von Wasserstoff als Funktion von Temperatur und Druck [210]

den [98]. Durch den unvermeidbaren Wärmeeintrag steigt der Druck im Tank dennoch an, bis beim Erreichen des Grenzdrucks ein Boil-Off-Prozess in Gang gesetzt werden muss. Durch die Kombination von Hochdruck und Tieftemperatur sind die Anforderungen an die Tanksysteme und die Infrastruktur sehr hoch.

Slush

Hydrogen Slush ist ein zweiphasiges Gemisch aus festen Wasserstoffpartikeln und flüssigem Wasserstoff am Tripelpunkt bei 13,8 K. Bei 50 Masseprozent Festanteil ergibt sich eine Dichte von 82 kg/m^3 , die zwischen den Dichten des Feststoffs und der Flüssigkeit liegt und somit 16 % über der Dichte der siedenden Flüssigkeit bei 1 bar [266]. Da die Sublimationsenergie die Verdampfungsenthalpie übersteigt, weist ein Slushspeicher eine deutlich höhere Druckaufbauzeit als ein Flüssigspeicher auf. Wegen seiner höheren Dichte ist Slush vor allem als Raketentreibstoff von Interesse. Seine Herstellung ist allerdings aufwändig, eine Reihe von Verfahren mit flüssigem Helium und Expansionskühlung sind im Labormaßstab in Erprobung [143].

5.5 Speicherung in physikalischen und chemischen Verbindungen

Viele Stoffe besitzen die Eigenschaft, physikalische oder chemische Verbindungen mit Wasserstoff einzugehen. Die Bindungen können in festen, flüssigen oder gasförmigen Medien erfolgen. Als wesentliche Bewertungskriterien für die Eignung einer Verbindung als Wasserstoffspeicher sind zu nennen:

- Wasserstoffmenge, die pro Gewichts- und Volumeneinheit gespeichert wird
- Bedingungen für die Be- und Entladung des Speichers (Temperatur, Druck, Kinetik)
- Anzahl der möglichen Beladungszyklen (Lebensdauer).

Trotz teilweise theoretisch sehr hoher gravimetrischer und volumetrischer Speicherdichten befinden sich die meisten gebundenen Speicherformen im Versuchs- und Laborstadium. Bei am Markt erhältlichen Feststoffspeichern in Hydriden liegt das Speichergewicht bei rund 30 bis 40 kg pro kg gespeichertem Wasserstoff, das entspricht einer gravimetrischen Speicherdichte von ca. 3 Masseprozent Wasserstoff. Meist erweisen sich die Bedingungen für die Be- und Entladung als aufwändig. Die Speicherung in Verbindungen birgt jedenfalls ein hohes Potential und ist Gegenstand intensiver Forschung. Hier soll auf einige allgemeine Grundlagen hingewiesen werden, Details sind der Literatur zu entnehmen [158, 308, 386].

5.5.1 Physikalische und chemische Adsorption

In Abhängigkeit von Druck und Temperatur adsorbiert Wasserstoff physikalisch in molekularer Form (Physisorption) oder chemisch in atomarer Form (Chemisorption) auf Festkörperoberflächen. Bei der Physisorption kommt es zur Bindung durch Wechselwirkungen ohne strukturelle Änderung des Wasserstoffmoleküls. Die Bindungsenergie ist bei der physikalischen Adsorption deutlich geringer. Der Werkstoff sollte eine große Oberfläche (Poren) besitzen, um die Speicherfläche zu maximieren. Eingehend untersucht wurde die physikalische Adsorption von Wasserstoff auf Kohlenstoff. Kohlenstoffatome können Fullerene bilden, das sind mehrere fünf- und sechseckige Kohlenstoffringe, die ein Gitter formen. Diese Gitter können zu zylindrischen Röhrchen aufgerollt werden, so genannten Nanotubes, siehe Abb. 5.18. Durch physikalische Adsorption an der Oberfläche dieser Gitter wird Wasserstoff bei meist niedrigen Temperaturen von 50 bis 80 K gespeichert. Nach anfänglichen sehr hohen Erwartungen [55] konnten bisher Speicherdichten von 3 bis 5 Gewichtsprozent Wasserstoff umgesetzt werden [159]. Da auch die rasche Freisetzung des gebundenen Wasserstoffs Probleme bereitet, sind noch keine Nanospeicher am Markt. Neuere Forschungen sprechen davon, dass gewisse Kunststoffe (Polyanilin, Polypyrrol) bis zu 8 Gewichtsprozent Wasserstoff speichern können. Untersucht werden etwa auch Kombinationen von physikalischen und chemischen Verfahren.

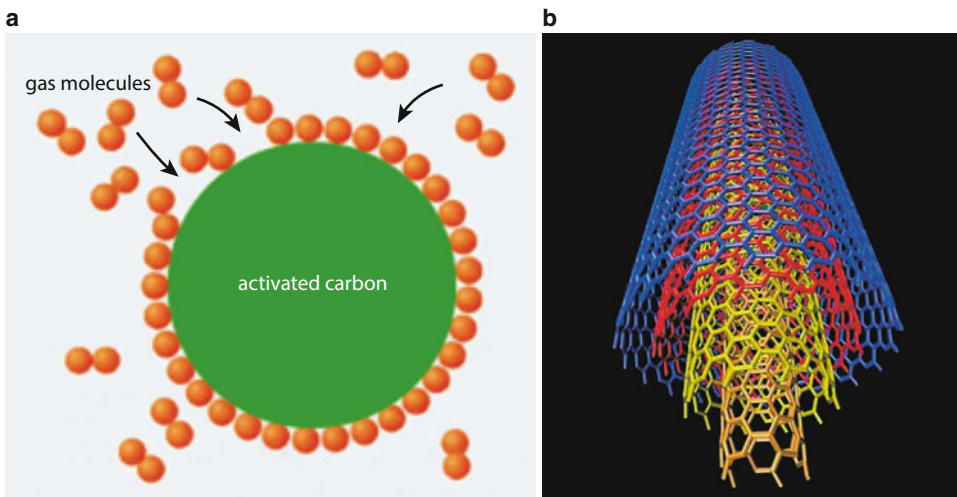


Abb. 5.18 **a** Physikalische Adsorption von Wasserstoff (Quelle: DoE [340]), **b** Struktur von Nanotubes. (Quelle: University of Reading)

5.5.2 Chemische Absorption

Wasserstoffverbindungen mit **Halb- und Nichtmetallen** aus der 3. bis 7. Hauptgruppe sind meist Gase oder Flüssigkeiten. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die Kohlenwasserstoffe (z. B. Methan, Benzin und Diesel) und Wasser. Je nach Polarität der Bindung unterscheidet man Bindungspartner mit formal positiv geladenem Wasserstoff (z. B. Wasser – H_2O , Ammoniak – NH_3 , Salzsäure – HCl), Bindungspartner mit formal negativ geladenem Wasserstoff (z. B. Silane SiH_4 oder Borane B_2H_6) sowie Verbindungen, die schwache polare Wasserstoffbindungen aufweisen und als unpolar oder kovalent bezeichnet werden (z. B. Methan CH_4). Es gibt auch Metalle, die kovalente Hydride bilden können wie z. B. Aluminium, Beryllium und Gallium. Aus einigen flüssigen Wasserstoffverbindungen könnte durch Reformierung direkt an Bord von Fahrzeugen Wasserstoff gewonnen werden. Dem Vorteil der höheren Energiedichte des Ausgangshydrids stehen Nachteile gegenüber wie der Aufwand für den Reformier, der oft hohe Temperaturen, Katalysatoren und Umsetzungszeit benötigt, die Freisetzung von CO_2 bei Kohlenwasserstoffen oder die Giftigkeit mancher Verbindungen. Versuche mit Reformern gibt es z. B. mit Methan, Methanol und Ammoniak.

Salzartige Hydride sind **ionische Verbindungen**, die in einem Ionengitter kristallisieren. Sie besitzen das Hydridion H^- und weisen als Bindepartner elektropositive Alkali- und Erdalkalimetalle, mit Ausnahme von Beryllium, auf (z. B. Alanate wie Lithiumaluminiumhydrid LiAlH_4). Hydridionen H_z finden sich auch in komplexen Verbindungen mit Übergangsmetallen M_y und einem elektropositiven Metall G_x . Diese Hydride werden auch als komplexe Metallhydride bezeichnet und haben die allgemeine Form $\text{G}_x\text{M}_y\text{H}_z$. Es gibt viele Verbindungen dieser Art mit Erdalkalimetallen und Alkalimetallen. Ein Beispiel ist Natriumborhydrid (NaBH_4): $\text{NaBH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4 \text{H}_2$.

Die für die Speicherung von Wasserstoff wichtigsten Hydride sind die **metallischen Hydride**. Elementare Metalle (z. B. Palladium, Magnesium, Lanthan), intermetallische Verbindungen und Leichtmetalle (z. B. Aluminium) sowie bestimmte Legierungen (z. B. TiNi - Ti_2Ni , Mg - Mg_2Ni) sind in der Lage, Wasserstoff zu speichern. Wasserstoffatome werden chemisch ins Metallgitter eingebunden. Das Interesse der Forscher richtet sich insbesondere auf intermetallische Verbindungen, die aus einem Element mit hoher Wasserstoffaffinität und aus einem Element mit niedriger Wasserstoffaffinität bestehen (z. B. ZrMn_2 , LaNi_5 , Mg_2Ni , LiB) [387].

Be- und Entladung metallischer Hydride

Wenn der Wasserstoff auf das Metall trifft, wird das Wasserstoffmolekül zunächst an die Oberfläche gebunden und in seine Atome dissoziiert (Lösungs- α -Phase). Die Wasserstoffatome diffundieren dann in das Material und werden ins Metallgitter eingebaut bis sie die Hydrid- β -Phase bilden, siehe Abb. 5.19 links. Thermodynamisch wird der Vorgang durch Isotherme in einem Druck-Konzentrations-Diagramm dargestellt, siehe Abb. 5.19 rechts. In der α -Phase steigt der Wasserstoffdruck mit der Konzentration $[\text{H}]$ (H-Atom pro Metall-Atom) stark an, bis bei $[\text{H}] = 0,1\text{--}0,2$ der Wasserstoff in die Hydridphase übergeht.

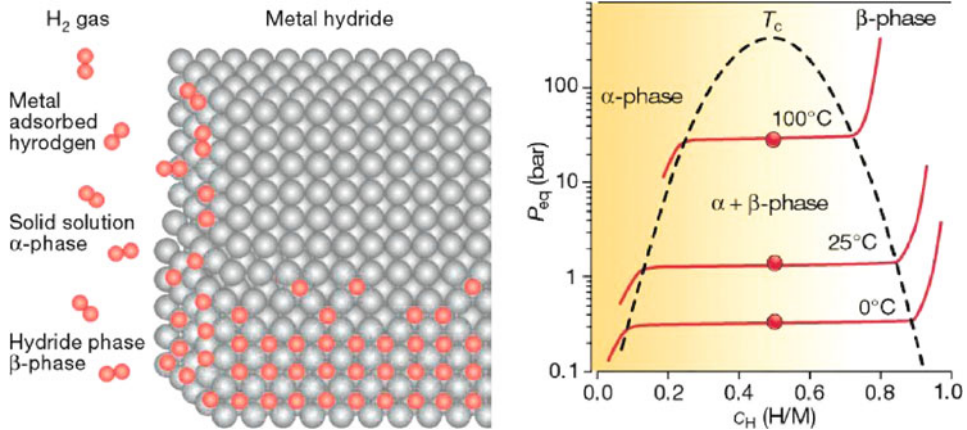


Abb. 5.19 Bildung und Übergangsphasen von Metallhydriden. (Quelle: Schlapbach [308])

Während des Zeitraums der Koexistenz der beiden Phasen wird bei annähernd konstanten Werten für Temperatur und Druck Wasserstoff ins Metallgitter eingebaut. Die Breite des horizontalen Plateaus ist ein Maß dafür, wie viel Wasserstoff reversibel im Hydrid gespeichert werden kann. Ist die Hydridbildung abgeschlossen, steigt der Wasserstoffdruck mit weiterer Konzentrationszunahme stark an. Die Plateaubreite ist von der Temperatur abhängig. Oberhalb der kritischen Temperatur T_c bildet sich kein Plateau mehr aus.

Die Be- und Entladung erfolgt bei Drücken zwischen 1 und 60 bar. Liegt ein Plateau-Gleichgewicht bei Temperaturen um 20 bis 90 °C vor, spricht man von Niedertemperaturhydriden, bei Temperaturen von 200 bis 300 °C von Hochtemperaturhydriden. Für die meisten Hydride hat die Standardbildungsenthalpie einen Wert um $\Delta_B H = 20$ MJ pro kmol H_2 . Bei der exothermen Absorption wird diese Wärme abgegeben, bei der endothermen Desorption muss sie zugeführt werden. Für den Vorgang der Wasserstoffentnahme wird also viel Energie benötigt. In der Realität liegt der Plateaudruck für die Absorption etwas höher als für die Desorption. Man spricht dabei von Hysterese. Wird bei der Absorption nicht genügend Wärme abgeführt, ergibt die steigende Temperatur ein erhöhtes Plateau-niveau und der anliegende Wasserstoffdruck reicht zur Erhaltung der Reaktion nicht mehr aus.

Sicherheitstechnisch haben Hydridspeicher den Vorteil, dass im Falle eines Unfalls oder Lecks die Wärmezufuhr und das Druckniveau zusammenbrechen, was zur sofortigen Inaktivierung der Wasserstofffreisetzung führt. Metallhydride eignen sich vor allem für die Versorgung von Brennstoffzellen, da Verunreinigungen an der Oberfläche des Metalls aufgenommen werden, wodurch Wasserstoff hoher Reinheit freigegeben wird.

Als Nachteile der Hydridspeicher sind neben den teilweise hohen Kosten und dem hohen Gewicht zu nennen, dass die erreichten Speicherdichten noch niedrig sind (2 bis 3 Masseprozent bei den Niederdruckhydriden und 6 bis 8 Masseprozent bei den Hochdruckhydriden) und dass die Be- und Entladung oft nicht einfach zu bewerkstelligen

ist. Die Dauer zur Be- und Entladung ist von der Kinetik von Adsorption, Dissoziation und Diffusion abhängig. Eine große Rolle spielt dabei neben Druck und Temperatur die Oberflächenbeschaffenheit des Metalls. Bei Kontakt mit Sauerstoff bildet sich eine Oxidschicht, die die Chemisorption verlangsamen oder hemmen kann. Einen ähnlichen Effekt bewirken auch Spuren von H_2S , CO oder SO_2 . Oft ist auch die Anzahl der möglichen Zyklen begrenzt. Die Be- und Entladung erfordert in der Regel eine aufwändige Tankstelleninfrastruktur.

Die Wasserstoffatome belegen Plätze im Metallgitter und verzerren dieses trotz ihrer geringen Größe um bis zu 20 Volumenprozent. Die Ausdehnung des Gitters erfolgt anisotrop, also in verschiedene Richtungen unterschiedlich. Dies führt zu strukturellen Spannungen und bei wiederholten Be- und Entladungszyklen zur Rissbildung, das Metall zerfällt mit der Zeit.

Heute werden Hydridspeicher in kleinen Kartuschen zur mobilen Wasserstoffversorgung portabler Kleinverbraucher wie Laborgeräten eingesetzt, vereinzelt in mobilen Anwendungen und in U-Booten [64].

Flüssige organische Speicher

Auch organische und ionische Flüssigkeiten werden als Wasserstoffspeicher erforscht, theoretisch ergeben sich Speicherdichten von 14–20 Massenprozent, im Labormaßstab umgesetzt sind Speicher mit 6–8 Massenprozent [332].

Das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle wurde 1838 von Christian Friedrich Schönbein entdeckt. Im darauf folgenden Jahr konnte der Physiker und Jurist Sir William Robert Grove auf dieser Basis die erste Brennstoffzelle entwickeln. Die Brennstoffzelle konnte sich jedoch gegen die zeitgleich entwickelten mechanisch angetriebenen Dynamomaschinen zur Stromerzeugung nicht durchsetzen. Ihre Anwendung blieb auf Spezialgebiete beschränkt, so hat sie sich als Energiequelle in der Raumfahrt bewährt. In letzter Zeit wird wieder intensiv an der Weiterentwicklung der Brennstoffzelle gearbeitet, die als zukünftiger Energiewandler gilt, der emissionsfrei und mit hohem Wirkungsgrad unabhängig von fossilen Kraftstoffen betrieben werden kann. Obwohl die Brennstoffzelle viele Jahre vor der Verbrennungskraftmaschine erfunden wurde, steht ihre technische Optimierung erst am Anfang.

Vorteile der Brennstoffzelle als Energiewandler sind:

- Direkte Umwandlung von chemisch gebundener Energie in elektrische Energie
- Das Potential höherer Wirkungsgrade bei niedrigen Temperaturniveaus, da sie nicht an den Carnot-Prozess gebunden ist
- Es treten keine Emissionen von Schadstoffen oder Lärm auf, bei Wasserstoff als Brennstoff auch keine CO₂ Emissionen.
- Die Brennstoffzelle arbeitet ohne bewegte Bauteile.
- Hohes Potenzial für geringe Herstellkosten bei hohen Stückzahlen

Herausforderungen der Brennstoffzelle beim derzeitigen Stand der Technik sind:

- Die Brennstoffzelle weist bei geringen Stückzahlen hohe Herstellkosten auf.
- Die Lebensdauer und der Wirkungsgrad von Brennstoffzellen sind weiter zu erhöhen.
- Verbesserung des dynamischen Betriebsverhaltens

Die Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler, eine Art galvanisches Element, der die chemische Reaktionsenergie eines Brennstoffs mit einem Oxidations-



Abb. 6.1 Ausgewählte Anwendungen von Brennstoffzellen

mittel direkt in elektrische Energie wandelt. Die Reaktanten werden im Unterschied zu Batterien kontinuierlich von außen zugeführt. Dabei findet eine Redoxreaktion statt, bei der durch den Elektronenfluss Arbeit verrichtet wird. In Abhängigkeit des Brennstoffzellentyps kommen verschiedene Brennstoffe, z. B. Wasserstoff, Methanol oder Erdgas zur Anwendung. Der Brennstoff dient als Reduktionsmittel der Redoxreaktion. Das Oxidationsmittel ist meist Sauerstoff aus der Umgebungsluft.

Aufgrund der theoretischen Wirkungsgradvorteile, vor allem aber wegen des schadstofffreien und bei Einsatz von Wasserstoff als Brennstoff CO_2 -freien Betriebs gilt die Brennstoffzelle als zukunftsweisende Technologie und findet derzeit großes Interesse in Forschung und Industrie. In den letzten Jahren konnten deutliche Fortschritte erreicht werden und die Brennstoffzelle wird mittlerweile für zahlreiche Anwendungen zu Luft, Wasser und Lande entwickelt, siehe Abb. 6.1. In einigen Anwendungsfeldern hat die Industrialisierung begonnen und erste Fahrzeuge sind in Serienproduktion erhältlich.

Im Folgenden wird kurz auf die Grundlagen der Brennstoffzellentechnologie eingegangen, zur weiteren Vertiefung sei auf die Fachliteratur verwiesen [144, 220, 222, 224, 334].



FREIE FAHRT FÜR NACHHALTIGE MOBILITÄT

AVL REVOLUTIONIERT DIE BRENNSTOFFZELLENENTWICKLUNG

Dank der einzigartigen Synergien zwischen Entwicklung, Simulation und Testen bietet AVL höchst innovative, marktreife und anwendungsspezifische Lösungen für brennstoffzellenbetriebene Fahrzeuge.

IHRE VORTEILE

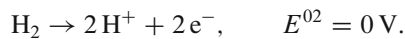
- Entwicklung kundenspezifischer Brennstoffzellensysteme und Fahrzeugsteuerungen, Betriebsstrategien sowie Systemsoftware
- Umfassende Simulation von thermischen und elektrochemischen Vorgängen zur Analyse und Optimierung von PEM Brennstoffzellen
- Bewährte Serien-Entwicklungsumgebung für die Brennstoffzellentechnologie – von Zelle bis Fahrzeug
- Modernster Brennstoffzellensystem-Prüfstand in Betrieb am HyCentA Graz

6.1 Prinzip und Kenngrößen der Brennstoffzelle

Das Prinzip der Brennstoffzelle kann mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Brennstoffen und Elektrolyten realisiert werden. Am Beispiel einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle (H_2/O_2 -BZ), ausgeführt als Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (engl.: PEMFC – polymeric electrolyte membrane fuel cell), wird die prinzipielle Arbeitsweise einer **Einzelzelle** erläutert, siehe Abb. 6.2.

Wasserstoff als Brennstoff wird über die Strömungskanäle zugeführt und diffundiert über die Gasdiffusionsschicht bis an die Anode (Brennstoff- bzw. Wasserstoffelektrode). Der Wasserstoff wird an der Elektrode mit Hilfe des Katalysators zu 2H^+ Ionen (Protonen) oxidiert (engl.: HOR – hydrogen oxidation reaction), wobei zwei Elektronen abgegeben werden. Diese werden von der Anode, hier Minuspol, aufgenommen und abgeleitet.

Oxidation an der **Anode** (Elektronenabgabe):



Der Elektrolyt, Polymerelektrolytmembran mit stark saurem Charakter, ist leitfähig für Protonen H^+ und isolierend für Elektronen e^- (elektrischer Isolator). Zusätzlich trennt die Membran die beiden Gasräume. Die Protonen werden durch die Membran zur Kathode transportiert. Neben der Elektrolytstruktur wird die Protonenleitfähigkeit der Membran vor allem durch die Wassersättigung und die Temperatur bestimmt. Da die Elektronen nicht durch die

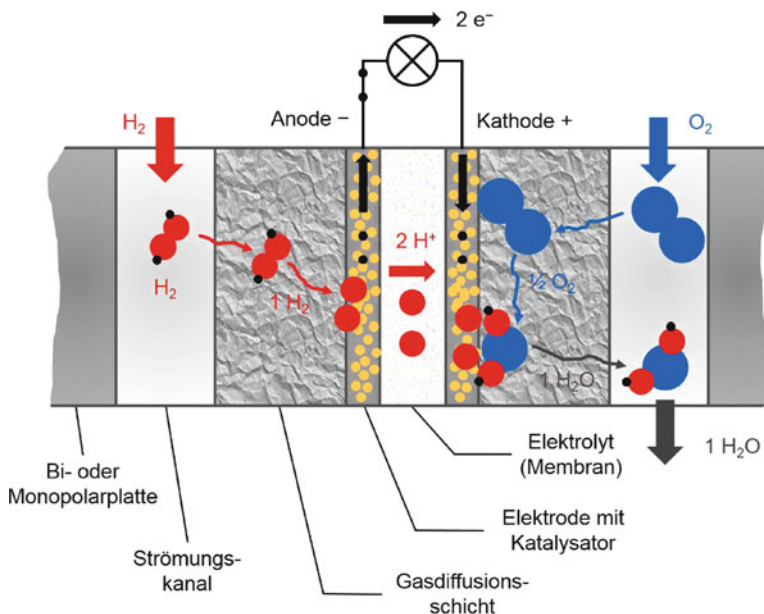
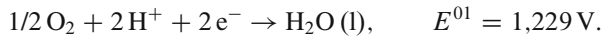


Abb. 6.2 Prinzip der Brennstoffzelle (PEMFC)

Membran geleitet werden, fließen sie auf Grund des Potentialunterschieds über den äußeren Stromkreis zur Kathode. Dabei wird in einem angeschlossenen Verbraucher Arbeit verrichtet. Das Oxidationsmittel (Elektronenakzeptor) Sauerstoff wird wiederum über die Strömungskanäle und die Gasdiffusionsschicht an die Elektrode der Kathode (Sauerstoffelektrode) herangeführt. An der Kathode wird mit Hilfe des Katalysators der Sauerstoff durch Aufnahme der Elektronen reduziert und verbindet sich mit zwei Protonen zu einem Wassermolekül (Produktwasser).

Reduktion an der Kathode (Elektronenaufnahme):



Die Sauerstoffreduktionsreaktion (engl.: ORR – oxygen reduction reaction) kann direkt über den Vier-Elektronen-Mechanismus oder indirekt in mehreren Zwischenschritten über das Zwischenprodukt Wasserstoffperoxid erfolgen. Das Produktwasser diffundiert über die Gasdiffusionsschicht bis in die Strömungskanäle und wird dort mit der Strömung aus der Zelle ausgebracht. Die **Gesamtreaktion** (Redoxreaktion), bei der ein Strom von 2e^- je Molekül H_2 fließt, lautet:



Elektrodenpotentiale werden als Spannung einer Halbzelle gegen eine Wasserstoffelektrode als Bezugs elektrode bei Standardbedingungen, 25°C und 1,013 bar, bestimmt. Der Wasserstoffelektrode wird willkürlich das Potential Null zugeordnet, eine ausführliche Erklärung der Potentialmessung ist der Literatur zu entnehmen [224]. Die Differenz der Elektrodenpotentiale, Kathode minus Anode, ergibt die reversible Zellspannung E^0 .

Kommerzielle Elektroden bestehen aus kohlenstoffgeträgerten Platinnanopartikeln und einem protonenleitfähigen Ionomer. Die Elektroden weisen eine hohe Porosität zur Erzielung einer großen Dreiphasengrenzfläche auf, die für den Ablauf der elektrochemischen Reaktion notwendig ist. In der **Dreiphasengrenze** treffen Gasraum (Bereitstellung der Reaktanten), kohlenstoffgeträgerter Katalysator (Beschleunigung der Reaktion und Elektronenleitung) und Ionomer (Protonenleitung) aufeinander, siehe Abb. 6.3. Nur wenn die ionenleitende Phase, die elektronenleitende Phase, der Katalysator und die Reaktanten gleichzeitig in Kontakt stehen, kann die Reaktion ablaufen. Als Katalysator werden meist Edelmetalle wie beispielsweise Platin oder Palladium eingesetzt.

Zur Bestimmung der elektrochemischen Kenngrößen einer Brennstoffzelle wie Thermoneutralspannung (Heizwertspannung), Standardpotential, reversible Zellspannung und Wirkungsgrad werden die Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H$ und die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}G$ herangezogen, für Details sei auf die Literatur verwiesen [15, 144, 145, 221, 224]. Die freie Reaktionsenthalpie bei Standardzustand ergibt sich mit:

$$\Delta_{\text{R}}G_{\text{m}}^0 = \Delta_{\text{R}}H_{\text{m}}^0 - T \cdot \Delta_{\text{R}}S_{\text{m}}^0.$$

Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie entspricht der maximal abgebbaren Arbeit (Vorzeichen definitionsgemäß negativ), sie ist gleich der Ladungszahl z mal der Faraday-

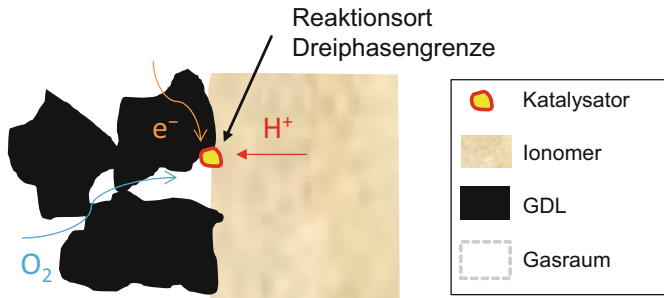


Abb. 6.3 Dreiphasengrenze

Konstanten F mal der Zellspannung E .

$$\Delta_R G_m = W_{el} = -z \cdot F \cdot E$$

Für die besprochene Brennstoffzellenreaktion erhält man mit den Zahlenwerten aus Tab. 3.4 für Produktwasser in flüssiger Form für das so genannte **Standardpotential** (auch: **reversible Zellspannung** bei Standardzustand) E^0 der galvanischen Zelle:

$$E^0 = \frac{\Delta_R G_m^0}{z \cdot F} = \frac{-237,13 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{2 \cdot 96.485 \text{ As/mol}} = 1,229 \text{ V.}$$

Dieser Zusammenhang lässt sich analog für die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ ableiten, womit man die **Heizwertspannung** oder **Thermoneutralspannung** E_H^0 erhält, die jedoch nur von theoretischer Bedeutung ist:

$$E_H^0 = -\frac{\Delta_R H^0}{z \cdot F}.$$

Neben der elektrischen Leistung und dem Standardpotential der Brennstoffzelle interessiert deren **Wirkungsgrad**. Für den thermodynamischen Wirkungsgrad der elektrochemischen Umwandlung gilt:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H}.$$

Brennstoffzellen können mit einer Reihe **verschiedener Brennstoffe** betrieben werden. Daraus ergeben sich aufgrund der chemisch gebundenen Energiemenge unterschiedliche Spannungen und Wirkungsgrade. Einen Überblick über mögliche Brennstoffe und deren Gesamtreaktion gibt Tab. 6.1. Angegeben sind auch die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen n_{el} (= Ladungszahl z), die auf 1 mol Brennstoff bezogene Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H_m^0$, die freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G_m^0$, das Standardpotential E^0 und der thermodynamische Wirkungsgrad η_{th} .

Tab. 6.1 Kenngrößen für Brennstoffzellen bei unterschiedlichen Brennstoffen [222, 224]

Brennstoff	Gesamtreaktion	n_{el}	$\Delta_R H_m^0$	$\Delta_R G_m^0$	E^0	η_{th}^0
			[kJ/mol]	[kJ/mol]	[V]	[%]
Wasserstoff (l)	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	2	-285,83	-237,13	1,229	83,0
Wasserstoff (g)	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	2	-241,82	-228,57	1,184	94,5
Methan	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	8	-890,8	-818,4	1,06	91,9
Methanol	$CH_3OH + 3/2 O_2 \rightarrow 2 H_2O + CO_2$	6	-726,6	-702,5	1,21	96,7
Kohlenstoff	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	4	-393,7	-394,6	1,02	100,2
Kohlenstoff	$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	2	-110,6	-137,3	0,71	124,2

In der Tabelle fällt auf, dass die thermodynamischen Wirkungsgrade von Brennstoffzellen mit Kohlenwasserstoffen als Brennstoff sehr hoch sind, bei reinem Kohlenstoff liegen die Werte sogar über 100 %. Dies ist in obiger Gleichung, in der ΔH negativ ist, formal möglich, wenn die Entropie im System zunimmt ($\Delta S > 0$). Da die Entropie vor allem bei der Verdampfung zunimmt, tritt dieser Fall bei chemischen Reaktionen auf, bei denen die Molzahl gasförmiger Produkte die Molzahl gasförmiger Edukte übersteigt, bei denen also gasförmige Komponenten gebildet werden. Die Entropiezunahme des Systems ΔS wird manchmal als Aufnahme einer reversiblen Wärme $T \Delta S$ aus der Umgebung interpretiert [224]. Tatsächlich handelt es sich bei den Standardzustandswerten allerdings um fiktive Rechenwerte, die sich definitionsgemäß für alle Komponenten auf den Standardzustand von 1 bar und 25 °C beziehen ohne etwa den Partialdruck von Sauerstoff oder Wasser in der Umgebungsluft zu berücksichtigen. Eine genaue Exergiebetrachtung ergibt, dass für einige feste Brennstoffe (wie Kohlenstoff) die Exergie über dem Heizwert liegt, für die meisten flüssigen Brennstoffe stimmt die Exergie mit dem Brennwert überein, bei den meisten Gasen (wie Wasserstoff) liegt die Exergie deutlich unter dem Brennwert [16].

Ein wesentlicher Vorteil der Brennstoffzelle gegenüber der Verbrennungskraftmaschine ist ihre direkte Umwandlung von stoffgebundener chemischer Energie in elektrische Energie. Bei der Verbrennungskraftmaschine treten zusätzliche Umwandlungsprozesse auf, zunächst wird die chemische Energie des Brennstoffs in Wärme umgewandelt, diese dann in mechanische Energie und diese ggf. in einem Generator in Strom. Dabei ist vor allem die Umwandlung von Wärme in mechanische Energie im Wirkungsgrad begrenzt, es kann maximal der Carnotsche Wirkungsgrad erreicht werden, der von der mittleren oberen und unteren Temperatur des Prozesses bestimmt wird [278].

$$\eta_C = 1 - \frac{T_u}{T_o}$$

Die obere mittlere Temperatur T_o wird durch die mechanische und thermische Belastbarkeit der Bauteile begrenzt, die Absenkung der unteren Prozesstemperatur T_u ist durch die Umgebungstemperatur eingeschränkt. Den Vergleich des thermodynamischen Wirkungsgrads der Brennstoffzelle und des Carnot-Wirkungsgrads über der mittleren oberen

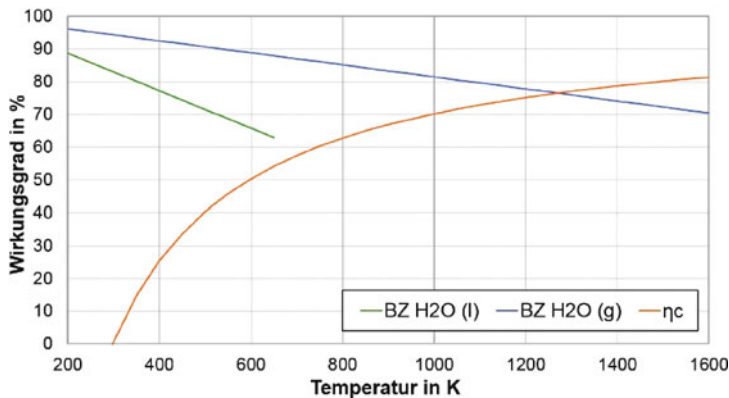


Abb. 6.4 Thermodynamische Wirkungsgrade von Brennstoffzelle und Verbrennungskraftmaschine

Prozesstemperatur zeigt Abb. 6.4. Der thermodynamische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle liegt bis zu einer Temperatur von ca. 1200 K über dem Carnot Wirkungsgrad.

Die teilweise hohen theoretischen Wirkungsgrade der Brennstoffzelle können real jedoch nicht erreicht werden, weil eine Reihe von Verlusten auftreten und die Zellspannung mindern. Der Wirkungsgrad von Brennstoffzellen ist wesentlich vom Laststrom abhängig, höchste Wirkungsgrade werden bei geringem Laststrom erreicht. Im Nennleistungspunkt, bei hohem Laststrom, ist der Wirkungsgrad üblicherweise deutlich geringer. Brennstoffzellen erreichen Zellenwirkungsgrade um 75 % (Einzelzelle), für einen Zellstapel können Werte bis 70 % angesetzt werden und für ein Gesamtsystem bis zu 60 %.

Eine anschauliche Darstellung der einzelnen Verluste einer Brennstoffzelle gibt das **Spannungs-Strom-Diagramm** in Abb. 6.5. Darin ist zunächst die **Thermoneutralspannung** E_H^0 aufgetragen, also das theoretisch maximal erreichbare Spannungsniveau bei Standardzustand. Diese Spannung vermindert sich um den Entropieanteil $T\Delta S$, der aufgrund des jeweiligen Umgebungszustands nicht genutzt werden kann und man erhält das **Standardpotential** E^0 . Das aus Abb. 6.5 unmittelbar ablesbare Verhältnis aus der tatsächlichen momentanen Zellspannung E_Z zur Thermoneutralspannung E_H^0 wird als Zellenwirkungsgrad η_Z bezeichnet. Der Verlauf, punktiert in Abb. 6.5, ähnelt dem Zellspannungsverlauf.

$$\eta_Z = \frac{E_Z}{E_H^0}$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad lässt sich ebenfalls mit Hilfe der Spannungen anschreiben als:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{E^0}{E_H^0}.$$

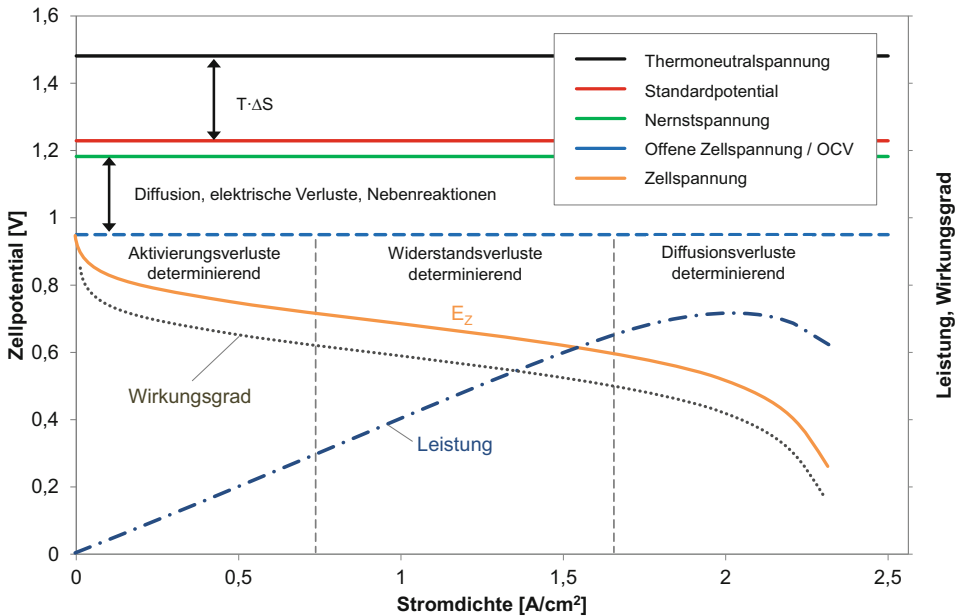


Abb. 6.5 Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle

Der Verlauf der elektrischen Zelleistung ist strichpunktiert in Abb. 6.5 dargestellt. Die elektrische Zellenleistung $P_{el} = U \cdot I$ ist auch als Fläche im UI-Diagramm darstellbar, ebenso wie die Verluste, die in Form von Abwärme auftreten.

Bei Abweichungen vom Standardzustand kann maximal die so genannte **Nernstspannung** E_N erreicht werden. Die Nernstgleichung berücksichtigt die Temperatur und die Aktivitäten a_i der Reaktionspartner, die bei Lösungen den Konzentrationen und bei idealen Gasen den Partialdrücken der Komponenten entsprechen. Die Nernstgleichung lautet:

$$E_N = E^0 - \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot \sum v_i \cdot \ln(a_i) = E^0 - \frac{R_m \cdot T}{z \cdot F} \cdot \sum v_i \cdot \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right).$$

Abb. 6.6 zeigt die Nernstspannung der H_2/O_2 Brennstoffzelle bei gasförmiger Wasserbildung in Abhängigkeit von Temperatur und Gesamtsystemdruck. Die Nernstspannung ist linear von der Temperatur und logarithmisch vom Druck abhängig. Mit steigender Temperatur sinkt die Nernstspannung. Eine Erhöhung des Partialdrucks der Reaktanten wirkt sich positiv auf die Nernstspannung aus. Ausgehend von einem geringen Druckniveau nimmt die Spannung stark zu, bei weiterer Erhöhung des Druckniveaus steigt die Spannung annähernd linear.

Ausgehend von der Nernstspannung verringert sich die reale Zellspannung bei Belastung, d. h. bei Anschluss eines elektrischen Verbrauchers, aufgrund zahlreicher Verluste in Folge irreversibler Prozesse. Die resultierende effektive Spannung der Zelle ist die **Zellspannung** E_Z . Die messbare Zellspannung ohne Belastung, offene Klemmenspannung

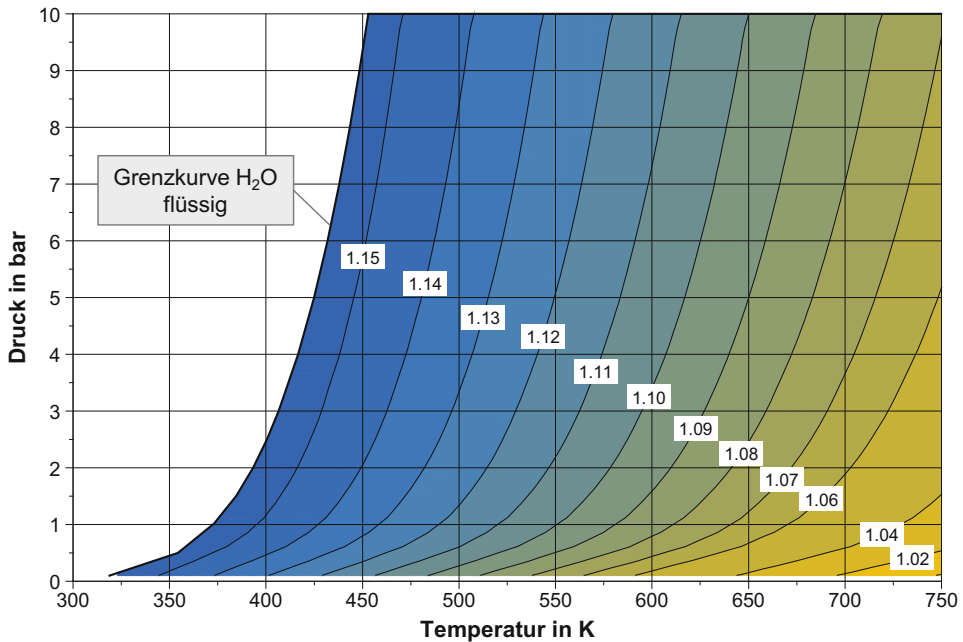


Abb. 6.6 Nernstspannung der H_2/O_2 -Brennstoffzelle – H_2O gasförmig

(engl.: **OCV – open cell voltage** auch **open circuit voltage**) liegt bereits um den Betrag ΔE unter der Nernstspannung. Dies wird durch Diffusionsprozesse von Wasserstoff von der Anode zur Kathode, die Nebenreaktionen und den Elektronenfluss trotz offener Klemmen, der Elektrolyt ist kein perfekter Isolator, hervorgerufen. Diese Spannung wird auch als Mischpotential angegeben. Die resultierende Zellspannung E_Z wird ausgehend von OCV abzüglich der Überspannungen beschrieben. Als Überspannungen werden die irreversiblen Verluste, die unter Stromfluss abweichend vom OCV auftreten, bezeichnet.

$$E_Z = \text{OCV} - \eta_A - \eta_W - \eta_D - \eta_R$$

Die Verluste können in drei Bereiche gegliedert werden, den Bereich der Aktivierungsverluste, der Widerstandsverluste (Ohmsche Verluste) und der Diffusionsverluste, wobei das Verhältnis von realer zu idealer Spannung jeweils als Wirkungsgrad definiert wird [224]:

Aktivierungsüberspannungen (η_A) treten aufgrund der Endlichkeit der Ladungsdurchtrittsgeschwindigkeit, von Elektronen oder Ionen, durch die Phasengrenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt auf. Die Durchtrittsgeschwindigkeit hängt sowohl von den beteiligten Reaktanten, vom Elektrolyten wie auch von den Katalysatoren ab. Der exponentielle Überspannungsverlauf des Elektronendurchtritts in Abhängigkeit vom

Strom wird mit der **Butler-Volmer-Gleichung** beschrieben:

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\alpha \cdot \eta_A \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T}} - e^{-(1-\alpha) \cdot \eta_A \cdot \frac{z \cdot F}{R \cdot T}} \right).$$

Der Durchtrittsfaktor α ist ein Maß für die Symmetrie des Aktivierungsberges der Durchtrittsreaktion [224] und liegt für die meisten Reaktionen zwischen 0,2 und 0,5 [374]. Über die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt findet ein ständiger Austausch von Ladungsträgern in beide Richtungen statt und es liegt ein dynamisches Gleichgewicht vor. Dies gilt auch, wenn nach außen kein Strom durch die Elektrode fließt. Der Stromfluss bei $\eta_A = 0$ wird als Austauschstromdichte i_0 angegeben. Hohe Austauschstromdichten ergeben sich bei niedriger Aktivierungsenergie und hoher elektrochemischer Aktivität. Die Austauschstromdichten der Anode und Kathode unterscheiden sich bei Brennstoffzellen deutlich. Die anodische Wasserstoffoxidation mit Platin als Katalysator erreicht Werte von 10^{-3} A/cm^2 [374] und verursacht daher kaum Überspannungen. Die Sauerstoffreduktion an der Kathode verläuft deutlich langsamer, die Austauschstromdichte liegt mit Werten von 10^{-9} A/cm^2 [374] deutlich niedriger und ist somit hauptverantwortlich für die Aktivierungsüberspannung. Aus der Butler-Volmer-Gleichung folgt bei großen Überspannungen, vernachlässigbare Rückreaktion, die **Tafel-Gleichung**:

$$\eta_A = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{i}{i_0} \right).$$

Die logarithmische Stromdichte aufgetragen gegenüber der Aktivierungsenergie ergibt die Tafel-Gerade, die Geradensteigung entspricht dem Durchtrittsfaktor α und der Achsenabschnitt der Austauschstromdichte i_0 .

Die **Widerstandsüberspannungen** (η_W) bilden den Innenwiderstand der Zelle ab (Ohmsche Verluste). Dies beinhaltet die ohmschen Widerstände der Elektronen- (R_{El}) und Ionenleitung (R_{Ion}). Der Ohmsche Bereich ist durch die lineare Abnahme der Zellspannung mit steigender Stromstärke gekennzeichnet. In diesem Bereich wird die Brennstoffzelle hauptsächlich betrieben. Der Elektrolyt stellt im System Brennstoffzelle die determinierende Komponente dar, die den höchsten Innenwiderstand aufweist.

$$\eta_W = i \cdot R_{\text{Ohm}} = i \cdot (R_{\text{El}} + R_{\text{Ion}})$$

Die **Diffusionsüberspannungen** (η_D) lassen sich durch die bei hohen Strömen auftretenden unzureichenden Transportprozesse erklären. Die Zufuhr der Reaktionsgase zur Reaktionszone beziehungsweise der Abtransport der Produkte aus der Reaktionszone laufen zu langsam ab und bewirken dadurch ein stärkeres Absinken der Zellspannung. Die Verfügbarkeit der Reaktanten ist durch die Diffusion begrenzt. Die Transportvorgänge in der Nähe der Elektrode können durch das 1. Ficksche Gesetz beschrieben werden, wodurch sich die Diffusionsüberspannung ergibt mit: δ entspricht der Dicke der Diffusionsschicht, D ist der Diffusionskoeffizient und c_0 ist die ungestörte Konzentration.

$$\eta_D = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i \cdot \delta}{z \cdot F \cdot D \cdot c_0} \right)$$

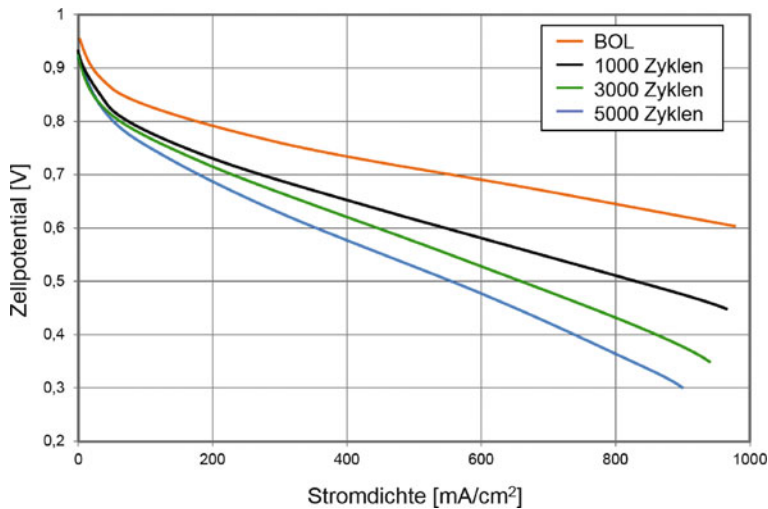


Abb. 6.7 Auswirkungen der Degradation auf die UI-Kennlinie [24]

Außerdem kommt es in allen Bereichen der *UI*-Kennlinie zu so genannten **Reaktionsüberspannungen** (η_R), die sich aufgrund von eingeschränkten Reaktionsgeschwindigkeiten bei gekoppelten Reaktionen ausbilden (beispielsweise vor- und nachgelagerte Teilreaktionen). In der Literatur [224] wird die Reaktionsüberspannung angegeben mit den molaren Konzentration c^s im Elektrolytinneren und c^b an der Elektrodenoberfläche.

$$\eta_R = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c^s}{c^b}$$

Alterung von Zellen

Zahlreiche Prozesse führen zur Alterung (Degradation) von Brennstoffzellen im Betrieb. Mit fortschreitender Zyklenzahl nimmt die Alterung zu und die Zellspannung sinkt, siehe Abb. 6.7. Die Spannungsverluste in Folge Alterung setzen sich aus einem reversiblen und irreversiblen Anteil zusammen. Strukturänderungen in den Elektroden sind meist für die Degradation hauptverantwortlich. Bei Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen wird die Elektrodendegradation vor allem durch Platinauflösung und Korrosion des Kohlenstoffträgers hervorgerufen. Für eine nähere Beschreibung von Degradationsprozessen und Analysemethoden wie Impedanzspektroskopie bei Brennstoffzellen ist auf die Fachliteratur verwiesen [21, 52, 224, 382, 383].

6.2 Typen von Brennstoffzellen

Brennstoffzellen werden entweder nach deren Betriebstemperatur oder nach der Art des verwendeten Elektrolyten eingeteilt. Aufgrund ihrer Betriebstemperatur unterscheidet

Tab. 6.2 Brennstoffzellentypen [246]

Typ	Betriebs-temperatur	Elektrolyt	Ionen-leitung	CO ₂ -Tole-ranz	Brennstoff	Temp.-bereich
AFC	60 bis 80 °C	Wässrige Kali-lauge	OH ⁻	≤ 1 ppm	H ₂	NT
DMFC (PEMFC)	ca. 80 °C	Protonenleitende Membran	H ⁺	–	CH ₃ OH	NT
NT-PEMFC	60 bis 120 °C	Protonenleitende Membran	H ⁺	≤ 100 ppm	H ₂	
HT-PEMFC	120 bis 200 °C	Protonenleitende Membran	H ⁺	≤ 500 ppm bis 1 %	H ₂	
PAFC	160 bis 200 °C	Konzentrierte Phosphorsäure	H ⁺	≤ 1 %	H ₂	NT
MCFC	ca. 650 °C	Karbonat-Schmelze	CO ₃ ⁻⁻⁻	Verträglich	H ₂ , CO	HT
SOFC	ca. 1000 °C	Dotiertes Zirko-niumdioxid	O ⁻⁻⁻	Verträglich	H ₂ , CO	HT

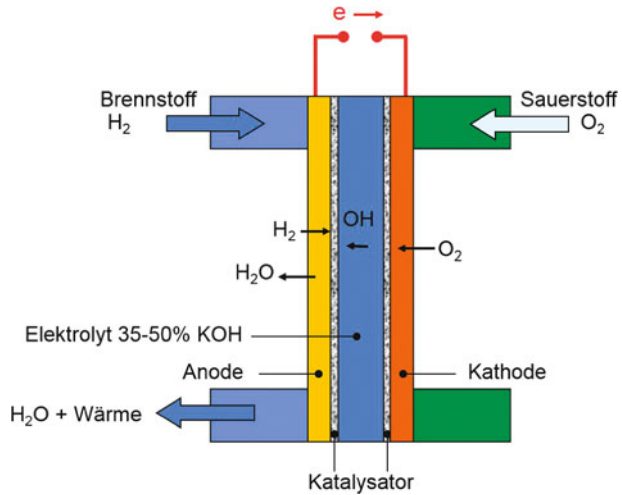
man Niedertemperaturbrennstoffzellen (NT) und ab ca. 600 °C Hochtemperaturbrennstoffzellen (HT). Einen Überblick über Brennstoffzellentypen gibt Tab. 6.2. Nach dem Elektrolyten wird unterteilt in die Alkalische Brennstoffzelle (AFC), die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC), die Phosphorsaure-Brennstoffzelle (PAFC), die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) und die Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC). Die PEMFC lässt sich weiter in die Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC), Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (NT-PEMFC) und die Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (HT-PEMFC) einteilen. Man bezeichnet PEMFCs auch häufig als Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC) oder im Englischen auch als Proton Exchange Membrane Fuel Cell. Brennstoffzellen werden in einer Reihe von portablen, automotiven und stationären Anwendungen eingesetzt.

Einen Überblick über Leistung, elektrischen Wirkungsgrad und Anwendungsbereiche von Brennstoffzellen gibt Tab. 6.3. Es folgt eine Kurzcharakterisierung der verschiedenen Brennstoffzellentypen, für Details sei auf die Literatur verwiesen [144, 220, 224].

Tab. 6.3 Eigenschaften von Brennstoffzellen [220, 224]

Brennstoffzelle	Leistung [kW]	El. Wirkungsgrad [%]	Anwendung
AFC	10–100	Zelle 60–70, System 60	Raumfahrt, Fahrzeuge
PEMFC	0,1–500	Zelle 50–75, System 45–60	Raumfahrt, Fahrzeuge
DMFC	0,01–1	Zelle 20–30	Kleingeräte
PAFC	Bis 10.000	Zelle 55, System 40	Kleinkraftwerke
MCFC	Bis 100.000	Zelle 55, System 50	Kraftwerke
SOFC	Bis 100.000	Zelle 60–65, System 55–60	Kraftwerke und APU

Abb. 6.8 Prinzip AFC



AFC – Alkaline-FC (Alkalische-BZ)

Die alkalische Brennstoffzelle zählt zu den Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Das Funktionsprinzip dieses Zelltyps ist in Abb. 6.8 dargestellt. Die erste Anwendung der AFC erfolgte in der Raumfahrt bei der Apollo Mission und in den US Space-Shuttles. Es wird meist eine wässrige Kaliumhydroxid-Lösung (KOH-Lösung) als Elektrolyt verwendet. Ein solcher Elektrolyt ist für OH⁻-Ionen leitend. Diese werden an der Kathode gebildet, wandern durch den Elektrolyten auf die Anodenseite, um dort mit dem vorliegenden Wasserstoff Wasser und Elektronen zu bilden.

Bei der so genannten mobilen Variante der AFC liegt der Elektrolyt in flüssiger Form vor und muss in einem Elektrolytkreislauf umgewälzt werden. Dabei kann die Prozesswärme über den Elektrolyten abgeführt werden. Bei der immobilen Bauweise wird die KOH-Lösung durch ein saugfähiges Material (Matrix) aufgenommen und auf diese Weise zwischen den Elektroden gespeichert. Aufgrund der umweltschädigenden Wirkung darf KOH nicht austreten. Als Brennstoff wird Wasserstoff an die Anode geführt. Da der CO₂-Gehalt der Atmosphäre bei über 360 ppm liegt, muss der Kathode reiner Sauerstoff zugeführt werden. CO₂ führt zur Karbonatbildung und dies verstopft die feine Porenstruktur der GDL und der Elektrode. Ein Teil des gebildeten Wassers der Anodenseite wird der Kathode zugeführt, weil die chemische Reaktion Wasser benötigt.

Reaktion

Anode:	$\text{H}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$	Oxidation/Elektronenabgabe
Kathode:	$\text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{OH}^-$	Reduktion/Elektronenaufnahme
Gesamtreaktion	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Redoxreaktion

Die AFC wird bei Leistungen zwischen etwa 10 und 100 kW eingesetzt. Sie ist einfach und robust aufgebaut und erreicht gute Wirkungsgrade. Als Nachteil ist die Verwendung von Kalilauge als Elektrolyt zu sehen, was ein Sicherheitsrisiko darstellt und durch Korrosion der Elektroden zu einer kurzen Lebensdauer führt.

PEMFC – Proton-Exchange-Membrane-FC (Polymerelektrolytmembran-BZ)

Die PEMFC zählt zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen, auch die Bezeichnung PEFC (Polymerelektrolyt-BZ) ist üblich. Sie arbeitet je nach Typ in einem Temperaturbereich zwischen 60 und 200 °C. Alle drei PEM-Zelltypen – die DMFC, die NT-PEMFC und die HT-PEMFC – verwenden ein nicht korrosives Polymer als Elektrolyt. Die PEMFC ist in stationären, mobilen und portablen Anwendungen weit verbreitet.

DMFC – Direct Methanol FC (Direkt-Methanol-BZ)

Als Sonderform der PEMFC gilt die DMFC, bei der Methanol in flüssiger Form oder dampfförmig der Anode zugeführt wird. Das Prinzip ist in Abb. 6.9 dargestellt.

An der Anode entsteht als Abgas CO_2 . Der Kathode wird Luftsauerstoff zugeführt. Als Elektrolyt kommt eine protonenleitende Polymerelektrolytmembran zum Einsatz, die für den Leitmechanismus stets Wasser benötigt. Dies erfordert ein Befeuchten über die zugeführten Stoffströme oder durch Rückdiffusion von Produktwasser von der Kathode zur Anode. Meist wird der Anode ein flüssiges Methanol-Wasser-Gemisch zugeführt. Dabei ist jedoch eine präzise Dosierung der Gemischkonzentration über eine Dosierpumpe notwendig. Der Ladungstransport erfolgt mit Hilfe von H^+ -Ionen. Ein Problem stellt der so genannte Methanoldurchtritt (Methanol-Crossover) dar. Dabei diffundiert Methanol von der Anoden- zur Kathodenseite und mischt sich an der Kathodenoberfläche mit Sauerstoff.

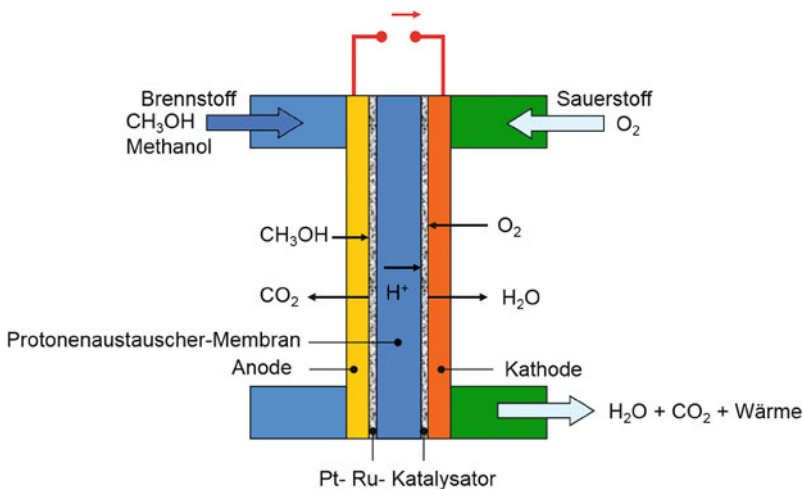


Abb. 6.9 Prinzip DMFC

Die unerwünschte Methanoloxidation reduziert die Leistungsfähigkeit und damit den Wirkungsgrad der Zelle. Wesentliche Vorteile der DMFC sind eine direkte Umwandlung des Brennstoffs Methanol und eine einfache Systemtechnik, weil es im Gegensatz zur herkömmlichen PEMFC keiner komplexen Befeuchtereinheit bedarf. DMFCs werden meist für Kleinanlagen bis maximal 5 kW eingesetzt. Hauptsächlich findet diese Zelle Anwendung im portablen Bereich.

Reaktion

Anode:	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$	Oxidation/Elektronenabgabe
Kathode:	$3/2 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$	Reduktion/Elektronenaufnahme
Gesamtreaktion	$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	Redoxreaktion

Die DMFC wird bei geringen Leistungen bis etwa 1 kW in Kleingeräten eingesetzt. Sie ist einfach aufgebaut, weist eine gute Lebensdauer auf und ist einfach zu betanken. Der Wirkungsgrad ist relativ gering, ein Problem stellt die Permeation von Methanol dar, als Abgas entsteht CO₂.

NT-PEMFC – Low-Temperature-Proton-Exchange-Membrane-FC
(Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-BZ)

Das Funktionsprinzip einer NT-PEMFC ist in Abb. 6.10 dargestellt. Wasserstoff dient als Reduktionsmittel und Luftsauerstoff als Oxidationsmittel. Wasserstoffmoleküle gelangen über die GDL zur Katalysatorschicht bzw. zur Reaktionszone. Dort wird H₂ an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, zu H dissoziiert und weiters zu Wasserstoffprotonen H⁺ oxidiert (Elektronenabgabe). Die Protonen bilden mit Wasser H₃O⁺-Ionen, die die Grundlage des Leitungsmechanismus darstellen. Nun können einerseits Wasserstoffprotonen durch den so genannten Grotthuß-Mechanismus von Wassermolekül zu Wassermolekül zur Kathode wandern [15], andererseits können H₃O⁺-Ionen Richtung Kathode diffundieren. An der Kathode wird der Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche reduziert, nimmt zwei Elektronen auf und bildet schließlich mit zwei H⁺-Ionen Wasser. Durch den Diffusionsprozess kommt es zu Austrocknungserscheinungen, weil Wasser beim Transport der Ionen mitwandert. Um den Wasserbedarf an der Anodenseite zu decken, muss das gebildete Wasser von der Kathode durch die Membran rückdiffundieren oder außerhalb der Zelle mittels unterschiedlicher Befeuchtungstechniken dem Stoffstrom zugeführt werden.

Dieser Brennstoffzellentyp ist empfindlich gegenüber Kohlenmonoxid, das bei Konzentrationen über 100 ppm die aktiven Zentren der Elektroden blockiert, was zur Verminderung der Leistungsfähigkeit führt. Diese Katalysatorblockade ist reversibel. Auch die Beaufschlagung der Zelle mit Schwefel und Schwefelverbindungen (H₂S) sollte unter 1 ppm liegen, um die Katalysatoraktivität nicht zu mindern.

Reaktion

Anode:	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	Oxidation/Elektronenabgabe
Kathode:	$1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Reduktion/Elektronenaufnahme
Gesamtreaktion	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Redoxreaktion

Die NT-PEMFC wird bei Leistungen bis etwa 500kW eingesetzt. Sie erreicht eine hohe Stromdichte und weist ein gutes dynamisches Verhalten auf.

HT-PEMFC – High-Temperature-Proton-Exchange-Membrane-FC
(Hochtemperatur-Polymerelektrolytmembran-BZ)

Die so genannte HT-PEMFC entspricht im Prinzip der NT-PEMFC, vgl. Abb. 6.10, unterscheidet sich von dieser aber durch eine neue Membran, die verfahrenstechnische und elektrochemische Vorteile verspricht [246].

Reaktion

Anode:	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	Oxidation/Elektronenabgabe
Kathode:	$1/2 \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Reduktion/Elektronenaufnahme
Gesamtreaktion	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Redoxreaktion

Die neu entwickelte Polybenzimidazol-Membran (PBI) benötigt kein Wasser für die Leitfähigkeit. Die Membran wird in Phosphorsäure (H_3PO_4) getränkt, nimmt die Säure teilweise auf und gewährleistet dadurch die Protonenleitfähigkeit. Dadurch entfällt bei

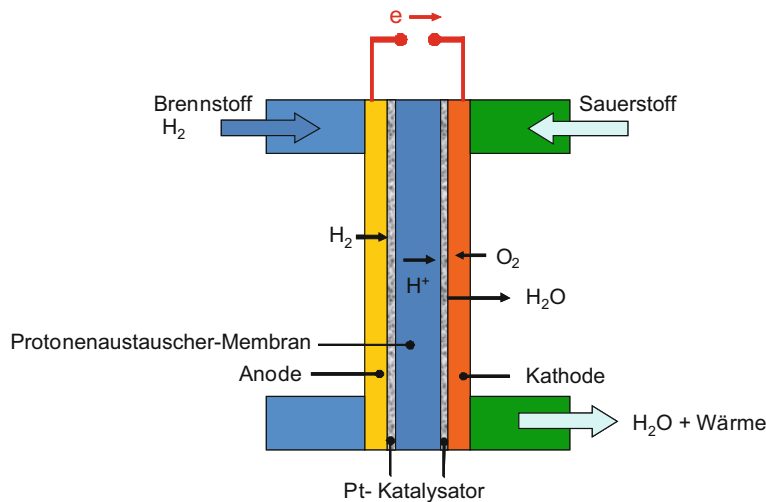


Abb. 6.10 Prinzip NT-PEMFC

diesem Zelltyp das komplexe Wassermanagement. Das stellt einen der wesentlichen Vorteile dieser Brennstoffzelle dar. Darüber hinaus ermöglicht die phosphorsäuredotierte PBI-Membran höhere Betriebstemperaturen, wodurch bei Nutzung der Prozesswärme der Anlagenwirkungsgrad deutlich gesteigert werden kann. Weiters hat die Temperaturanhebung eine höhere CO-Toleranz zur Folge, was sich durch ein günstigeres Adsorptions-/Desorptionsverhalten des Katalysators erklären lässt. So beträgt die CO-Verträglichkeit der HT-PEMFC gegenüber der NT-PEMFC ein Vielfaches, nämlich bei 120 °C 500 ppm und bei 180 °C 5000 ppm (0,5 %) CO. Wird Wasserstoff aus fossilen Energieträgern erzeugt, ist für den Einsatz in einer NT-PEMFC im Reformierungssystem stets eine Feinreinigungsstufe notwendig, was bei der HT-PEMFC entfällt.

Bei mobilen Anwendungen spielt das erhöhte Temperaturniveau eine entscheidende Rolle, da sich die Wärmetauscherflächen aufgrund der größeren Temperaturdifferenz zwischen Betriebstemperatur und Umgebung verringern lassen. Dies führt zu Gewichts-, Kosten- und Packagingvorteilen im Vergleich zur herkömmlichen NT-PEMFC. Im Bereich der Hausenergieversorgung lässt sich die Wärme zur Brauchwasser- und Heizwasseraufbereitung heranziehen, womit höhere Gesamtwirkungsgrade erreichbar sind [223].

Nachteilig sind die erhöhten Kosten für temperaturbeständige Systemkomponenten (Verdichter, Ventile, Kompressoren etc.) und für temperatur- und säurebeständige Materialien. Außerdem muss ein Kondensieren des Produktwassers unbedingt vermieden werden, da es sonst zur Phosphorsäureauswaschung der Membran kommt. Diese Gefahr besteht hauptsächlich bei Anfahr- und Abschaltvorgängen.

PAFC – Phosphoric Acid FC (Phosphorsaure-BZ)

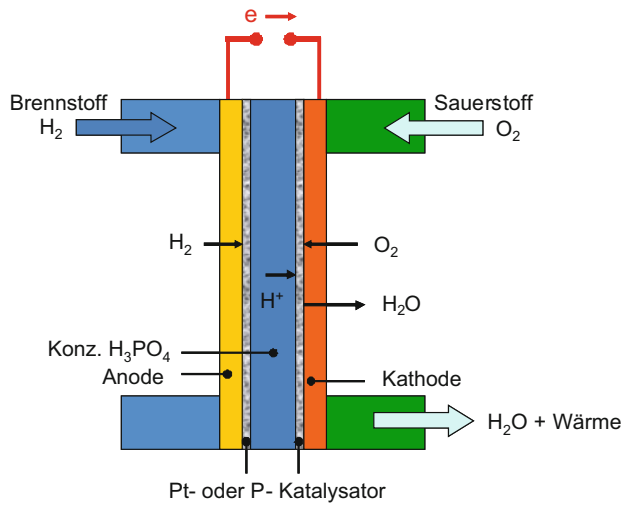
Die PAFC zählt zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen. Sie ist weit verbreitet und deckt einen weiten Leistungsbereich von 50 kW_{el} bis 11 MW_{el} ab. Weltweit sind ca. 250 Anlagen in Betrieb [223]. Die PAFC verwendet als Elektrolyt konzentrierte Phosphorsäure, die in einer PTFE-gebundenen Siliziumkarbidmatrix (SiC) fixiert ist, Prinzip siehe Abb. 6.11.

Reaktion

Anode:	$H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$	Oxidation/Elektronenabgabe
Kathode:	$1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O$	Reduktion/Elektronenaufnahme
Gesamtreaktion	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	Redoxreaktion

Die Leitfähigkeit wird durch H⁺-Ionen dargestellt, die von der Anode zur Kathode wandern. Aufgrund des säurehaltigen Elektrolyten werden hohe Materialanforderungen an die Zellkomponenten gestellt. Als Brennstoff kommt Wasserstoff und als Oxidationsmittel Luftsauerstoff zum Einsatz. Für die Elektroden wird poröses Grafit verwendet, das meist mit Platin als Katalysator beschichtet ist. An der Anode wird Wasser zur Reaktion benötigt, das auf der Seite der Kathode wieder rückgebildet wird. Ein aufwendiges Wassermanagement über eine Membran ermöglicht eine Rückdiffusion. Überschüssiges

Abb. 6.11 Prinzip PAFC



Wasser wird als Wasserdampf an der Kathodenseite abgeführt. Trotz des hohen technischen Reifegrads dieser Brennstoffzelle kann sich die PAFC nicht weiter durchsetzen, weil sie zu hohe Kosten verursacht und ihr Kostensenkungspotential weitgehend erschöpft ist [223].

Zusammengefasst ist die PAFC robust und weist eine erhöhte Verträglichkeit gegenüber CO, CO₂ und Schwefel auf. Wegen der Phosphorsäure ist die Lebensdauer begrenzt, die Leistungsdichte ist gering, die Materialkosten sind hoch ohne Potential zur Senkung. Die höhere Betriebstemperatur erlaubt bessere Gesamtwirkungsgrade.

MCFC – Molten Carbonate FC (Carbonat-Schmelze BZ)

Die MCFC ist eine Hochtemperaturbrennstoffzelle, die Betriebstemperatur bewegt sich um 650 °C, Prinzip siehe Abb. 6.12. Die MCFC wird in Kraftwerken bei Leistungen bis 100 MW eingesetzt.

Reaktion

Anode:	$H_2 + CO_3^{--} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2 e^-$	Oxidation/Elektronenabgabe
	$(CO + CO_3^{--} \rightarrow 2 CO_2 + 2 e^-)$	
	$(CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2)$	Interne Reformierung
Kathode:	$1/2 O_2 + CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO_3^{--}$	Reduktion/Elektronenaufnahme
Gesamtreaktion	$H_2 + 1/2 O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$	Redoxreaktion

Eine Alkalicarbonatschmelze aus Lithiumcarbonat (Li₂CO₃) und Kaliumcarbonat (K₂CO₃) dient als Elektrolyt. Dieser wird in einer Matrix aus Lithiumaluminat fixiert. Der Elektrolyt leitet Karbonationen von der Kathode zur Anode. Im Gegensatz zu den bisher

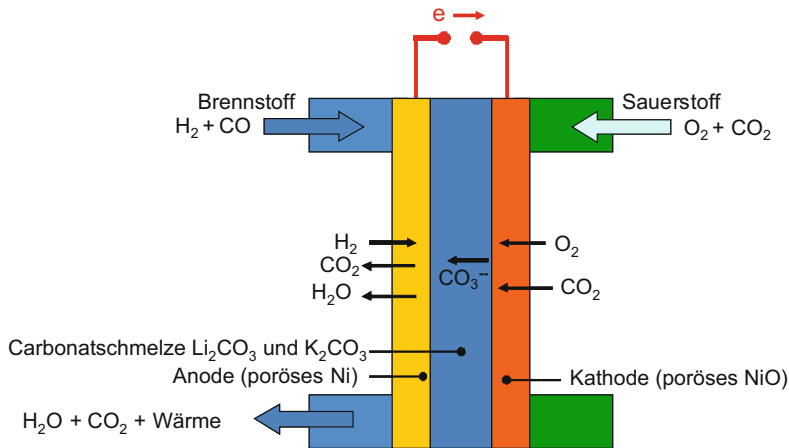


Abb. 6.12 Prinzip MCFC

genannten Brennstoffzellentypen kann ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid als Brennstoff verwendet werden. Dieses Gemisch wird durch interne Reformierung eines methanhaltigen Energieträgers hergestellt. Auf der Kathodenseite muss ein Gemisch aus Sauerstoff und Kohlendioxid zugesetzt werden. Der Sauerstoff bindet sich unter Elektronenaufnahme mit Kohlendioxid und es kommt zur Karbonatbildung. Auf der Anodenseite entstehen aus Wasserstoff und Karbonationen Wasser und Kohlendioxid. Das Karbonat wandert durch die Elektrolytmatrix. Bei den hohen Betriebstemperaturen sind keine teuren Edelmetall-Katalysatoren notwendig. Als Elektrodenmaterial kann Nickel zum Einsatz kommen, allerdings müssen für die Zelle hochtemperaturfeste Werkstoffe verwendet werden. Die Giftigkeit sowie die Entzündlichkeit der MCFC-Reaktanten stellen ein Problem dar. Die hohen Temperaturschwankungen aufgrund der ständigen Erwärm- und Abkühlvorgänge führen zu einem hohen Verschleiß der Brennstoffzelle. Die interne Reformierung stellt auch hohe, aber kontrollierbare Anforderungen an die Sicherheit. Bei gleichzeitiger Wärmenutzung wird ein Gesamtwirkungsgrad von bis zu 90 % erreicht.

SOFC – Solid Oxide FC (Oxid-Keramik BZ)

Die SOFC ist eine Hochtemperaturbrennstoffzelle mit einer Betriebstemperatur zwischen 750 und 1000 °C, Prinzip siehe Abb. 6.13. Ihr Elektrolyt besteht aus einem unveränderlichen festen keramischen Werkstoff, etwa aus yttriumdotiertem Zirkoniumdioxid (YSZ). YSZ ist in der Lage, Sauerstoffionen zu leiten, Elektronen werden jedoch nicht geleitet. Die Kathode besteht aus einem für Elektronen und Ionen leitfähigen keramischen Material, etwa Lanthan-Strontium-Manganoxid (LSM). Für die Anode verwendet man einen ionen- und elektronenleitfähigen, keramisch-metallischen Cermet-Werkstoff. Da Temperaturen über 500 °C vorliegen, kann auf einen externen Reformer verzichtet werden. Der

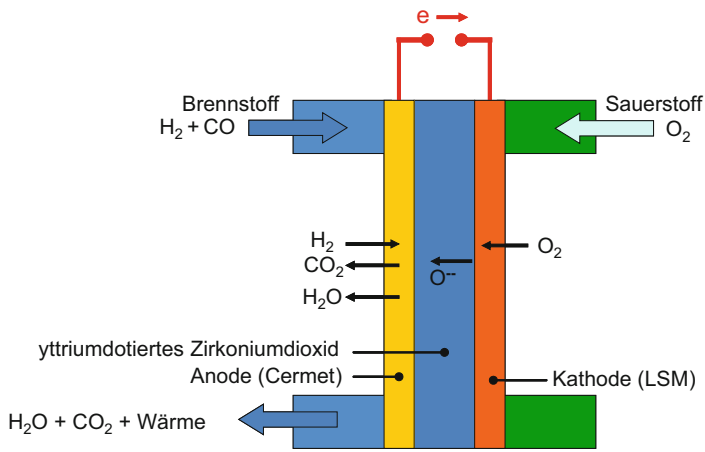


Abb. 6.13 Prinzip SOFC

Brennstoff wird direkt im System mit Hilfe von Katalysatormetallen wie Ruthenium und Cer zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff reformiert. Zum Start der Brennstoffzelle ist jedoch eine externe Heizung notwendig. Der Ladungstransport erfolgt mittels O_2^- -Ionen.

Reaktion

Anode:	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^-$ $(CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2 e^-)$	Oxidation/Elektronenabgabe
Kathode:	$1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow O^{2-}$	Reduktion/Elektronenaufnahme
Gesamtreaktion	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	Redoxreaktion ($CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$)

Die SOFC weist einen weiten Anwendungsbereich von der Stromversorgungseinheit bis zum Kraftwerk bei Leistungen bis 100.000 kW auf. Die SOFC ist einfach und robust aufgebaut, sie erfordert kein Flüssigkeitsmanagement. Sie hat eine lange Lebensdauer und erlaubt eine interne Reformierung. Durch Nutzung der Abwärme sind hohe Wirkungsgrade möglich. Wegen der hohen Temperaturen sind entsprechende Sicherheitsvorkehrungen nötig. Bei Kohlenwasserstoffen als Kraftstoff emittiert die Zelle CO_2 , Emissionsfreiheit wird mit Wasserstoff erreicht. Die SOFC befindet sich im Forschungsstadium und soll in der Energieversorgung eingesetzt werden.

Von besonderem Interesse ist die dezentrale Energieversorgung aus der Vergasung von biogenen Rohstoffen. Das dabei entstehende Produktgas kann außer in Verbrennungsmotoren und Turbinen auch in einer SOFC genutzt werden. Vorteilhaft dabei ist der hohe Wirkungsgrad mit Kraft-Wärme-Kopplung, ein Forschungsthema sind die Auswirkungen der verschiedenen Gaskomponenten auf den Betrieb der SOFC [162, 201].

6.3 Aufbau von Brennstoffzellen

6.3.1 Einzelzelle

Komplette PEM-Einzelzellen erreichen heute bereits minimale Dicken von 1 bis 1,2 mm, die die Bipolarplatten, die Gasdiffusionsschichten, die Elektroden- und die Polymerelektrolytmembran beinhalten. Da mit einer Einzelzelle (siehe Abb. 6.2) nur geringe Spannungen (Standardpotential E^0 um 1 V, vgl. Tab. 6.1) erreichbar sind, werden für technische Anwendungen mehrere Einzelzellen zu **Zellstapeln** (Stacks) seriell verbunden. Damit lassen sich höhere Spannungen bereitstellen und Stacks für hohe Leistungen in kompakter Bauweise darstellen. Heutige Stacks in Serienfahrzeugen erreichen bereits spezifische Leistungen im Bereich von 3–3,5 kW/l.

Die einzelne Brennstoffzelle bzw. Einzelzelle besteht aus einem Elektrolyten, an dem zwei poröse Elektroden mit einer katalytischen Schicht angrenzen. Der Verbund von Elektrolyt und den Elektroden wird auch als Membran-Elektroden-Einheit (**MEA** = Membrane Electrode Assembly) bezeichnet. Die Elektroden sind an der Grenzfläche zum Elektrolyten mit einer Katalysatorschicht versehen, weil an dieser Fläche die Redoxreaktion abläuft und der Katalysator zur Beschleunigung der Reaktion dient. Genauer findet die Reaktion an der Dreiphasengrenze statt, wo Elektrode (Katalysator), Elektrolyt und Reaktanten zusammentreffen. Ziel ist es bei der Herstellung von MEAs, diese Zone möglichst groß auszubilden, um hohe Stromdichten zu realisieren. Die MEA wird beidseitig von so genannten Gasdiffusionsschichten (**GDL** = Gas Diffusion Layer) begrenzt und schließlich durch die **Bipolarplatten** (auch Interconnector genannt) zusammengehalten. Die **Dichtungen** zwischen MEA und Bipolarplatte sorgen für Gasdichtheit zwischen den Zellen und gegen die Umgebung. In die Bipolarplatten sind Strömungsstrukturen eingearbeitet. Diese ermöglichen die Zu- und Abfuhr der Reaktanten und des Kühlmediums. Die Verteiler- und Sammlerkanäle werden oft als Manifolds, die in die Bipolarplatten eingeprägten Strömungsstrukturen als Flowfields bezeichnet.

Membran-Elektroden-Einheit (MEA)

Die MEA ist das Herzstück der Brennstoffzelle und bestimmt deren Leistungsfähigkeit. Sie besteht aus mehreren Schichten, dem Elektrolyten, den Katalysatorschichten, den Elektroden und den Gasdiffusionsschichten, siehe Abb. 6.14.

Bei der PEMFC wird der Elektrolyt beidseitig mit einem durch Kohlenstoffpartikel getragenen Katalysator beschichtet. Die Elektroden- und Katalysatorschichten liegen also in gemischter Form vor, wodurch sich die aktive Oberfläche (Reaktionszone) vergrößert. In Abb. 6.15 sind die Kohlenstoffpartikel (20 bis 40 nm) an welchen die kleinen Platin- oder Pt/Ru-Partikel (2 bis 4 nm) haften ersichtlich. Dieser Verbund wird mit Membranmaterial kombiniert, das die bei der Reaktion entstehenden Protonen abtransportiert.

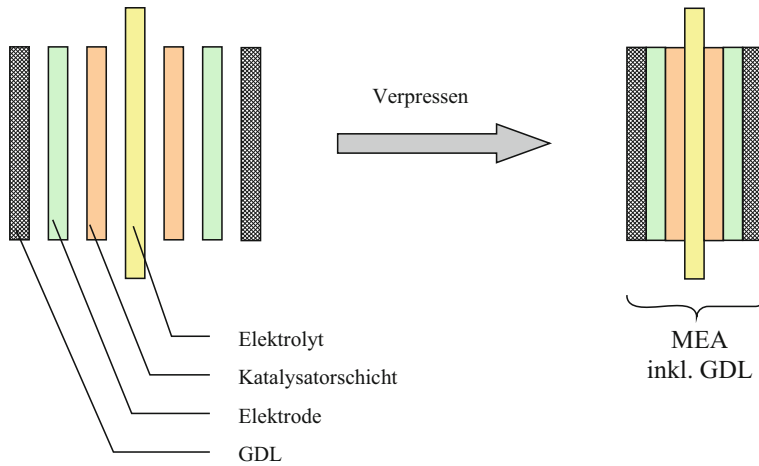


Abb. 6.14 Schematischer Aufbau einer Membran-Elektroden-Einheit [246]

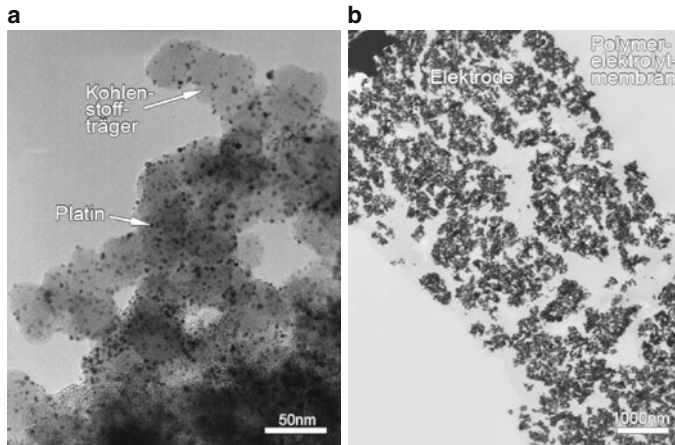


Abb. 6.15 Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen des rußgeträgerten Platins und eines Elektrodenquerschnitts [384]

Elektrolytmembran

Als Elektrolyt kommt eine nicht korrosive Polymermembran zum Einsatz. Das bekannteste Membranmaterial ist Nafion®, das von der Firma DuPont entwickelt wurde. Es besteht aus einer PTFE-Grundstruktur (Polytetrafluorethylen), an die Sulfonsäuregruppen (SO_3H^-) angelagert sind. In Kombination mit Wasser sind diese Säuregruppen für den Leitmechanismus verantwortlich. Die Polymerfolie weist im ungequollenen Zustand Dicken zwischen 25 und 180 μm auf und ist bei ausreichender Befeuchtung bis zu einer Temperatur von 120 $^\circ\text{C}$ einsetzbar. Die wesentlichsten Anforderungen an eine Membran sind:

- gasdichte Trennung der Elektrodenräume
- keine Elektronenleitfähigkeit bei gleichzeitig möglichst hoher Protonenleitfähigkeit (niedriger Ohmscher Widerstand)
- mechanische, chemische und thermische Langzeitstabilität
- niedrige Material- und Herstellkosten.

Katalysatorschicht

Als Katalysatormaterialien kommen bei der PEMFC Platin und Ruthenium für die Anode und Platin für die Kathode zum Einsatz. Wesentliches Ziel bei der Weiterentwicklung von Katalysatoren ist die Senkung der Kosten. Einerseits wird die für eine hinreichende Leistungsausbeute notwendige Menge an Edelmetallen reduziert, andererseits werden alternative Materialien erforscht. Derzeit werden zwischen 0,1 bis 0,6 mg Katalysatormaterial pro cm^2 verwendet. Folgende Eigenschaften werden gefordert:

- hohe katalytische Aktivität
- hohe Elektronenleitfähigkeit
- gutes Langzeitverhalten
- hohe Konvertierungsrate (große Oberfläche in feinporöser Struktur).

Gasdiffusionsschicht

Die Gasdiffusionsschicht (GDL) soll eine Gleichverteilung der zuströmenden Gase über die gesamte Zellenfläche sicherstellen. Die Gase diffundieren von der Verteilerstruktur (Kanäle) der Bipolarplatte zur Katalysatorschicht. Gleichzeitig hat die GDL die Aufgabe, die Reaktionsprodukte (Produktwasser) abzuführen, was durch eine grobporöse Struktur erleichtert wird. Zudem muss sie eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um die Elektronen mit möglichst geringen Verlusten von der anodenseitigen zur kathodenseitigen Reaktionszone zu transportieren. Auch die Prozesswärme wird über die GDL in die Bipolarplatten und weiter in die Kühlmittlebene geleitet. Für die GDL kommen Kohlenstoffgewebe oder Kohlenstoffpapier zum Einsatz.

Bipolarplatten

Neben der MEA ist die Bipolarplatte bzw. der Strömungsverteiler die wichtigste Komponente der Brennstoffzelle. Bei der seriellen Verschaltung von Zellen zu einem Stack versorgen diese Platten über ihre eingepprägten Strömungsstrukturen die aktive Zellenfläche mit den erforderlichen Medien, wobei eine gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten ist. Außerdem leiten sie den Strom zur benachbarten Zelle, was einen möglichst niedrigen elektrischen Widerstand erfordert. Die Bipolarplatte nimmt die mechanischen Belastungen auf und sie soll einen gleichmäßigen Anpressdruck auf die GDL und die MEA sicherstellen. Sie muss korrosionsbeständig sein und ihre Eigenschaften dürfen sich unter thermischer Beanspruchung nicht zu stark verändern. Darüber hinaus soll sie eine möglichst hohe Temperaturleitfähigkeit aufweisen, weil bei vielen konstruktiven Ausführungen die Prozesswärme über sie an das Kühlmedium abgegeben wird. Der Strömungsver-

teiler hat ebenfalls Gasdichtheit zwischen Anoden- und Kathodenraum beziehungsweise zur Umgebung hin zu garantieren. Da die Bipolarplatten den Hauptanteil des Stackgewichts ausmachen, ist auf das spezifische Gewicht der Materialien besonderes Augenmerk zu legen. Bipolarplatten können aus Grafit, (beschichtetem) Metall, Grafit-Polymer-Compound oder Keramik gefertigt sein. Metallische Bipolarplatten weisen zahlreiche Vorteile, wie geringeres Gewicht, geringes Volumen und bessere Kaltstartfähigkeit gegenüber graphitischen Platten auf. Zudem können bei hohen Stückzahlen in Serienproduktion die Kosten mit metallischen Bipolarplatten deutlich gesenkt werden. Graphitische Platten bieten Vorteile, wenn die Erzielung höchster Lebensdauern von > 40.000 h gefordert ist.

Dichtungen

Die Hauptaufgabe der Dichtelemente besteht in der sicheren Abdichtung der Reaktanten zueinander und zur Umgebung hin. Wesentliche Anforderungen sind die mechanische und vor allem thermische und chemische Langzeitbeständigkeit. Die Dichtungseigenschaften müssen über die gesamte Lebensdauer des Stacks stabil bleiben. Es dürfen sich keine Dichtungsbestandteile lösen, denn diese würden sich in der Zelle ablagern und gegebenenfalls die Leistungsfähigkeit beeinflussen. Für eine kommerzielle Stackproduktion sind Dichtungselemente anzustreben, die entweder in der Bipolarplatte oder in der MEA integriert sind. Dies erlaubt eine Bauteilreduktion und minimiert Fehler beim Zusammenbau.

Endplatten

Die Endplatten halten die einzelnen Zellen zusammen und versorgen diese mit den Reaktanten und dem Kühlmedium. Sie müssen mechanisch stabil, chemisch beständig und möglichst leicht sein. Darüber hinaus haben sie einen gleichmäßigen Anpressdruck über die gesamte Zellenfläche sicher zu stellen. Mit Hilfe von Zugankern oder Bändern werden die beiden Endplatten verspannt, wodurch die Zellen mit der erforderlichen Anpresskraft beaufschlagt werden.

6.3.2 Zellstapel – Stack

Hinsichtlich Anordnung der Einzelzellen und elektrischer Kontaktierung wird beim Aufbau eines Zellstapels zwischen der monopolen und der bipolaren Ausführung unterschieden. Eine Monopolarplatte weist nur einen elektrischen Pol auf, d. h. über die Platte werden entweder Anode oder Kathode der zwei angrenzenden Einzelzellen versorgt. Damit sich ein elektrischer Stromfluss einstellen kann ist eine externe Kontaktierung, Verschaltung der Zellen, notwendig. Ein wesentlicher Vorteil des monopolen Zellaufbaus ist, dass eine fehlerhafte Zelle einfach überbrückt werden kann [224]. Nachteile sind die Notwendigkeit der externen elektrischen Kontaktierung, begrenzte Stromdichten und ein höherer Bauraumbedarf. Ein kompakter Zellstapelaufbau lässt sich mit der bipolaren Anordnung realisieren. Der grundsätzliche Aufbau eines bipolaren Zellstapels mit

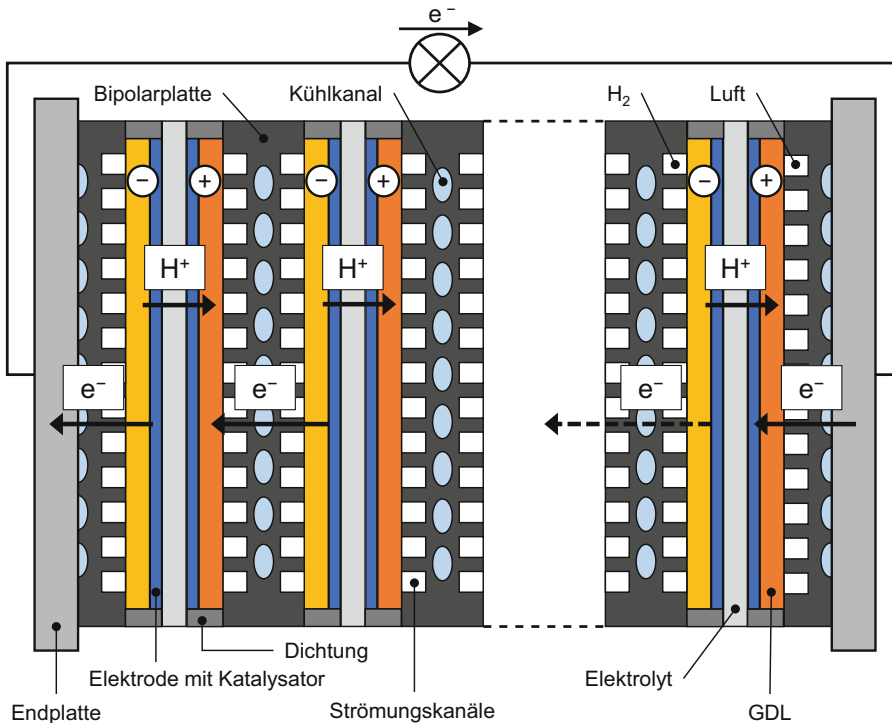


Abb. 6.16 Aufbau eines bipolaren Brennstoffzellenstapels

den einzelnen Komponenten wird anhand einer Brennstoffzelle mit einem Festkörperelektrolyten (Polymerelektrolytmembran – PEMFC) beschrieben. Die Bipolarplatte verbindet zwei angrenzende Einzelzellen, auf einer Seite der Bipolarplatte befindet sich der negative elektrische Pol die Wasserstoffseite einer Einzelzelle und auf der anderen Seite der positive Pol die Sauerstoffseite der anderen Einzelzelle. Die Elektronen fließen direkt von der Anode der einen Zelle zur Kathode der anderen Zelle, siehe Abb. 6.16. Die Anordnung von Bipolarplatte und Membran-Elektroden-Einheit (MEA) wiederholt sich bis auf die Endplatten. Die Spannungen der Einzelzellen addieren sich und der Stromfluss ist durch alle Zellen gleich. Die schwächste Zelle limitiert die Leistung und bestimmt schlimmstenfalls den Totalausfall des Stacks [224]. Die Vorteile des bipolaren Aufbaues sind die kompakte Bauweise, der geringe Einsatz leitfähiger Materialien und die hohen erzielbaren Stromdichten. Der Stapelaufbau beinhaltet die MEA, die Bipolarplatten, die Dichtungen und die Endplatten, die den Stapel zusammenhalten.

Abb. 6.17 zeigt einen automotiven Brennstoffzellenstapel mit zusätzlichen Modulen integriert in die Endplatten. Dies ermöglicht eine kostengünstigere Fertigung und Baumaumeinsparungen.

Abb. 6.17 PEM Brennstoffzellenstapel. (Quelle: ElringKlinger [91])



6.3.3 Brennstoffzellensystem

Für einen optimierten und sicheren Betrieb eines Brennstoffzellenstapels sind zahlreiche Nebenaggregate (engl.: auxiliaries) und ein spezialisiertes Steuerungs- und Regelungssystem notwendig. Die Nebenaggregate werden oftmals unter dem englischen Begriff BoP (Balance of Plant) Komponenten zusammengefasst. Der Brennstoffzellenstapel mit den Nebenaggregaten bildet das Brennstoffzellensystem, siehe Abb. 6.18. Das Brennstoffzellensystem kann funktional in mehrere Subsysteme unterteilt werden: Brennstoffzellenstapel, Wasserstoffpfad (Anode), Luftpfad (Kathode), Kühlkreislauf (Thermomanagement) und elektronische Steuerung.

Die effektive Leistung des Brennstoffzellensystems P_e ergibt sich aus der Leistung des Brennstoffzellenstapels $P_{BZ,St}$ abzüglich der Antriebsleistung für die Nebenaggregate P_{BoP} , siehe Abb. 6.19. Der effektive Wirkungsgrad des Brennstoffzellensystems ergibt sich mit:

$$\eta_e = \frac{P_{BZ,St} - P_{BoP}}{\dot{m}_{H_2} \cdot H_u} = \frac{P_e}{\dot{m}_{H_2} \cdot H_u}.$$

Die höchsten effektiven Wirkungsgrade werden in der Teillast, geringe Stromdichten, erreicht. In der Volllast, hohe Stromdichten, ist der Wirkungsgrad infolge des sinkenden Zell- bzw. Stackwirkungsgrades und dem zunehmenden Leistungsbedarf für die Nebenaggregate geringer, siehe Abb. 6.19.

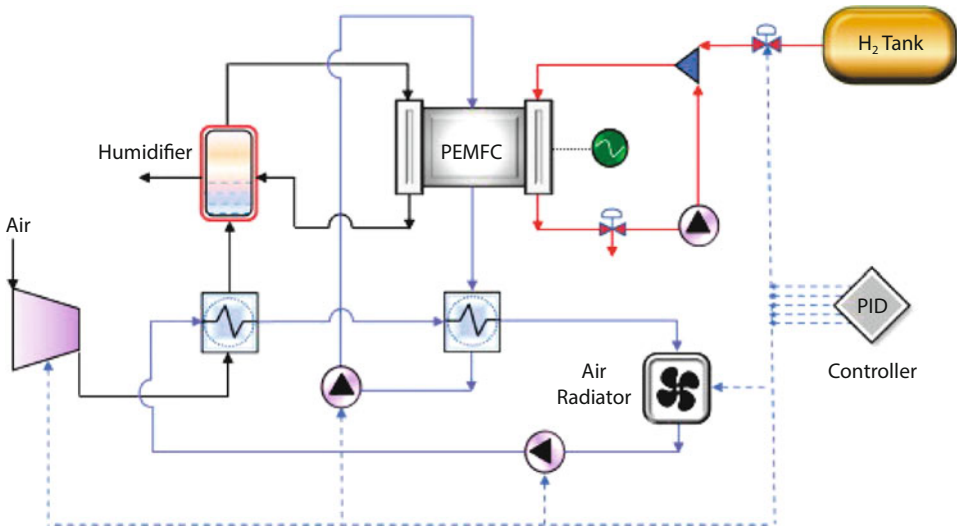


Abb. 6.18 Schematischer Aufbau eines PEM Brennstoffzellensystems [283]

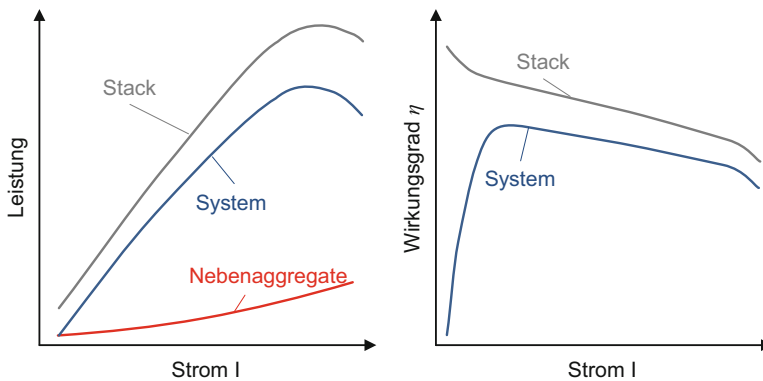


Abb. 6.19 Leistung und Wirkungsgrad von Stack und System [263]

Der prinzipielle Systemaufbau unterscheidet sich zwischen den verschiedenen Brennstoffzellentypen meist nur geringfügig. Nachfolgend werden anhand der PEM Technologie die Subsysteme und das Gesamtsystemverhalten näher beschrieben wobei anzumerken ist, dass ausgeführte Subsysteme sich deutlich hinsichtlich Anordnung und Gestaltung der Komponenten unterscheiden können.

Wasserstoffpfad – Anodensubsystem

Das Anodensubsystem muss die geforderte Menge an Wasserstoff in entsprechender Konzentration, Temperatur und Druck dem Brennstoffzellenstapel für die elektrochemische Reaktion zur Verfügung stellen. Die funktionalen Hauptkomponenten eines Anodensub-

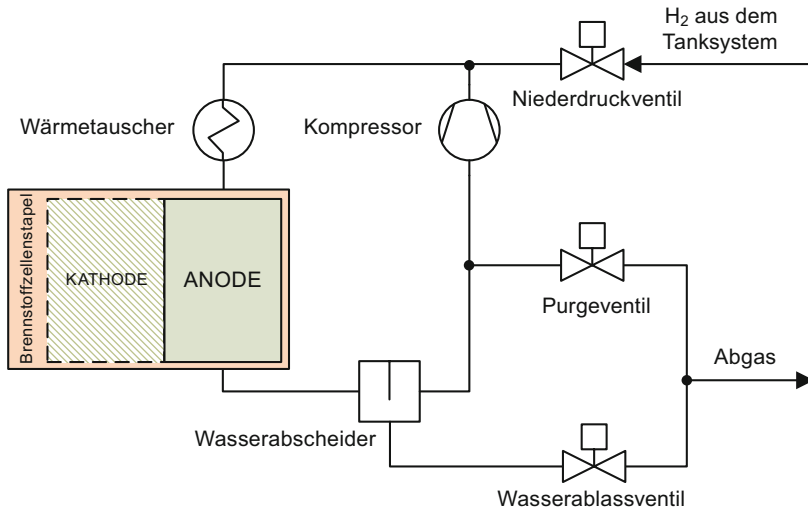


Abb. 6.20 Wasserstoffpfad – Anodensubsystem

systems mit aktiver Rezirkulation sind in Abb. 6.20 dargestellt. Die Wasserstoffzufuhr erfolgt über die Verbindungsleitung vom Wasserstofftank bei einem Druckniveau von 5–10 bar bis zum Niederdruckventil. Das Niederdruckventil reguliert den Druck auf den Betriebsdruck des Anodenkreislaufs wobei die Druckunterschiede zwischen Anode und Kathode möglichst gering sein sollen, um Schäden an der Membran zu vermeiden. Der Wärmetauscher nach dem Niederdruckventil dient der Anpassung der Gastemperatur (Kühlung oder Heizung) an die Stapeltemperatur. In der Anode des Brennstoffzellenstapels wird Wasserstoff verbraucht, der Molenstrom des verbrauchten Wasserstoffs ist dem Strom des Brennstoffzellenstapels (N ist die Anzahl der Zellen) direkt proportional.

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{I \cdot N}{2 \cdot F}$$

Üblicherweise wird der Anode mehr Wasserstoff zugeführt als durch die Reaktion verbraucht wird, um eine Wasserstoffunterversorgung zu vermeiden und ein verbessertes Wassermanagement zu erreichen. Der überschüssige Wasserstoff wird rezykliert. Das Verhältnis zwischen zugeführtem und verbrauchtem Wasserstoff wird über die Anodenstöchiometrie beschrieben.

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{zu}}}{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{ver}}}$$

Der Wasserstoff der Anode wird durch Diffusion mit Fremdstoffen von der Kathode wie Stickstoff und Produktwasser angereichert. Inertgase wie Stickstoff verringern den Wasserstoffpartialdruck und hemmen damit die Reaktion. Zusätzlich führt ein zu hoher

Wasseranteil der Anode zum Blockieren der Gasdiffusionsschichten und Strömungskanäle, was deutliche Leistungsverluste und eine Ungleichverteilung der Zellen bewirken kann. Überschüssiges Wasser wird daher über einen Wasserabscheider, angeordnet nach dem Austritt aus der Anode, abgeschieden. Ein elektronisch ansteuerbares Ventil, das Purgeventil, bläst regelmäßig das Wasserstoff-Fremdgas-Gemisch ab, um die Konzentration an störenden Fremdgasen abzusenken. Die sogenannten Purge Verluste liegen meist im Bereich von 1–2 % des zugeführten Wasserstoffs. Der Kompressor, eine aktiv angesteuerte Rezirkulationspumpe, schließt den Rezirkulationskreislauf und führt das Wasserstoffgemisch zur Zuleitung des Frischwasserstoffs wo es vor Eintritt in den Stapel durchmischt wird. Die Rezirkulation ermöglicht eine höhere Durchströmung des Stapels mit Wasserstoff, eine bessere Durchmischung, Verbesserung des Wassermanagements und verringert die Purge Verluste. Als Nachteil ist die aufzuwendende Kompressorarbeit zu nennen, die den Wirkungsgrad des Gesamtsystems verringert.

Neben der aktiven Rezirkulation, durch Ansteuern des Kompressors kann der Massenstrom genau geregelt, gibt es passive Konzeptausführungen wie nach dem Injektor-Ejektor Prinzip. Eine Injektor-Ejektor Anordnung nutzt das Prinzip der Strahlpumpe, die die Pumpwirkung durch die Umwandlung von Druckenergie in kinetische Energie erreicht. Zusätzlich werden immer wieder Konzepte ohne Rezirkulation untersucht (dead-end anode system), um das Anodensystem einfacher, effizienter und kostengünstiger zu gestalten. Auf Grund hoher Purgung-Verluste und weiterer nachteiliger Effekte für die Reaktion im Stapel befindet sich bis jetzt kein System ohne Rezirkulation in Serienausführung.

Luftpfad – Kathodensubsystem

Der Luftpfad versorgt die Kathode der Brennstoffzelle mit dem nötigen Sauerstoff aus der Umgebungsluft für die Reaktion. Eine genaue Konditionierung der Luftfeuchte, Temperatur und des Drucks ist für optimalen Betrieb erforderlich. Realisiert wird dies meist durch die Anordnung von Luftfilter, Verdichter, Kühler, Befeuchter und Druckhalteventil, siehe Abb. 6.21. In einem Luftfilter wird die angesaugte Luft von Partikeln gereinigt. Der Verdichter fördert den benötigten Luftmassenstrom und sorgt für die Druckerhöhung (Kompression), wobei sich der Druck der Kathode aus dem Zusammenspiel mit dem Druckhalteventil (oft als Drosselklappe ausgeführt) ergibt. Druck und Massenstrom können prinzipbedingt nicht unabhängig voneinander eingestellt werden. Der Verdichter ist üblicherweise der größte Verbraucher aller Nebenaggregate. An Turboverdichtern, die die Abgasenthalpie der Brennstoffzelle nutzen können wird geforscht, um die Antriebsleistung für die Kompression zu verringern. Die Betriebsdrücke ausgeführter Brennstoffzellensysteme liegen zwischen einigen wenigen mbar bis 4 bar über Umgebungsdruck. Eine Erhöhung des Luftdrucks an der Kathode wirkt sich positiv auf die Leistung des Brennstoffzellenstapels aus, erfordert gleichzeitig aber auch mehr Antriebsleistung für den Luftverdichter. Je nach Druck- und Massendurchflussbereich kommen unterschiedliche Verdichter auf Grund ihrer Eignung zum Einsatz. Rootsverdichter, Turboverdichter (ein- bis mehrstufig), Schraubenverdichter, Radialverdichter und Gebläse werden am häu-

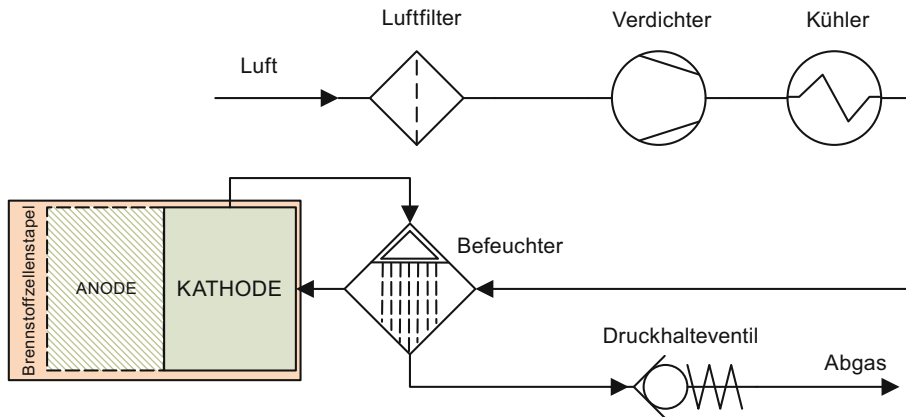


Abb. 6.21 Luftpfad – Kathodensubsystem

figsten eingesetzt. In der Kathode des Brennstoffzellenstapels wird Sauerstoff verbraucht, der Molenstrom des verbrauchten Sauerstoffs ist dem Strom des Brennstoffzellenstapels (N ist die Anzahl der Zellen) direkt proportional.

$$\dot{n}_{\text{O}_2} = \frac{I \cdot N}{4 \cdot F}$$

Vorteilhaft ist die Zufuhr von mehr Sauerstoff als durch die Reaktion verbraucht wird, da die UI-Kennlinie hierdurch positiv beeinflusst wird und überschüssiges Wasser besser aus der Zelle ausgebracht wird. Das Verhältnis zwischen zugeführtem und verbrauchtem Sauerstoff wird über die Kathodenstöchiometrie (auch Luftstöchiometrie) beschrieben.

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{\text{O}_2, \text{zu}}}{\dot{n}_{\text{O}_2, \text{ver}}}$$

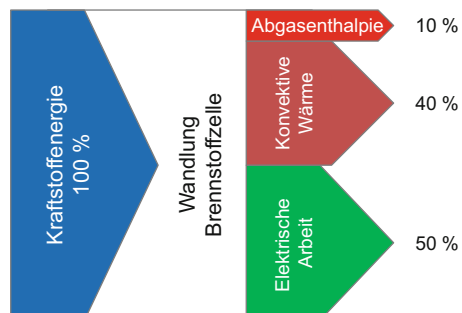
Für die Leistung des Brennstoffzellensystems ist das Optimum aus Leistungszuwachs des Brennstoffzellenstapels und der Leistungsaufnahme des Verdichters in Abhängigkeit des Drucks und der Kathodenstöchiometrie relevant. Die Luft wird in Folge der Kompression erwärmt und muss daher mit einem Wärmetauscher gekühlt werden, um die maximal zulässige Eintrittstemperatur nicht zu überschreiten. Bei zu hohen Temperaturen verlieren die eingesetzten Membranmaterialien ihre Funktionsfähigkeit (Protonenleitung) und können Schäden nehmen. Zusätzlich zur Temperatur muss die relative Luftfeuchte in einem engen Bereich gehalten werden, da die relative Luftfeuchte nicht zu gering sein darf um ein Austrocknen der Membran zu verhindern, aber auch nicht zu hoch sein darf um ein Fluten der Elektrode zu vermeiden. Die Luft muss nach Kompression und Kühlung meist zusätzlich befeuchtet werden, dies wird üblicherweise mit Membranbefeuchtern realisiert. Der feuchte Abgasstrom in Folge des Produktwassers wird genutzt, um die relative Luftfeuchte vor Eintritt in die Kathode zu erhöhen.

Thermomanagement

Brennstoffzellensysteme erreichen Wirkungsgrade bis 60 % woraus folgt, dass 40 % der zugeführten Energie als Wärme anfallen und abgeführt werden müssen, siehe Abb. 6.22. Die abzuführende Wärmeleistung liegt daher in einem ähnlichen Bereich wie die elektrische Nutzleistung. Der ideale Temperaturbereich von NT-PEM Brennstoffzellen ist zwischen 60 und 85 °C. Auf Grund dieser niedrigen Temperatur ist die Abgasenthalpie gering, der Abgasenthalpiestrom erreicht maximale Anteile von 5–15 % der zugeführten Brennstoffleistung.

Folglich ist der Großteil der Abwärme über Konvektion mittels eines Kühlkreislafs abzuführen, wofür wegen der geringen Temperaturdifferenz zur Umgebung große Kühlflächen nötig sind. Das Gesamtsystem des Kühlkreislafs und dessen Einbindung in das Fahrzeug wird unter dem Begriff Thermomanagement zusammengefasst. Die Gestaltung des Thermomanagements ist neben der Anbindung an den Brennstoffzellenstapel, von den eingesetzten Nebenaggregaten und von den restlichen Aggregaten im Antriebsstrang, die eine Kühlung benötigen, abhängig. Einen Überblick über verschiedene Thermomanagementausführungen gibt die Literatur [263]. Aufgabe des Thermomanagements ist es die maximale Temperatur der Bauteile zu überwachen, den optimalen Temperaturbereich einzuregulieren und eine schnelle Erwärmung nach Kaltstart zu erreichen. Die wesentlichen Elemente eines Kühlkreislafs sind in Abb. 6.23 ersichtlich. Die Ansteuerung der Kühlmittelpumpe und der verschiedenen Ventile ist energetisch optimiert, um höchste Wirkungsgrade zu erreichen. Über das 3-Wegeventil erfolgt eine ideale Aufteilung des Wärmestroms auf den großen (Kühler mit Lüfter) und kleinen (Kreisführung zum Stapel) Kühlkreislauf, wodurch eine schnelle Erwärmung erzielt wird. Zusätzlich zum großen Kühlkreislauf ist der Wärmetauscher für den Fahrzeuginnenraum eingebunden. Die Abwärme der Brennstoffzelle kann für die Heizung des Innenraums genutzt werden, wodurch der Nutzungsgrad erhöht wird. An das Kühlmittel und die eingesetzten Materialien werden spezielle Anforderungen gestellt. Das Kühlmittel muss elektrisch nicht leitend (elektrisch isolierend) sein, da es in direktem Kontakt mit den elektrisch leitenden Bipolarplatten steht. Der Einsatz von deionisierten Kühlmitteln ist notwendig. Zudem wird die Leitfähigkeit im Betrieb fortlaufend überwacht und anfallende Ionen werden über den Ionentauscher entfernt. Die eingesetzten Komponenten im Kühlkreislauf müssen wegen der Deionisierung besonders korrosionsbeständig sein.

Abb. 6.22 Energiebilanz
Brennstoffzellensystem bei
50 % Wirkungsgrad



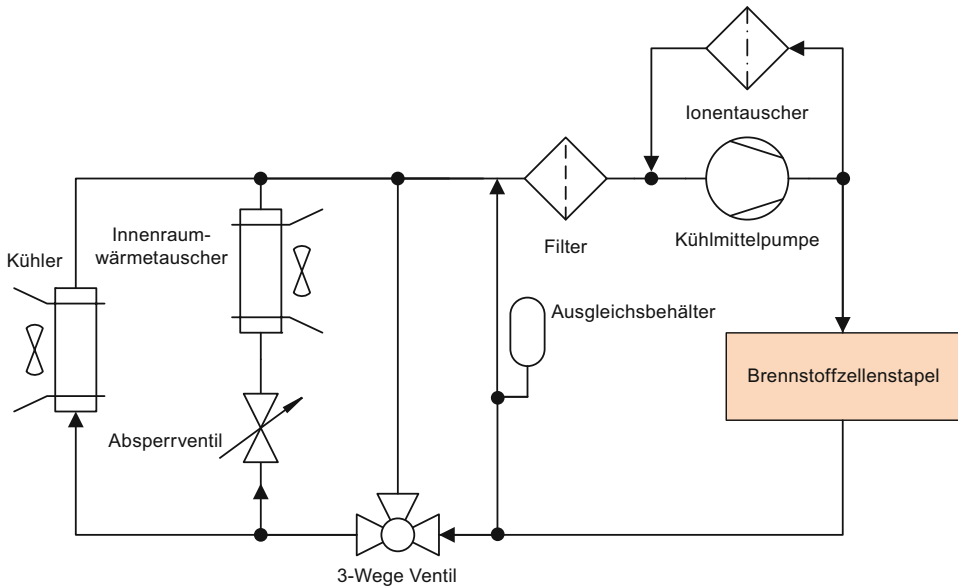


Abb. 6.23 Thermomanagement – Kühlkreislauf

Einfluss der Betriebsparameter

Ein eigenes Steuergerät (engl.: FCU – fuel cell control unit) steuert, regelt und überwacht den Betrieb des Brennstoffzellensystems und kommuniziert mit dem Fahrzeugsteuergerät, das auch die Lastvorgabe erteilt. Im Steuergerät sind verschiedene Betriebsweisen wie der Startvorgang, der Fahrzustand und der Abschaltvorgang hinterlegt. Die Betriebsparameter des Brennstoffzellensystems werden der Betriebsstrategie des Steuergeräts entsprechend eingestellt und variieren meist signifikant über der Last, die dem Strom oder der Leistung entspricht. Zudem ist meist eine Kompensation der Umgebungsbedingungen notwendig. Die UI-Kennlinie und damit die Betriebscharakteristik werden durch zahlreiche Betriebsparameter wie die Betriebstemperatur, die Kathodenstöchiometrie (Luftüberschuss), die relative Luftfeuchte und den Luftdruck in der Kathode beeinflusst. Detaillierte Zusammenhänge dieser Einflüsse sind der Literatur zu entnehmen [334, 376].

Höhere Zellspannungen und Stromdichten können mit steigender Betriebstemperatur bis zur maximal zulässigen Temperatur erreicht werden, da die Überspannungen und der Zellwiderstand sinken. Steigender Kathodendruck führt zu höherem Sauerstoffpartialdruck, die Zellspannung und die Stromdichten steigen. Ähnlich verhält es sich mit der Luftstöchiometrie. Sowohl bei der Erhöhung des Drucks als auch der Luftstöchiometrie zeigt sich zuerst ein deutlicher Anstieg, bis bei einer weiteren Erhöhung die Zellspannung nur mehr wenig zunimmt. Eine hohe relative Luftfeuchte ist relevant für die Protonenleitfähigkeit der Membran und das Wassermanagement der Zellen. Höchste Zellspannungen ergeben sich bei einer relativen Luftfeuchte von 70–80 %, bei höheren Feuchtwerten sinkt die Zellspannung auf Grund des Blockierens der GDL und der Strömungskanäle.

Forschungsbedarf an PEM Brennstoffzellen

In den letzten 15–20 Jahren konnten signifikante Fortschritte in der Forschung und Entwicklung von PEM Brennstoffzellen erreicht werden. Die Leistungsdichte der Brennstoffzellenstapel stieg um den Faktor 6–7, die Lebensdauer um den Faktor 4–5 und die Kosten sanken um den Faktor 20. Der Platingehalt konnte bereits auf $< 0,3 \text{ g/kW}$ gesenkt werden, womit der Platingehalt der Brennstoffzelle dem von Katalysatoren für Verbrennungskraftmaschinen entspricht. Zudem konnten Froststartschwierigkeiten behoben werden und die Dynamik der Systeme hat sich deutlich verbessert. Diese Fortschritte führten zu den ersten Serienproduktionen von Brennstoffzellenfahrzeugen seitens Hyundai in 2015, Toyota in 2016 und Honda in 2017. Die Brennstoffzelle ist damit reif für die Industrialisierung. Das Department of Energy in den USA (DOE) fasst fortlaufend den Stand der Entwicklungen zusammen und veröffentlicht Ziele in Abstimmung mit der Industrie, siehe Auszug in Abb. 6.24.

Vorrangiger **Forschungsbedarf** besteht bei der weiteren Reduzierung der **Kosten**, der **Lebensdauererhöhung** und in der Verbesserung des **dynamischen Verhaltens**. Auch die Verbesserung des Kaltstartverhaltens bis -40°C , die Erhöhung der spezifischen Leistung und weitere Effizienzsteigerungen sind wesentliche Forschungsschwerpunkte.

Die **Kostenstruktur** eines PEM Systems und dessen Stapel sind in Abb. 6.25 dargestellt. Die Nebenaggregate und der Brennstoffzellenstapel machen je circa 50 % der Systemkosten aus. Der Haupttreiber der Kosten des Brennstoffzellenstapels ist nach wie vor der notwendige Einsatz des Katalysators (Platin etc.). Forschungen auf Zell- und Sys-

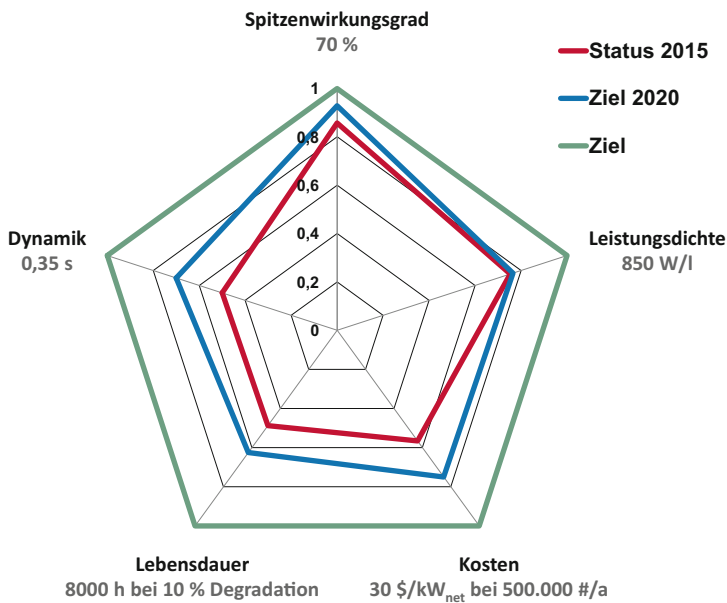


Abb. 6.24 DOE Ziele von automotiven PEM Brennstoffzellensystemen [73]

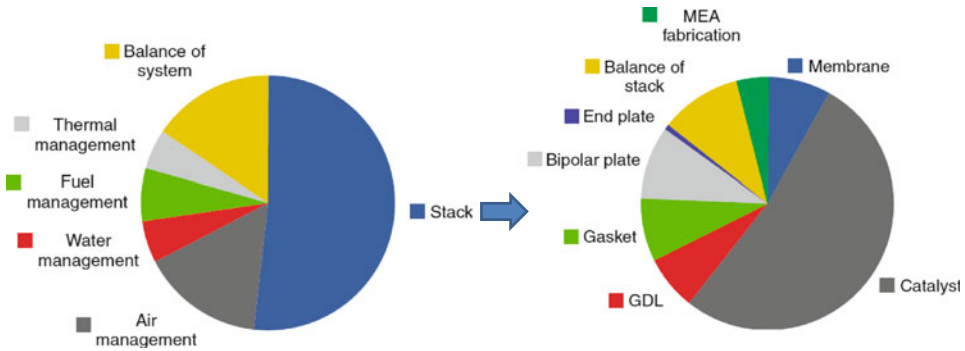


Abb. 6.25 Kostenstruktur BZ-System und BZ-Stapel [222]

temebene sind notwendig, um die Industrialisierung und Markteinführung weiter voran zu treiben. Bei den Nebenaggregaten steht vor allem das Kathodensubsystem im Fokus, da der Verdichter die teuerste Komponente nach dem Brennstoffzellenstapel ist.

Automotive Anwendungen fordern eine Lebensdauer von 5000 bis 8000 h bei 10 % Leistungseinbuße, die als **Degradation** bezeichnet wird. Bei ortsfesten stationären Systemen ist eine Lebensdauer von bis zu 40.000 h gefordert. Um dieses Ziel zu erreichen, ist das Verständnis einer möglichen Schädigung durch die Betriebsweise (Start/Stopps, transient, etc.) von entscheidender Bedeutung. In der nationalen und internationalen Forschung sind einige Alterungsmechanismen bekannt. Mittels Messungen an Einzelzellen kann bereits grob unterschieden werden, welcher beziehungsweise welche dieser Mechanismen mit unterschiedlichen Membran-Elektroden-Assemblies (MEAs), diversen Stack Komponenten (Flow-Fields, Dichtungen) und unter verschiedenen Betriebsbedingungen vorliegen. Eine quantitative Vorhersage der Alterung sowie eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Systemebene sind allerdings derzeit nur beschränkt möglich. Geeignete Lastzyklen zur beschleunigten Alterungsuntersuchung auf Systemebene sind deswegen gefordert.

Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung und Optimierung des **dynamischen Verhaltens** von BZ-Systemen. Die Ansprechzeiten von am Markt erhältlichen automotiven BZ-Systemen liegen bei etwa 0,5 bis 0,7 s. Limitiert wird dies durch das dynamische Verhalten des Kathodensubsystems, vorrangig durch den Luftverdichter.

Während in Vergangenheit sich die Forschungen vorrangig auf Zell- und Stapelebene konzentrierten, wird vermehrt der Forschungsbedarf auf Systemebene deutlich. Auf Systemebene liegt die Herausforderung meist in der definierten Versorgung der Einzelzellen mit den entsprechenden Medien, die betriebspunktabhängig in einem engen Druck-, Temperatur-, Feuchte- und Massenstrombereich geregelt werden müssen. Dies setzt erhöhte Anforderungen an die Regelung, Messung, Steuerung und Betriebsstrategie von BZ-Systemen und erfordert zusätzlich für die Zukunft eine engere Verschränkung der Entwicklung von Zellen, Stacks und den Nebenaggregaten, wofür neuartige hochintegrierte Forschungs- und Entwicklungsumgebungen benötigt werden.

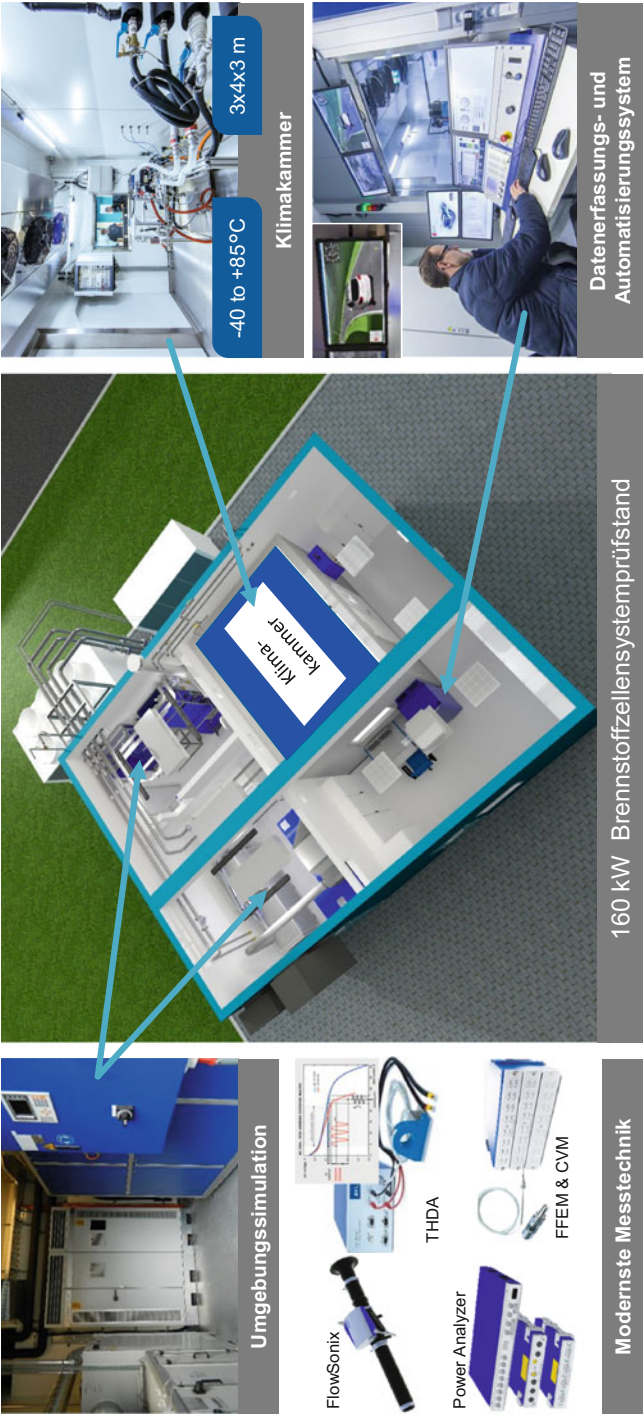


Abb. 6.26 Highly Integrated Fuel Cell Analysis Infrastructure – HIFAI [27]

In einem Kooperationsprojekt der AVL List GmbH mit der HyCentA Research GmbH wurde eine Prüfstandsinfrastruktur zur Forschung an PEM-Brennstoffzellensystemen entwickelt und errichtet, siehe Abb. 6.26. Diese einzigartige Forschungsinfrastruktur ermöglicht die Analyse von Brennstoffzellensystemen mit Echtzeitsimulation von Fahrzeug, Fahrer und Fahrzyklus sowie sämtlichen Antriebsstrang- und Fahrzeugperipheriekomponenten, wie Batterie, Elektromotor und Getriebe. Die durchführbaren anwendungsorientierten Forschungsthemen umfassen Energie- und Thermomanagementaufgaben, Kalibrier- und Integrationsarbeiten von der Fahrzeug- bis zur Subsystemebene sowie die Untersuchung des dynamischen Verhaltens [200], des Kaltstarts und des Alterungsverhaltens unter realen Betriebs- und Umgebungsbedingungen. Eine ausführlichere Beschreibung ist der Literatur zu entnehmen [27].

6.4 Anwendung in der Fahrzeugtechnik

6.4.1 Antriebsstrangtypen

Der Antriebsstrang von Brennstoffzellenfahrzeugen besteht aus Wasserstofftank (Energiespeicher), Batterie (Energiespeicher), Brennstoffzelle (Energiewandler), mehreren Spannungswandlern, Elektromotor, Getriebe und mechanischem Antrieb der Räder. Damit stellen Brennstoffzellenfahrzeuge Elektro-Wasserstoff-Hybride dar. Die Ausführungen des Antriebsstrangs werden nach der hauptsächlichen Bereitstellung der Antriebsenergie meist in den dominanten Brennstoffzellenantrieb und den Range Extender Antrieb unterteilt.

Beim dominanten Brennstoffzellenantrieb, siehe Abb. 6.27, wird der Fahrleistungsbedarf mit der Brennstoffzelle gedeckt, die Batterie dient ausschließlich der Rekuperation von Bremsenergie beim Verzögern und der Leistungsunterstützung beim Beschleunigen. Bei PKW ist die Brennstoffzelle daher sehr leistungsstark (100 bis 150 kW), die Batte-

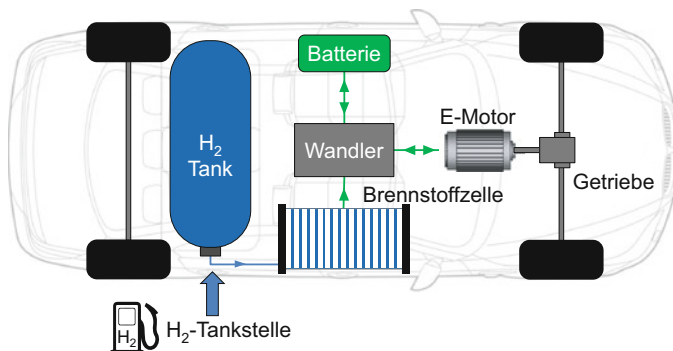


Abb. 6.27 Dominanter Brennstoffzellenantrieb

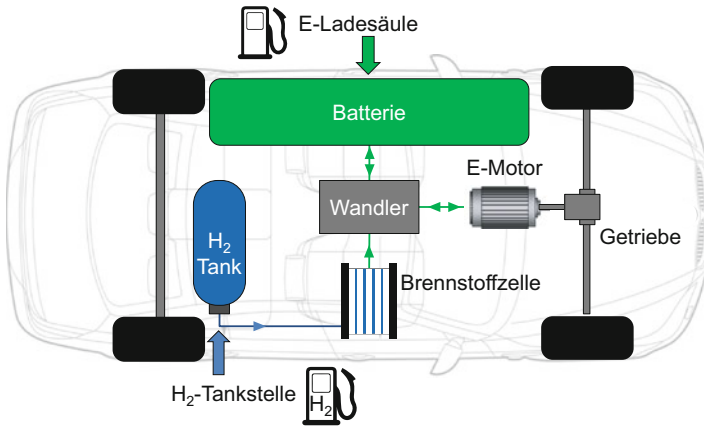


Abb. 6.28 Range Extender Antrieb

rie üblicherweise mit hoher Leistungsdichte und geringer Kapazität (1 bis 2 kWh) und der Wasserstofftank als Hochdrucktank mit mehreren Kilogramm H₂ (5 bis 6 kg) zur Erzielung von Reichweiten bis zu 600 km ausgeführt. Die Energiezufuhr erfolgt durch die Betankung von Wasserstoff.

Beim Range Extender Antrieb, siehe Abb. 6.28, wird der Fahrleistungsbedarf mit der Batterie gedeckt, die Brennstoffzelle dient der Ladung der Batterie während des Fahrbetriebs und verlängert somit die Reichweite des Fahrzeugs. Range Extender PKWs weisen gewöhnlich eine Batterie mit geringerer Leistungsdichte und hoher Kapazität, eine Brennstoffzelle mit geringer Leistung (20 bis 30 kW) und einen kleinvolumigen Wasserstoffdrucktank auf. Bei Range Extender Antrieben bietet sich auf Grund der größeren Batterie die Ausführung als Plug-In an das heißt, dass die Energiezufuhr des Fahrzeug zusätzlich zur Wasserstoffbetankung mittels Ladung der Batterie über das Stromnetz erfolgt.

Mischformen der beiden Varianten sind möglich, diese werden auch als „mid-size fuel cell“ Konzept bezeichnet. Mehrere Spannungswandler sind bei allen Ausführungen nötig für die Verbindung der unterschiedlichen Spannungsniveaus des Gleichstroms und die Erzeugung des Wechselstroms für den Elektromotor, in Abb. 6.27 und 6.28 wurden die zahlreichen Wandler in einem Wandler zusammengefasst.

6.4.2 Fahrzeuge

Die Anzahl der ausgeführten Wasserstofffahrzeuge mit Brennstoffzelle ist stetig im steigen und die Anwendungsbereiche wachsen stark. Ausgeführte Fahrzeuge und Konzepte bestehen bereits für Gabelstapler, PKWs, Kleinbusse, Busse, LKWs, Schienenfahrzeuge, Traktoren, Spezialfahrzeuge und viele mehr.

PKW

Die Entwicklungsfortschritte der Brennstoffzellentechnologie in den letzten Jahren führten zu den ersten Serienproduktionen von PKWs, Hyundai ix35 FCEV in 2015 in Abb. 6.29, Toyota Mirai in 2016 in Abb. 6.30 und Honda Clarity in 2017 in Abb. 6.31. Damit sind mit Stand 2017 weltweit circa 3000 Fahrzeuge und 274 Tankstellen in Betrieb, davon 64 in Nordamerika, 101 in Asien, 106 in Europa und 5 in Österreich [142, 314]. Wasserstoffsicherheit, Crashverhalten und auch der Umgang bei Fahrzeugbrand sind bestens erprobt [257].

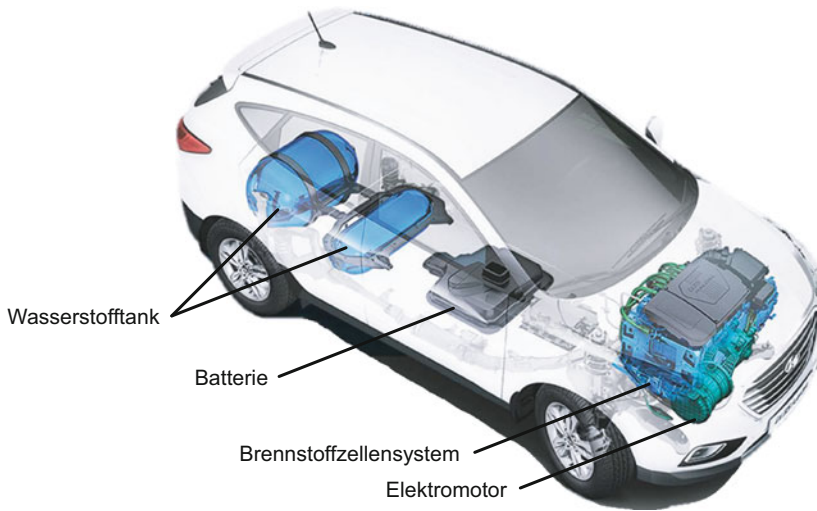


Abb. 6.29 Hyundai ix35 FCEV. (Quelle: Hyundai [169])



Abb. 6.30 Toyota Mirai. (Quelle: Toyota [335])



Abb. 6.31 Honda Clarity. (Quelle: Honda [165])

Alle drei Fahrzeuge sind als dominanter Brennstoffzellenantrieb ausgeführt mit Leistungen der Brennstoffzelle von 100 bis 114 kW. Als Brennstoffzellentyp wird die PEM (Polymerelektrolytmembran) Brennstoffzelle verwendet. Diese arbeitet bei einer Betriebstemperatur von etwa 80 °C, einziges Abgas ist feuchte Luft mit reinem Wasser. Die Batterie weist nur geringe Kapazitäten von circa 1 bis 2 kWh auf. Der Kraftstoff Wasserstoff wird bei hohem Druck (700 bar) in einem Tank gasförmig gespeichert. Die gespeicherten 5 bis 6 kg Wasserstoff ermöglichen hohe Reichweiten der Fahrzeuge von 500 bis 600 km. Auch bei niedrigen Temperaturen bleibt die Leistung und Reichweite annähernd konstant. Die Daten der Fahrzeuge sind in Tab. 6.4 zusammengefasst.

Brennstoffzellenfahrzeuge weisen gegenüber reinen Batteriefahrzeugen Vorteile wie mehr Komfort, größere Reichweiten und geringere Betankungsdauern auf. Die ausgeführten Brennstoffzellen-PKW sind jedoch auf Grund der bisherigen Anschaffungskosten noch nicht wettbewerbsfähig gegenüber reinen Batteriefahrzeugen und Fahrzeugen mit Verbrennungsmotor. Der hauptsächliche Grund liegt in der Produktion der geringen Stückzahlen. Mit größeren Stückzahlen sinken die Anschaffungskosten auf Grund des

Tab. 6.4 Technische Daten der Serienfahrzeuge

Fahrzeug	Hyundai ix35 FCEV	Toyota Mirai	Honda Clarity
Leistung Brennstoffzelle in kW	100	114	103
Leistung Elektromotor in kW	100	113	130
Kapazität Akkumulator in kWh	0,95	1,59	1,73
H ₂ -Tankinhalt in kg	5,63	4,92	5,46
Reichweite im NEDC in km	594	502	589
Betankungsdauer in min	< 3	< 3	< 3
Anschaffungspreis bzw. Leasing	€ 68.000 in Österreich	\$ 57.500 in Kalifornien	\$ 369/Monat – Leasing in Kalifornien

Skaleneffekte deutlich und Brennstoffzellenfahrzeuge mit Reichweiten von circa 500 bis 600 km würden bereits heute günstiger als Batteriefahrzeuge gleicher Reichweite sein.

In der Praxis treten sowohl bei der Brennstoffzelle als auch bei der Verbrennungskraftmaschine Verluste auf, so dass die theoretischen Wirkungsgradwerte bei weitem nicht erreicht werden. Tendenziell gilt jedoch, dass die Brennstoffzelle sowie Elektromotoren bereits bei niedriger Last gute Wirkungsgrade aufweisen und dass Verbrennungsmotoren den Bereich bester Wirkungsgrade bei höherer Last erreichen. Für Fahrzeugantriebe bedeutet dies, dass Elektromotoren und Brennstoffzellen vor allem im Stadtbetrieb einen Wirkungsgradvorteil gegenüber Verbrennungsmotoren aufweisen. Eine Analyse des Hyundai ix35 FCEV zeigt Wirkungsgrade um 43 % im NEFZ [284], ein Vergleich mit baugleichen Benzin- und Dieselfahrzeuge ergibt Werte um 22 und 24 %. Im österreichischen Eco-Test (NEFZ, CADC und BAB 130) erreicht der Hyundai ix35 FCEV einen durchschnittlichen Wirkungsgrad von 39 % bei 20 °C Umgebungstemperatur [127]. Japanische Hersteller berichten über Brennstoffzellensysteme, die im LA-4 Stadtzyklus Gesamtwirkungsgrade der Fahrzeuge bis 60 % erreichen [146, 205, 239].

Weltweit arbeiten Fahrzeughersteller an der Entwicklung und an der Markteinführung neuer Produktionsserien von Elektrofahrzeugen mit Brennstoffzellenantrieb. Mercedes weist eine jahrelange Erfahrung in der Entwicklung von Brennstoffzellen-PKW und -Busen auf. So entwickelte Daimler die erste Fahrzeugflotte mit der A-Klasse F-Cell, die mit 60 Automobilen den Feldtest auf internationalen Straßen bewältigte. Im Jahr 2005 wurde deren Folgegeneration, die B-Klasse F-Cell, präsentiert. Im Jahr 2018 folgt eine Kleinserie des Fahrzeugs Mercedes GLC F-CELL, siehe Abb. 6.32. Das Fahrzeug ist als Plug-In Hybrid ausgeführt mit einer Reichweite von 486 km, davon 437 km auf Grund der 4,4 kg Wasserstoff an Bord. Die maximale Leistung beträgt 147 kW mit einem maximalen Drehmoment von 350 Nm. Die Batterie weist eine Bruttokapazität von 13,8 kWh auf [243].



Abb. 6.32 Mercedes GLC F-CELL. (Quelle: Mercedes [243])

Als globale Initiative hat sich der Hydrogen Council vorgenommen Wasserstoff als eine der zentralen Lösungen für die Energiewende zu etablieren. Folgende internationale Unternehmen gehören derzeit dem Council an: Air Liquide, Alstom, Anglo American, BMW GROUP, Daimler, ENGIE, Honda, Hyundai, Kawasaki, Royal Dutch Shell, The Linde Group, Total und Toyota. Es ist geplant die Entwicklung und Kommerzialisierung von Wasserstoff und Brennstoffzellen schneller voranzutreiben, wofür Investitionen von insgesamt rund 1,4 Mrd. € pro Jahr geplant sind [170].

Zusätzlich zur Fahrzeugentwicklung arbeiten führende Industrieunternehmen inklusive OMV, Shell, Total, Linde, Vattenfall und EnBW im Rahmen der gemeinsamen Initiative „H2 Mobility“ am Aufbau eines flächendeckenden Tankstellennetzes für Wasserstoff in Deutschland.

Kleinbusse

Kleinbusse mit Brennstoffzellenantrieb sind noch nicht in Serie am Markt erhältlich, aber zahlreiche Konzepte zeigen das Potenzial, das die Brennstoffzelle für diesen Fahrzeugtyp bietet. Im Rahmen eines geförderten Forschungsprojektes FCREEV hat das Konsortium bestehend aus Magna Steyr Engineering AG & Co KG, dem Institut für Fahrzeugantriebe und Automobiltechnik der Technischen Universität Wien, der Proton Motor Fuel Cell GmbH und der HyCentA Research GmbH einen Kleinbus mit Brennstoffzellen Range Extender Antrieb entwickelt und untersucht. Bei einem bereits existierenden Range-Extender Kleinbus wurde der Verbrennungsmotor durch ein 25 kW-Polymerelektrolytmembran-BZ-System ersetzt und die Batterie auf Grund von Gewichts-, Größen- und Kostenoptimierung verkleinert. Die Umsetzung des Gesamtfahrzeugkonzepts FCREEV, siehe Abb. 6.33 und 6.34, umfasste die funktionale Einbindung des modularen Softwaresystems,

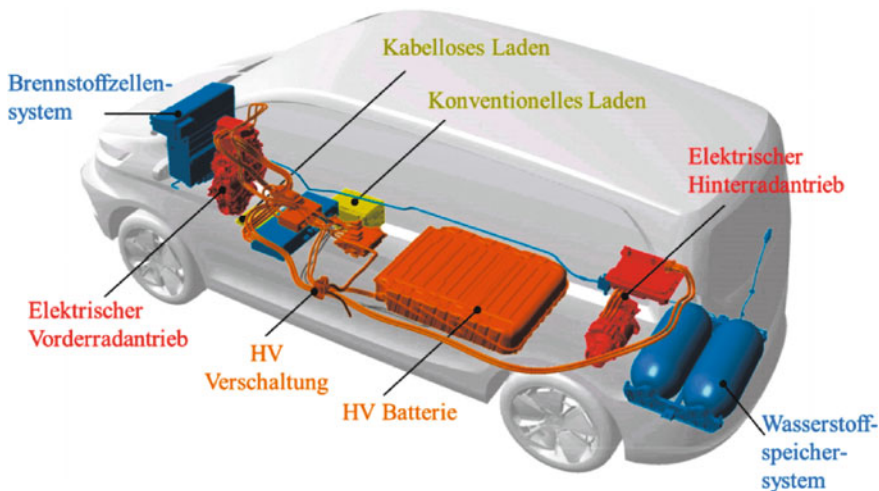


Abb. 6.33 Packaging des FCREEV. (Quelle: Magna [250])



Abb. 6.34 FCREEV. (Quelle: Magna [250])

die Erarbeitung der Betriebsstrategie, die Neuentwicklung der Hochspannungsarchitektur und des Wärmemanagements sowie die Integration der Brennstoffzelle und des Wasserstoffspeichersystems. Des Weiteren sorgt ein elektrischer Allradantrieb für maximale Traktion und zusätzlichen Kundennutzen. Eine umfassende Beschreibung des Fahrzeugkonzeptes sowie die technischen Daten sind der Literatur zu entnehmen [167, 250, 298].

Das Fahrzeug lässt sich bei hohen SOC-Werten (state of charge, dt. Ladezustand) rein batterieelektrisch betreiben. Mit dieser Konfiguration sind Reichweiten bis zu 70 km (ausreichend für die durchschnittlichen Tagesstrecken von Nutzern) ohne Unterstützung der Brennstoffzelle möglich. Bei niedrigeren SOC-Werten wird das BZ-System aktiviert, wobei die Betriebsstrategie maximale Wirkungsgrade (bis 54 %) des BZ-Systems ermöglicht. Die Kombination beider Energiequellen in dem neu entwickelten PHEV (plug-in hybrid electric vehicle) ermöglicht höhere Leistungsanforderungen und längere Fahrstrecken (> 350 km) ohne Betankungs- bzw. Ladevorgang.

Bus

Brennstoffzellenbusse sind seit vielen Jahren bestens erprobt und weltweit werden mehrere hundert Busse mit Wasserstoff betrieben. Brennstoffzellenbusse sind mittlerweile am Markt verfügbar (Van Hool, Toyota, Hyundai, Mercedes, Solaris etc.), aber die Kosten sind analog zum PKW deutlich über den Kosten von konventionellen Dieseln, da die produzierten Stückzahlen noch gering sind. Dabei nehmen vor allem in China und Asien die Aktivitäten in den letzten Jahren stark zu. In Europa sind bisher nur kleinere Flotten im Einsatz. Die FCH-JU fördert Brennstoffzellenbusse und deren Infrastruktur in Europa und so befinden sich bis jetzt 84 Busse europaweit im Einsatz [111], siehe Abb. 6.35 und 6.36.

Bei Brennstoffzellenbussen wird üblicherweise die PEM Brennstoffzelle eingesetzt und der Aufbau des Antriebsstrangs ist wie beim PKW ausgeführt, siehe Abb. 6.37. Die Busse haben eine hohe technische Reife erlangt und werden in den üblichen Längsklassen von 12 und 18 m ausgeführt. Brennstoffzellensysteme für Busse werden für höhere Lebensdauern entwickelt, in [251] konnten bereits Lebensdauern größer 10.000 h nachgewiesen werden. Brennstoffzellenbusse mit Leistungen bis 200 kW verbrauchen 8 bis 9 kg auf 100 km und erreichen Reichweiten von 300 bis 450 km [112]. Damit bieten Brennstoffzellenbusse eine ähnliche Flexibilität wie Dieseln bei annähernd doppelter Effizienz und Nullemission im städtischen Raum.

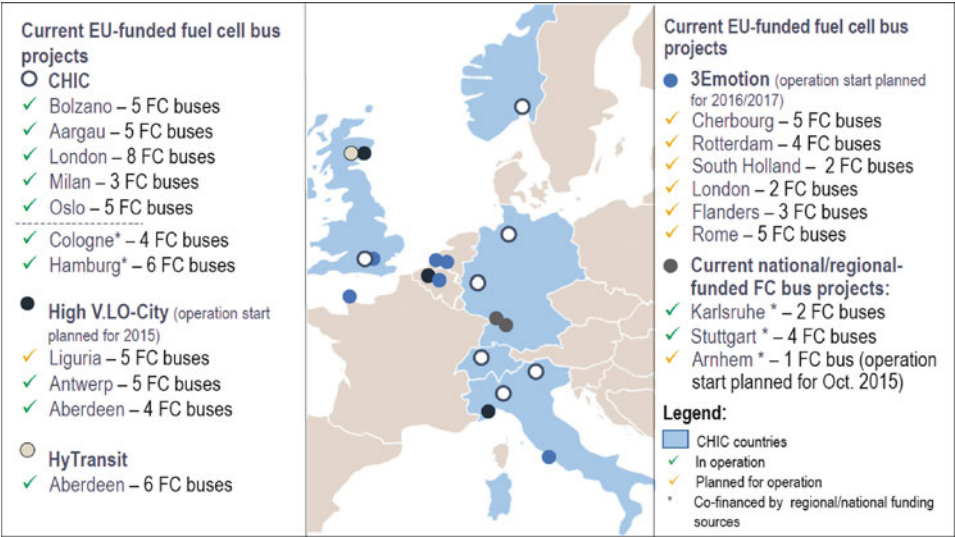


Abb. 6.35 Übersicht der Busaktivitäten in Europa [111]



Abb. 6.36 Citaro Fuel Cell Hybrid Bus. (Quelle: Daimler [62])

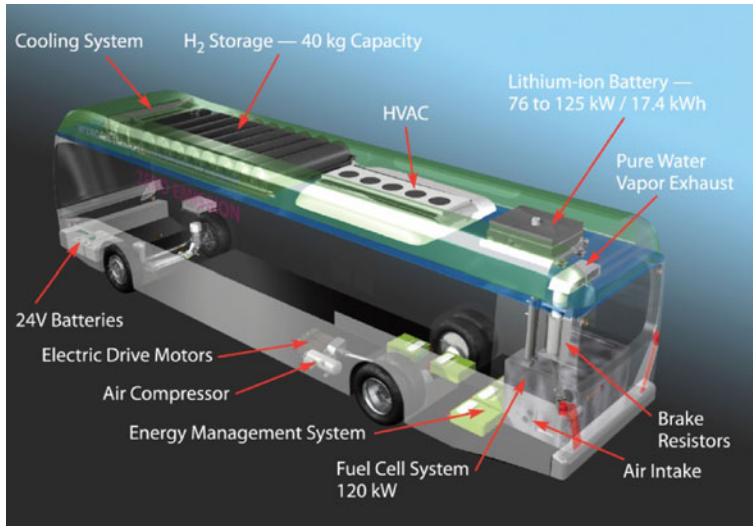


Abb. 6.37 Fahrzeugaufbau Brennstoffzellenbus. (Quelle: Van Hool [352])

LKW

Bis jetzt findet sich die Brennstoffzellentechnologie für leichte und schwere Nutzfahrzeuge nur in Konzept- und Prototypenausführungen, siehe Abb. 6.38. Erhöhte Aktivitäten sind in den USA zu finden wo Toyota und Nikola Motor Company in 2017 Fahrzeu-



Abb. 6.38 40 t LKW mit Brennstoffzellenantrieb. (Quelle: Toyota [336])

ge präsentierten und Kalifornien einen Aktionsplan [50] für Busse und LKW ins Leben gerufen hat. Prinzipiell kann für die Entwicklung von Anwendungen im LKW auf die umfangreichen Erfahrungen mit Bussen zurückgegriffen werden. Die Forderung nach geringeren Lärm- und Schadstoffemissionen im städtischen Raum macht die Brennstoffzelle vor allem für leichte und mittlere Nutzfahrzeuge interessant. Für den Einsatz im Straßen-güterfernverkehr müssen Lebensdauer, Kraftstoffpreise und die Tankstelleninfrastruktur verbessert werden.

Zug

In Deutschland sind circa 50 % des deutschen Streckennetzes nicht elektrifiziert [262]. Diese Strecken werden mit herkömmlichen Diesetriebwagen befahren was hohe Emissionen und hohen Energieverbrauch zur Folge hat. Die Errichtung von Oberleitungen ist kostenintensiv, auf Streckenabschnitten mit geringer Auslastung unwirtschaftlich und in landschaftlich reizvollen sowie touristischen Gebieten oftmals nicht gewollt. Der Einsatz des Brennstoffzellenantriebs im Zug stellt eine emissionsfreie Ergänzung des elektrischen Bahnbetriebs dar und ist vor allem für nicht elektrifizierte Strecken besonders gut geeignet.

Die Firma Alstom hat den weltweit ersten brennstoffzellenbetriebenen Personenzug den Coradia iLint entwickelt, siehe Abb. 6.39. Dieser geht Anfang 2018 auf der Strecke Buxtehude–Bremervörde–Bremerhaven–Cuxhaven in den Probetrieb. Der Zug weist



Abb. 6.39 Coradia iLint Regionalzug. (Quelle: Alstom [3])

mit den gespeicherten 180 kg Wasserstoff eine Reichweite von 600 bis 800 km auf und die installierte Brennstoffzellenleistung von 400 kW ermöglicht eine Spitzengeschwindigkeit von 140 km/h [3]. Von den Bundesländern Niedersachsen, Nordrhein-Westfalen, Baden-Württemberg und dem hessischen Aufgabenträger Rhein-Main-Verkehrsverbund wurden bereits Absichtserklärungen für 60 Züge unterzeichnet.

Stapler

Bei Spezialfahrzeugen wie Gabelstaplern oder Förderfahrzeugen, die oft in Innenräumen eingesetzt werden, kommen die Vorteile der Brennstoffzelle wie die lokale Emissionsfreiheit besonders zum Tragen. In den USA befinden sich bereits mehr als 11.000 Brennstoffzellenfahrzeuge im Einsatz. In Europa sind circa 150 Brennstoffzellenfahrzeuge im Feld und im Rahmen von HyLIFT Europe sollen weitere 200 folgen [168].

Im Rahmen des geförderten A3 Leuchtturmprojekts „HyLOG“ (Hydrogen powered Logistic System) [47] unter Leitung der Firma Fronius International [119] wurde in Zusammenarbeit mit industriellen und wissenschaftlichen Partnern am Produktions- und Logistikstandort Sattledt ein Pilotprojekt zum Einsatz der Brennstoffzellen-Range-Extender Antriebstechnik bei Flurförderzeugen durchgeführt. Dabei wurde der Antrieb von der konventionellen Blei-Säurebatterie auf eine wasserstoffbetriebene Brennstoffzelle umgestellt. Die Versorgung mit Wasserstoff erfolgt über einen Elektrolyseur, der mit Strom aus Solarzellen betrieben wird.

Es handelt sich um eine CO₂-freie Wasserstoffanwendung für den innerbetrieblichen Materialtransport. Einige der wesentlichsten Vorteile dieses Vorhabens sind der Ersatz der langen Batterieladezeiten durch eine wenige Minuten erfordernde Betankung mit Wasserstoff, die Verdoppelung der Fahrzeug-Reichweite gegenüber den früher eingesetzten Batteriefahrzeugen und die Vermeidung von Emissionen etwa während des Ladevorgangs. Die Innovation und Umweltrelevanz des HyLOG Projekts wurde durch Zuerkennung einer Reihe von renommierten nationalen wie internationalen Preisen bestätigt, u. a. dem Österreichischen Solarpreis 2007, dem Österreichischen Klimaschutzpreis 2008 sowie dem Energy Golden Globe Award Welt 2007.

Eine Fortführung finden die Logistikaktivitäten im Projekt „E-LOG BioFleet: Leuchtturm der Elektromobilität in einer Logistikflottenanwendung mit Range Extender unter Nutzung von Biomethan mit klimarelevanter Modellwirkung“, das vom österreichischen Klima- und Energiefonds unterstützt wird. Eine Flotte von 12 Flurförderfahrzeugen mit Brennstoffzellen, siehe Abb. 6.40, wurde aufgebaut und mit einer eigenen Versorgung mit Wasserstoff aus Biomethan industriell eingesetzt [304].

Die Firma Lindeördertechnik GmbH rüstete die Flurförderfahrzeuge um, der konventionelle Bleiakku wird durch eine von Fronius International GmbH entwickelte Energiezelle von gleichen Abmessungen ersetzt, die aus einer PEM Brennstoffzelle, einem 350 bar Wasserstoff-Drucksystem und einem Lithium Akkumulator besteht. Mit diesem Range Extender können die oben genannten Vorteile wie höhere Energiedichte, konstante Leistungsabgabe und kurze Betankungszeiten ohne Freisetzung von Emissionen realisiert werden. Seit Ende 2013 wird diese Flotte von DB Schenker im industriellen Einsatz getes-



Abb. 6.40 Flurförderfahrzeug mit Brennstoffzellen Range Extender. (Quelle: Linde Fördertechnik, Fronius [119])

tet. Die Versorgung mit Wasserstoff erfolgt durch die OMV Refining & Marketing GmbH mit einer dezentralen Reformereinheit, in der Biomethan CO_2 -neutral in Wasserstoff umgewandelt wird. Das Projekt wird in technischer, ökonomischer und ökologischer Hinsicht von den wissenschaftlichen Partnern JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH und HyCentA Research GmbH begleitet. Insbesondere wurden auch Fragen der Sicherheit und der gewerblichen Zulassung der Anlagen abgedeckt. Von besonderem Interesse in diesem Zusammenhang ist die in Österreich erstmals umgesetzte Betankung von Wasserstoff in einer Halle.

6.5 Andere Anwendungen

Bewährt haben sich Brennstoffzellen zur Energieversorgung in der Raumfahrt. Derzeit etablieren sich Brennstoffzellen in Nischenmärkten in der Energie- und Verkehrstechnik.

Im Weiteren soll anhand einiger Beispiele auf die portable, stationäre und mobile Nutzung von Brennstoffzellen hingewiesen werden, für aktuelle Anwendungen sei auch auf das Internet und die Literatur verwiesen [172, 173, 334].

6.5.1 Portable Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind als Stromversorgungsaggregate für Kleingeräte wie Laptops, Kameras, Mobiltelefone und Laborgeräte erhältlich, siehe Abb. 6.41. Gute Wirkungsgrade und gegenüber Batterien oder Akkus höhere Betriebsdauern sind die Vorteile, auf Grund derer an der Brennstoffzelle trotz hoher Kosten großes Interesse besteht. Bei der portablen Anwendung werden vor allem die Direktmethanolbrennstoffzelle und die Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle eingesetzt. Diese werden oft unter dem Begriff micro fuel cells zusammengefasst.

Unter der Bezeichnung EFOY, Energy for you, bietet die deutsche Firma SFC Smart Fuel Cell AG portable Brennstoffzellen an, siehe Abb. 6.42 [312]. Die **Direktmethanolbrennstoffzellen** (DMFC) benötigen 1,1 l Methanol pro kWh Strom bei Ladekapazitäten zwischen 0,6 und 1,6 kWh/Tag, die Nennleistungen liegen bei 12 V zwischen 25 und 65 W. Diese Zelle ist für die Versorgung von elektrischen und elektronischen Geräten abseits eines Stromnetzes geeignet, wie z. B. in Ferienhütten, in Reisemobilen oder auf Booten sowie in netzfernen industriellen Inselsystemen. Das Methanol ist in Tanks zu 5 oder 10 l erhältlich, die an die Brennstoffzelle angeschlossen werden. Laut Hersteller beträgt die Laufzeit mit einem 10 l Tank bis zu acht Wochen. Die Abmaße der DMFC betragen ca. 40 × 20 × 30 cm, Gewicht um 7,5 kg.



Abb. 6.41 Portable Brennstoffzellen als Ladegeräte. (Quelle: FCHEA [110])

Abb. 6.42 Direktmethanolbrennstoffzelle. (Quelle: SFC [312])



6.5.2 Ortsfeste Brennstoffzellen

Ortsfeste bzw. stationäre Brennstoffzellen dienen der Stromerzeugung, meist in Kombination mit der Nutzung der Abwärme (cogeneration system). Sie laufen meist unter konstanten Betriebsbedingungen und decken einen weiten Leistungsbereich ab, von der unterbrechungsfreien Stromversorgung von Telekommunikations- und EDV-Anlagen über die Energieversorgung von Ein- oder Mehrfamilienhäusern bis zu Großkraftwerken mit Kraft-Wärme-Kopplung (KWK). Das Leistungsspektrum reicht von wenigen kW bis hin zu mehreren MW. In 2015 waren ca. 80 % der rund 50.000 weltweit ausgelieferten Brennstoffzellensysteme ortsfeste Anwendungen [73].

Zur Anwendung kommen meist Hochtemperaturzellen wie die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC), die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) und die Niedertemperaturtypen Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle (PEMFC) und alkalische Brennstoffzelle (AFC). Auch Gasturbinen zur Nutzung der Abwärme aus Hochtemperatur-Brennstoffzellen werden eingesetzt. Durch entsprechende Regel- und Speicherstrategien kann ein Ausgleich zwischen elektrischem und thermischem Energiebedarf im Sommer- bzw. Winterbetrieb geschaffen werden.

Zahlreiche Prototypen wurden in den letzten Jahren vorgestellt und in Feldtests auf ihr Langzeitverhalten und ihre Zuverlässigkeit untersucht. Firmen wie beispielsweise Bloom Energy, FuelCellEnergy, Viessmann, Ballard oder Hydrogenics haben Systeme entwickelt und bieten diese am Markt an.

Bei Nutzung der elektrischen Leistung und der Abwärme spricht man von Kraft-Wärme-Kopplung. Der typische Leistungsbereich von Brennstoffzellen für Ein- und Mehrfamilienhäuser liegt bei 0,5 bis 5 kW. Bei der kombinierten Nutzung von Wärme und Elektrizität werden Nutzungsgrade bis 95 % erreicht, rein elektrische Wirkungsgrade bis 45 %. Als Kraftstoff dient meist Erdgas versorgt über das bestehende Netz oder auch Wasserstoff. Bei PEM-Brennstoffzellen ist eine externe Reformierung notwendig. Es handelt sich um eine sichere und erprobte Technologie, im japanischen Markt sind bereits mehr als 52.000 PEM-Brennstoffzellenmodule im Einsatz. In Europa sind Brennstoffzellensysteme für die Hausenergieversorgung kommerziell verfügbar, siehe exemplarisch Abb. 6.43.

Die technischen Daten des Brennstoffzellen-Heizgeräts VITOVALOR 300-P lauten:

Type	PEM
Elektrische Leistung	0,75 kW max.
Elektrischer Wirkungsgrad	37 %
Thermische Leistung	1 kW max.
Nutzungsgrad	90 %
Brennstoff	Erdgas
Maße	516 × 480 × 1667 mm
Gewicht	125 kg

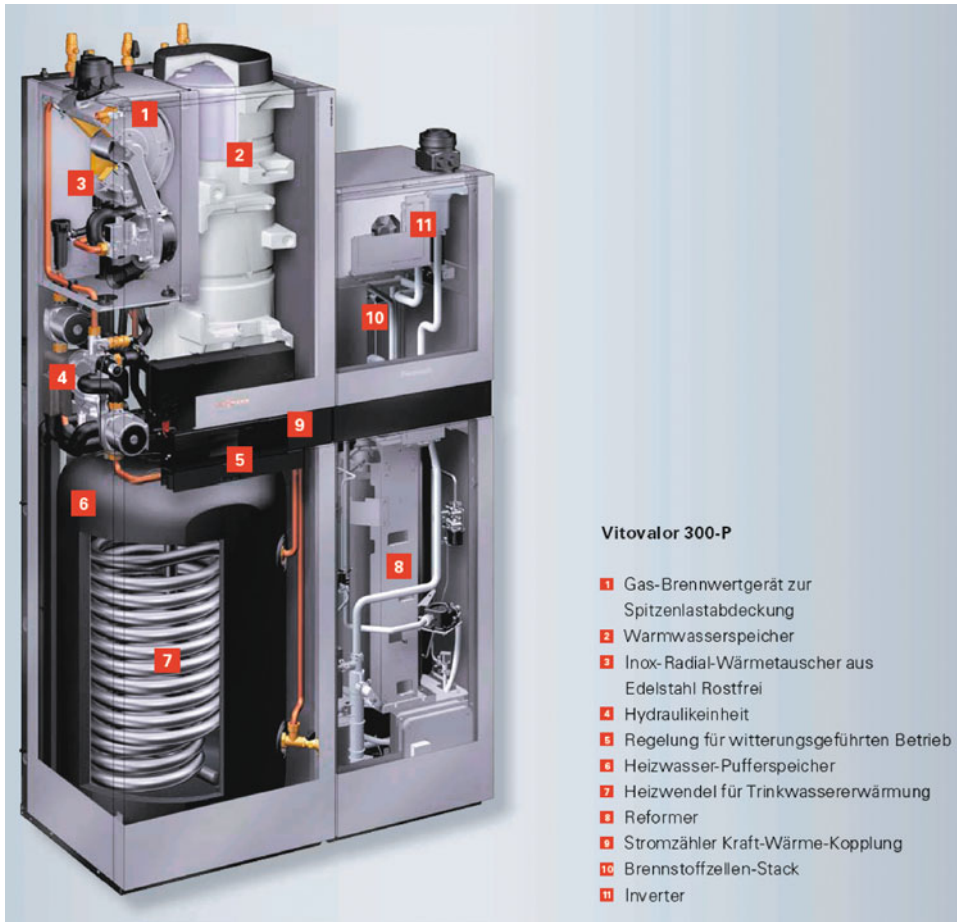


Abb. 6.43 Brennstoffzellen-Heizgerät VITOVALOR 300-P. (Quelle: Viessmann [356])

Zur Energieversorgung von Supermärkten, Hochhäusern, Stadtbezirken bis hin zu ganzen Regionen kommen leistungsstarke Anlagen im MW-Bereich zum Einsatz. Bei Großanlagen > 1 MW befinden sich überwiegend die AFC, MCFC und SOFC im Einsatz. Eine der weltweit größten Brennstoffzellenanlagen, der Gyeonggi Green Energy Fuel cell park in Abb. 6.44, befindet sich aktuell in Südkorea. 21 Module des Models FuelCell Energy DFC3000 zu je 2,8 MW liefern eine elektrische Gesamtleistung von 59 MW. Die jährliche Energieproduktion beläuft sich auf 464 GWh Elektrizität und 227 GWh Wärme, damit werden ca. 140.000 Haushalte mit Elektrizität und Wärme versorgt, dies entspricht 70 % der Stromversorgung von Hwaseong Stadt. Es handelt sich um eine MCFC mit einem maximalen elektrischen Wirkungsgrad von 49 %, siehe Abb. 6.44 [121].



Abb. 6.44 59 MW MCFC – Gyeonggi Fuel cell park. (Quelle: Fuel Cell Energy [121])

Vermehrt findet auch die PEMFC in Großanlagen Anwendung, da diese Vorteile bei häufigen Start/Stop Vorgängen bietet und die Bereitstellung von Primärregelleistung aufgrund ihres exzellenten dynamischen Verhaltens ermöglicht. Der Aufbau ist meist modular. Abb. 6.45 zeigt eine 1 MW PEMFC Anlage bestehend aus ca. 30 Modulen integriert in einem 40 Fuß Container. Elektrische Wirkungsgrade um 50 % werden erreicht und die maximale Lebensdauer beträgt 20 Jahre [171].



Abb. 6.45 1 MW PEMFC Anlage. (Quelle: Hydrogenics [171])

6.5.3 Mobile Brennstoffzellen zu Wasser

Derzeit befinden sich vier Unterseeboote mit Brennstoffzellen im Dienst der deutschen Marine, siehe Abb. 6.46 [64]. Die Ubootklasse 212A besitzt in ihren Modellen U31, U32, U33 und U34 neben den Dieselgeneratoren eine PEM-Brennstoffzelle. Die Zelle wird aus einem Metallhydridspeicher mit Wasserstoff versorgt. Im April des Jahres 2006 stellte die U32 einen Rekord mit 2 Wochen langer Tauchfahrt auf. Dies ist der längste Tauchgang eines nichtnuklear betriebenen Unterseeboots. Bei Einsatz des Bootes über Wasser wird das Dieselaggregat genutzt. Unter Wasser bei niedriger Geschwindigkeit arbeitet die PEM-Brennstoffzelle. Wird die Höchstgeschwindigkeit des Bootes unter Wasser erwünscht, bezieht das Boot Strom aus seinen Akkumulatoren.

Technische Daten des U-Boots U32:

Brennstoffzelle:	2 × Siemens PEM-Module mit je 120 kW Leistung Fahrmotor Siemens-Permasyn-Motor mit 3120 kW Leistung
Dieselantrieb:	4 × 6,2 MW Diesel Generator Sets 1 × 3 MW Diesel Generator Set
Reichweite:	8000 Seemeilen
Abmessung:	56 m Länge, 7 m max. Rumpfdurchmesser, 6 m Tiefgang, 11,5 m max. Höhe
Geschwindigkeit:	12 kn Überwasser, 20 kn getaucht
Verdrängung:	über Wasser: 1450 t, unter Wasser: 1830 t



Abb. 6.46 U212. (Quelle: Deutsche Marine [64])



Abb. 6.47 Kanalschiff „Nemo H₂“ in Amsterdam. (Quelle: Fuel Cell Boat [120])

Brennstoffzellenantriebe, meist ausgeführt als Hybridantrieb, wurden in zahlreichen maritimen Anwendungen erfolgreich demonstriert wie in Sportbooten, Motorbooten, Kanalschiffen, Hafenfähren und zur Bordversorgung von Segelyachten. Als Brennstoffzellentyp wird meist die PEMFC eingesetzt. Obwohl der Brennstoffzellenantrieb deutliche Emissions- und Lärmreduktionen vor allem im Hafen- und Uferbereich ermöglichen würde, blieb ein großflächiger Einsatz der Brennstoffzelle zu Wasser bis jetzt aus.



Abb. 6.48 Fähre mit Brennstoffzellenhybridantrieb – Hornblower Hybrid in NYC. (Quelle: Hornblower Cruises [166])

Im Dezember 2009 wurde in Amsterdam das Kanalschiff „Nemo H₂“ getauft, das von einer 65 kW PEM Brennstoffzelle und einer Batterie angetrieben wird. Als Treibstoff werden 24 kg Wasserstoff bei 350 bar an Bord gespeichert. Das Schiff ist für 87 Passagiere ausgelegt und weist eine Länge von 22 m bei einer Breite von 4,25 m bei einem Tiefgang von 1 m auf, siehe Abb. 6.47 [120]. Das Schiff ist in Fahrt seit 2011.

Bei der Passagierfähre Hornblower Hybrid kommt ein Brennstoffzellen-Batterie-Diesel-Hybrid-Antrieb zum Einsatz, siehe Abb. 6.48. Die Maximalleistung beträgt circa 1000 kW. Die zwei Brennstoffzellen liefern insgesamt 33 kW und ermöglichen einen überwiegend elektrischen Betrieb im ufernahen Betrieb und bei langsamer Fahrt. On-board Windräder und Photovoltaikpaneele dienen der zusätzlichen Energieversorgung. Die Fähre fasst bis zu 600 Passagiere und ist in New York City im Einsatz. Die Vorgängerfähre, die San Francisco Hornblower Hybrid, befindet sich seit 2008 bei Alcatraz Cruises im Einsatz.

6.5.4 Mobile Brennstoffzellen zu Luft

Brennstoffzellen können auch in der Luftfahrt wesentlich zu Emissionsverringerungen und Effizienzsteigerungen beitragen. Vor allem in der zivilen Luftfahrt nehmen die Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten an Brennstoffzellenanwendungen stark zu. Die



Abb. 6.49 Airbus A320 ATRA mit Brennstoffzellen APU. (Quelle: DLR [68])

Abb. 6.50 Elektrosegler Antares DLR-H2. (Quelle: DLR [69])



Konzepte reichen von der unterstützenden Energieversorgung bis hin zum vollständigen Flugantrieb.

In Deutschland wurde in dem Forschungsflugzeug Airbus A320 ATRA (Advanced Technology Research Aircraft) der elektrische Bugradantrieb mittels Brennstoffzelle für die Rollbewegungen am Boden untersucht (siehe Abb. 6.49). Der Antrieb ermöglicht Bewegungen am Rollfeld ohne den Ausstoß von Schadstoffen und ohne Triebwerke. Geringe Laufzeiten der Triebwerke erhöhen die Wartungsintervalle deutlich. Am Beispiel des Frankfurter Flughafens ließen sich hierdurch 17 bis 19 % der Emissionen und nahezu 100 % des Lärms während des Rollvorgangs einsparen.

In einem weiteren Forschungsprojekt wird das komplette Hilfstriebwerk (englisch: APU, auxiliary power unit) durch ein Brennstoffzellensystem ersetzt. Die Hilfstriebwerke können, während die Haupttriebwerke stillstehen, die Energie für die elektrischen Systeme und die Druckluft-Systeme an Bord eines Flugzeugs liefern, damit wird unter anderem auch die Klimaanlage betrieben [68].

In kleineren Flugzeugen und Drohnen wird die Brennstoffzelle bereits als Hauptantrieb für den Flug eingesetzt. Es wurde das weltweit erste bemannte Flugzeug mit Brennstoffzelle der Antares DLR-H2 entwickelt (siehe Abb. 6.50). Das Brennstoffzellensystem und der Wasserstoffspeicher wurden in zwei zusätzlichen Außenlastbehältern eingebaut, die



Abb. 6.51 Viersitziges Passagierflugzeug HY4. (Quelle: DLR [70])

Abb. 6.52 Drohne mit Brennstoffzelle. (Quelle: Intelligent Energy [188])



unter den dafür verstärkten Tragflächen angebracht wurden. 2009 wurde der elektrische Antrieb der Antares durch ein eigens entwickeltes Brennstoffzellensystem mit einer Effizienz von bis zu 52 % getestet.

Das viersitzige Passagierflugzeug HY4 ist das weltweit erste Passagierflugzeug, das allein mit einem Wasserstoffbrennstoffzellen-Batterie-System angetrieben wird, siehe Abb. 6.51. Es startete am 29. September 2016 von Stuttgart aus zum Erstflug. Aus Gründen der optimalen Gewichtsverteilung ist es mit drei Rümpfen ausgeführt. Im Mittelrumpf befindet sich der Brennstoffzellen-Antrieb.

Auf Grund der hohen Energiedichte von Wasserstoff und des nahezu geräuschlosen Betriebs der Brennstoffzelle kommen diese vermehrt in verschiedensten Drohnen zur Anwendung, siehe Abb. 6.52. Gegenüber rein batteriebetriebenen Drohnen ergeben sich die Vorteile der höheren Zuladung und der längeren Reichweite.

Weitere Informationen über Brennstoffzellensysteme in der Luftfahrt sind der Literatur zu entnehmen [277].

Das Prinzip des Wasserstoffverbrennungsmotors beruht auf einem konventionellen Verbrennungsmotor (zumeist fremdgezündet, was aus den nachfolgenden Ausführungen auch erklärlich wird), der durch Änderungen am Gemischbildungssystem, Brennverfahren etc. für ausschließlichen oder bivalenten Betrieb mit Wasserstoff adaptiert und mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Gasen als Kraftstoff betrieben werden kann. Neben den erforderlichen Änderungen an der Motorsteuerung ist natürlich sicher zu stellen, dass alle Materialien und Komponenten, die mit Wasserstoff in Kontakt kommen, dafür geeignet sind.

Die Idee, Wasserstoff als Kraftstoff für Verbrennungsmotoren einzusetzen, ist keineswegs neu. Bereits in den 30er-Jahren des 20. Jahrhunderts arbeiteten Forscher mit teilweise beachtlichem Erfolg an der Umrüstung von Verbrennungsmotoren auf Wasserstoffbetrieb sowie an der Verbesserung der Wirkungsgrade konventionell betriebener Motoren durch Zumischung von Wasserstoff [97, 265], vgl. Abb. 7.1.

Obwohl sich der überwiegende Anteil der Arbeiten zu Antriebskonzepten auf Wasserstoffbasis auf die Stromerzeugung durch Brennstoffzellensysteme und damit gespeiste elektrische Antriebe konzentriert, kann die Verbrennungskraftmaschine mit Wasserstoff als mögliche Alternative gesehen werden. Aufgrund der vergleichsweise hohen Leistungsdichte verbunden mit günstigen Herstellkosten und einer in mehr als 100 Jahren entwickelten Reife der Verbrennungskraftmaschine sowie der Mehrstoff-Tauglichkeit von Kolbenmotoren ist die direkte Umwandlung von Wasserstoff in mechanische Antriebsenergie eine durchaus interessante Möglichkeit, die zudem vergleichsweise rasch in einem Massenmarkt eingeführt werden könnte. Die Verwendung von Wasserstoffverbrennungsmotoren ermöglicht darüber hinaus die Nutzung bestehender Produktionseinrichtungen der Automobilindustrie sowie die gewohnte Applikation im Fahrzeug.

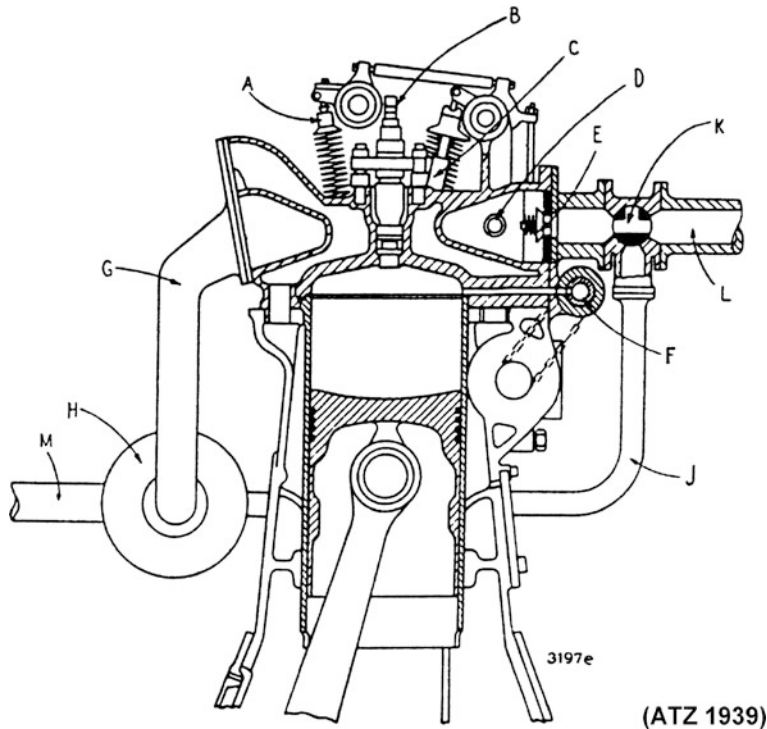


Abb. 7.1 Erren-Wasserstoffmotor aus dem Jahr 1939. (Quelle: ATZ [97])

7.1 Relevante Stoffeigenschaften von Wasserstoff im Verbrennungsmotor

Wasserstoff unterscheidet sich grundlegend von den heute hauptsächlich für den Betrieb von Verbrennungskraftmaschinen eingesetzten Kraftstoffen. Dabei ist der gegenüber Benzin und Diesel gasförmige Aggregatzustand bei Umgebungstemperatur der auffälligste, aber keineswegs gravierendste Unterschied. In Tab. 7.1 sind die für eine Anwendung im Verbrennungsmotor relevanten Stoffeigenschaften von Wasserstoff im Vergleich zu konventionellen flüssigen (Diesel, Benzin) und gasförmigen Kraftstoffen (Methan) dargestellt. Bereits aus diesem Vergleich von Kraftstoffeigenschaften können die zu konventionellen Anwendungen deutlich unterschiedlichen Anforderungen an ein wasserstoffspezifisches Brennverfahren erahnt werden.

Wasserstoff besitzt einen hohen massenspezifischen Energieinhalt, jedoch einen niedrigen volumetrischen Energieinhalt. Der Gemischheizwert kann dadurch, je nach Verbrennungskonzept, im Vergleich zu konventionellen Kraftstoffen niedriger oder höher ausfallen.

FV FORSCHUNGS- GESELLSCHAFT FÜR VERBRENNUNGSKRAFTMASCHINEN UND THERMODYNAMIK

Als Forschungsinstitution beschäftigen wir uns mit Antriebskonzepten für die unterschiedlichsten Anwendungen, von handgehaltenen Arbeitsgeräten bis zum Großmotor. Alternative Kraftstoffe werden dabei zukünftig eine Schlüsselrolle spielen.

In den vergangenen 20 Jahren wurden Wasserstoff und Wasserstoff-Gemische in unterschiedlichsten verbrennungsmotorischen Konzepten untersucht. Die zahlreichen Projekte reichen von grundlegender Forschung bis zu straßenzugelassenen Fahrzeugen.

Folgende Wasserstoff-Verbrennungskonzepte wurden dabei untersucht:

- Äußere Gemischbildung mit Wasserstoff und Wasserstoff-Erdgasgemischen
- Äußere Gemischbildung mit kryogenem Wasserstoff
- Innere Gemischbildung mit Nieder-, Mittel- und Hochdruck-Direkteinblasung
- Selbstzündung und Glühstiftverfahren
- Dual-Fuel-Anwendung mit Diesel-Zündstrahl sowie Wasserstoff-Benzin.

Forschungsgesellschaft für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik mbH

Inffeldgasse 19 | 8010 Graz | Österreich

Telefon +43 316 873-30001

office@fvt.at | www.fvt.at



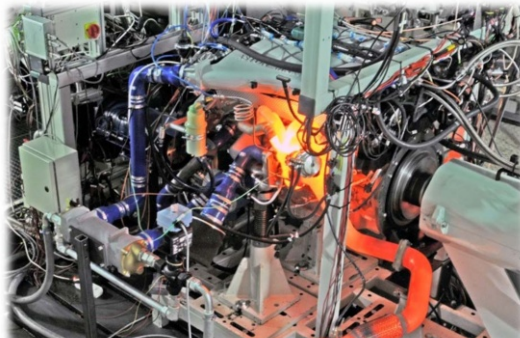
Fahrzeug mit multivalentem Antrieb
(Wasserstoff/Erdgas/Benzin)



Fahrzeug mit bivalentem Antrieb
(Wasserstoff/Benzin) und Abgasturbolader



Rennfahrzeug mit bivalentem Antrieb
(Wasserstoff/Benzin) und Turboaufladung



Bivalenter (Wasserstoff/Benzin) Rennmotor
am Prüfstand

Tab. 7.1 Stoffeigenschaften von Wasserstoff im Vergleich zu konventionellen Kraftstoffen

Eigenschaft	Einheit	Benzin (<i>Super Plus</i>)	Diesel	Methan	Wasserstoff
Dichte (flüssig) ^a	kg/m ³	750 ÷ 770	820 ÷ 845	423	70,8
Bei	°C	15	15	−162	−253
Dichte (gasförmig) ^{a,b}	kg/m ³	–	–	0,716	0,090
Molmasse	kg/kmol	≈ 98	≈ 190	16,043	2,016
Siedepunkt bzw. -bereich ^a	°C	30 ÷ 190	210 ÷ 355	−161,5	−252,8
Stöchiometrischer Luftbedarf	kg _{Luft} /kg _{Kst} Vol%	14,0 –	14,7 –	17,2 9,5	34,3 29,5
Unterer Heizwert	MJ/kg	41,4	42,9	50	120
Energiedichte	Flüssig ^a	31,7	35,8	21	8,5
	Gasförmig	–	–	12,6 ^c	3,0 ^c
Gemischheizwert ^{a,b,d} (gemischansaugend)	MJ/m ³	3,76	–	3,40	3,19
Gemischheizwert ^{a,b,d} (luftansaugend)	MJ/m ³	3,83	3,77	3,76	4,52
Zündgrenzen ^{a,e,f}	Vol%	1 ÷ 7,6	0,6 ÷ 5,5	4,4 ÷ 15	4 ÷ 76
	λ–Bereich	1,4 ÷ 0,4	1,35 ÷ 0,48	2 ÷ 0,6	10 ÷ 0,13
Selbstzündungstemperatur ^{a,f}	°C	230 ÷ 450	250	595	585
Minimale Zündenergie ^{d,f}	mJ	0,24	0,24	0,29	0,017
Diffusionskoeffizient ^{a,b,f}	cm ² /s	0,05	–	0,16	0,61
Laminare Flamm- geschwindigkeit ^{a,e,d,f}	cm/s	≈ 40	≈ 40	≈ 42	≈ 230
ROZ	–	100	–	130	–
MZ	–	88	–	100	0
CZ	–	–	52 ÷ 54	–	–
Massenanteile					
c	%	85,6	86,1	74,9	0
h	%	12,2	13,9	25,1	100
o	%	2,2	0	0	0

^aBei 1,013 bar^bBei 0 °C^cBei 350 bar und 280 K^dBei λ = 1^eBei 25 °C^fIn Luft

Die weiten Zündgrenzen von Wasserstoff erlauben eine Qualitätsregelung im gesamten Betriebsbereich des Motors. Im Unterschied zu herkömmlichen Kraftstoffen kann Wasserstoff theoretisch bis zu einem Luftverhältnis von $\lambda = 10$ homogen verbrannt werden. Wie bei konventionellen Kraftstoffen auch, nimmt die erforderliche Zündenergie mit dem Luftverhältnis zu. Zur Entzündung eines stöchiometrischen Wasserstoff-Luft-Gemischs

genügt bereits ein Zehntel der zur Entzündung eines Benzin-Luft-Gemischs notwendigen Energie. Dagegen ist die Selbstzündungstemperatur von Wasserstoff deutlich höher als die der konventionellen flüssigen Kraftstoffe. Dies kann im Falle der vorgemischten Verbrennung zwar Vorteile beim Klopfverhalten bringen, erfordert aber sehr hohe Verdichtungsverhältnisse oder andere Maßnahmen zur Erhöhung der Ladungstemperatur im Falle des selbstzündenden Wasserstoffmotors.

Die hohe laminare Flammgeschwindigkeit macht deutlich, dass mit Wasserstoff extrem kurze, wirkungsgradgünstige Brenndauern realisierbar sind. Auch bei mageren Gemischen liegt die laminare Brenngeschwindigkeit deutlich über der konventioneller Kraftstoffe. Jedoch wird bei der vorgemischten Verbrennung stöchiometrischer Gemische das Triebwerk durch den schnellen und damit höheren Druckanstieg stärker belastet und angeregt, was auch zu einem höheren Verbrennungsgeräusch führt. Abb. 7.2 zeigt typische Werte der Verbrennungsdauer von Benzin (mit äußerer Gemischbildung) und Wasserstoff (mit Direkteinblasung) bei $\lambda = 1$ als Funktion der Drehzahl.

Die Kohlenstofffreiheit macht Wasserstoff zum einzigen Kraftstoff, der zumindest theoretisch eine motorische Verbrennung ohne Ausstoß von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen ermöglicht. Im realen Motorbetrieb sind aufgrund des Vorhandenseins von Schmieröl im Brennraum zwar Spuren dieser Schadstoffe im Abgas vorhanden, das Niveau liegt allerdings nahe der Nachweisbarkeitsgrenze. Die bei Wasserstoffbetrieb einzig relevanten Emissionen von Stickoxiden müssen besonders beachtet werden.

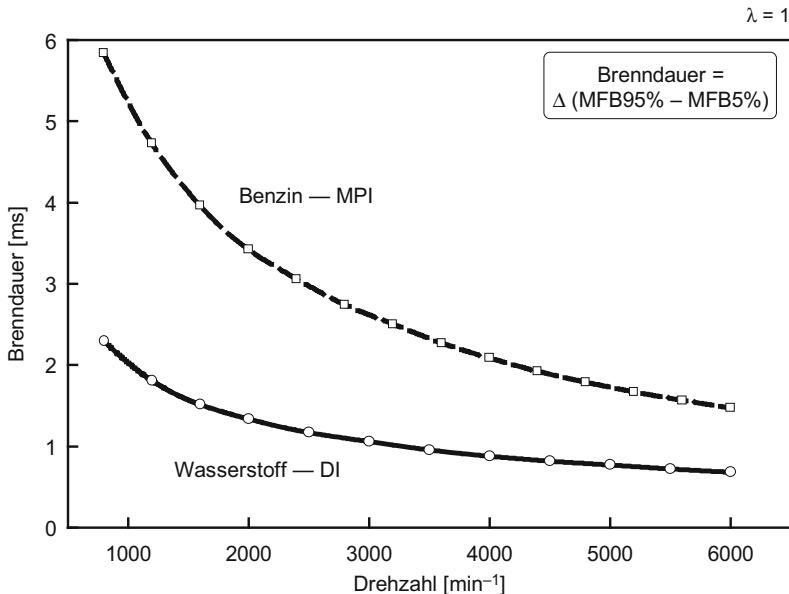


Abb. 7.2 Verbrennungsdauer von Benzin und Wasserstoff bei $\lambda = 1$ [132]

Insgesamt machen die dargestellten Eigenschaften von Wasserstoff deutlich, dass dieser als Kraftstoff zum Betrieb eines Verbrennungsmotors hervorragend geeignet ist. Hierbei sind verschiedene Verbrennungskonzepte denkbar, die sich vor allem bezüglich Volllastpotential aber auch hinsichtlich Komplexität markant unterscheiden.

7.2 Einteilung und Gliederungsmerkmale

Nach Gemischbildungsort bzw. Gemischbildungszeitpunkt

Grundsätzlich kann eine Einteilung der Gemischbildungsverfahren anhand des Ortes bzw. Zeitpunktes erfolgen, zu dem der Kraftstoff der Frischluft zugeführt wird, vgl. Abb. 7.3. Im Gegensatz zur äußeren Gemischbildung (H_2 -AGB), bei der Wasserstoff in das Saugrohr des Motors eingebracht wird, erfolgt die Wasserstoffeinblasung bei innerer Gemischbildung (H_2 -DI) direkt in den Brennraum des Motors. Als kombinierte Verfahren werden jene Gemischbildungskonzepte bezeichnet, die aus einer Zusammensetzung der zuvor genannten Varianten bestehen. Zu diesen zählen auch Dual-Fuel-Brennverfahren, bei denen gleichzeitig zwei unterschiedliche Kraftstoffe im Brennraum verbrannt werden, wobei Wasserstoff durch äußere Gemischbildung ins Saugrohr eingebracht und mittels eines Dieselszündstrahles im Brennraum entflammt wird.

Die äußere Gemischbildung lässt eine weitere Unterteilung in kontinuierlich und sequentiell arbeitende Systeme zu. Bei Direkteinblasung kann der Kraftstoff mit einem oder mehreren Pulsen pro Arbeitsspiel zugeführt werden, wodurch sich signifikante Unterschiede in der Ladungszusammensetzung realisieren lassen, z. B. Einblasung eines Teils des Kraftstoffes während der laufenden Verbrennung (Verbrennungssteuerung).

Ein Versuchsmotor in modularer Bauweise, der Untersuchungen zu verschiedenen Gemischbildungskonzepten erlaubt, ist in Abb. 7.4 dargestellt. Damit lassen sich sowohl innere Gemischbildung (seitliche oder zentrale Injektorlage) als auch äußere Gemischbildung (Benzin oder Wasserstoff) einfach realisieren.

Abb. 7.3 Gemischbildungskonzepte im Wasserstoffbetrieb [131]

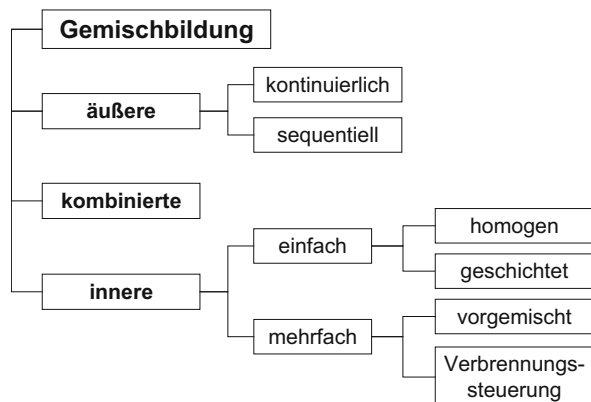
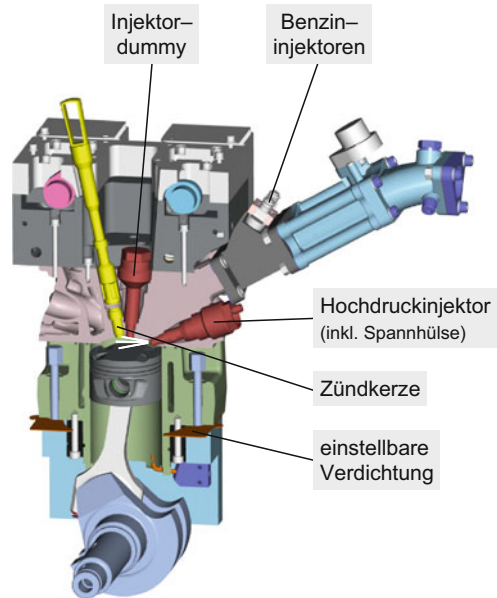


Abb. 7.4 Versuchsmotor mit modularem Aufbau für äußere und innere Gemischbildung mit gasförmigen Kraftstoffen und Benzin [132]



Nach Triebwerksbauart

Ebenso wie bei Motoren für konventionelle Kraftstoffe werden Hubkolben- und Kreiskolbenausführung unterschieden. Bis auf die in Abb. 7.6 und 7.28 dargestellte Ausnahme (Mazda H₂-Wankel) werden Wasserstoff-Verbrennungsmotoren als Hubkolbenmotoren gebaut. Abb. 7.5 zeigt einen in Kleinserie hergestellten Hubkolbenmotor von MAN, der sowohl freisiegend als auch aufgeladen ausgeführt wurde und als Busantrieb zum Einsatz kam [237].

Das Prinzip des H₂-Wankelmotors, der anstelle von Hubkolben Kreiskolben besitzt, ist in Abb. 7.6 dargestellt. Für die Kreiskolbenbauart nach Wankel und die damit verbundene Brennraumform stellen die Stoffeigenschaften von Wasserstoff mit der raschen Durchbrenngeschwindigkeit eine günstige Voraussetzung dar. Beim dargestellten Motor wird die Luft in die obere Kammer gesaugt und Wasserstoff über ein elektronisch gesteuertes Einblaseventil eingebracht. Durch die Rotation des Läufers wird das Kraftstoff-Luft-Gemisch komprimiert und anschließend durch Zündkerzen gezündet. Die durch die Verbrennung verursachte Drucksteigerung treibt den Läufer weiter an, die Verbrennungsgase werden durch den Auslasskanal (im Bild links unten) aus dem Motor befördert.

Weitere Gliederungsmerkmale

Neben einer Unterscheidung der Gemischbildungsverfahren anhand des Orts bzw. Zeitpunkts der Kraftstoffeinschubung kann eine weitere Gliederung u. a. hinsichtlich folgender Merkmale erfolgen:

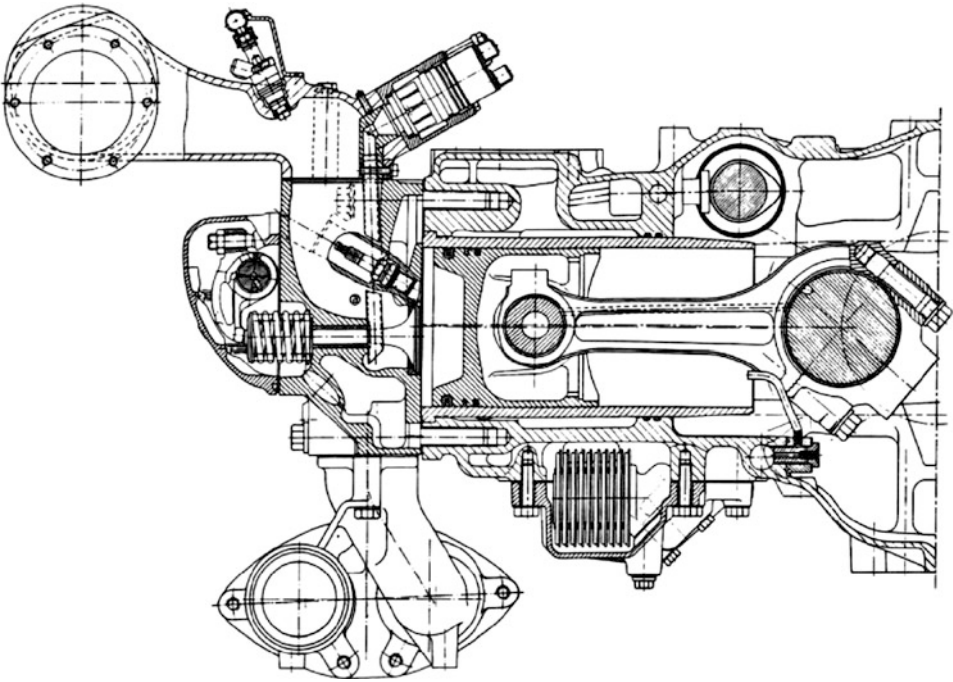
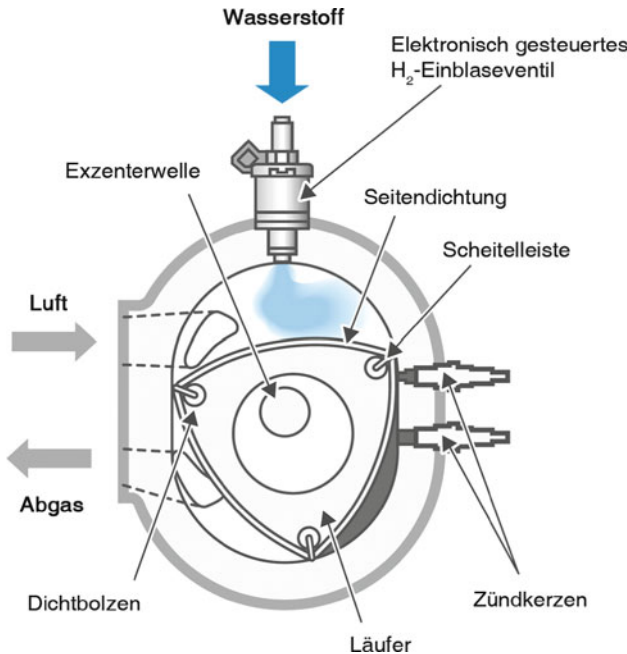


Abb. 7.5 MAN Wasserstoff-Busmotor (6-Zylinder-Reihenmotor). (Quelle: MAN [237])

Abb. 7.6 Prinzip Wasserstoff-Wankelmotor. (Quelle: Mazda [241])



- Temperaturniveau des zugeführten Wasserstoffs <Umgebungstemperatur/tiefkalt>
- Art der Zündungseinleitung <Fremdzündung/Selbstzündung/Zündstrahl>
- Teillastregelung <gedrosselt (quantitätsgeregelt)/ungedrosselt (qualitätsgeregelt)>
- Ladungszustand <freisaugend/aufgeladen bzw. homogen/geschichtet>.

Für den weit variierenden und dynamischen Betrieb in einem Fahrzeug ist die Kombination dieser Merkmale oft sinnvoll. Vor allem bei äußerer Gemischbildung und in Verbindung mit Flüssigspeicherung können durch Einblasung von tiefkaltem (kryogenem) Wasserstoff deutliche Verbesserungen gegenüber der Einbringung von Wasserstoff mit Umgebungstemperatur erzielt werden. Ein Vorteil beruht auf dem Effekt, dass die Einbringung des kalten Wasserstoffes in das Saugrohr zu einer Abkühlung der gesamten Ladungsmasse führt. Die reduzierte Temperatur führt zu einem Anstieg der Gemischdichte und damit des Gemischheizwerts. Das Leistungspotential mit kryogener äußerer Gemischbildung liegt unter den getroffenen Annahmen auf gleichem Niveau wie bei Wasserstoff-Direkteinblasung und damit ca. 15 % höher als im Benzinbetrieb. Gleichzeitig kann durch die Abkühlung der Frischladung das Auftreten von Verbrennungsanomalien, vor allem Rück- und Frühzündungen, günstig beeinflusst werden. In Abb. 7.7 ist das theoretische Volllastpotential verschiedener Wasserstoff-Gemischbildungsverfahren im Vergleich zum konventionellen Ottomotor dargestellt.

Je nach Art der Zündungseinleitung wird bei Wasserstoffmotoren ottomotorischer, fremdgezündeter Betrieb und dieselmotorischer, selbstgezündeter Betrieb unterschieden. Des Weiteren erfolgt bei Dual-Fuel-Brennverfahren die Zündung durch einen Diesel-Zündstrahl. Aufgrund der im Vergleich zu Dieselkraftstoff hohen Selbstzündungstemperatur von Wasserstoff (ca. 585 °C, vgl. Tab. 7.1) ist ein stabiler selbstgezündeter Betrieb

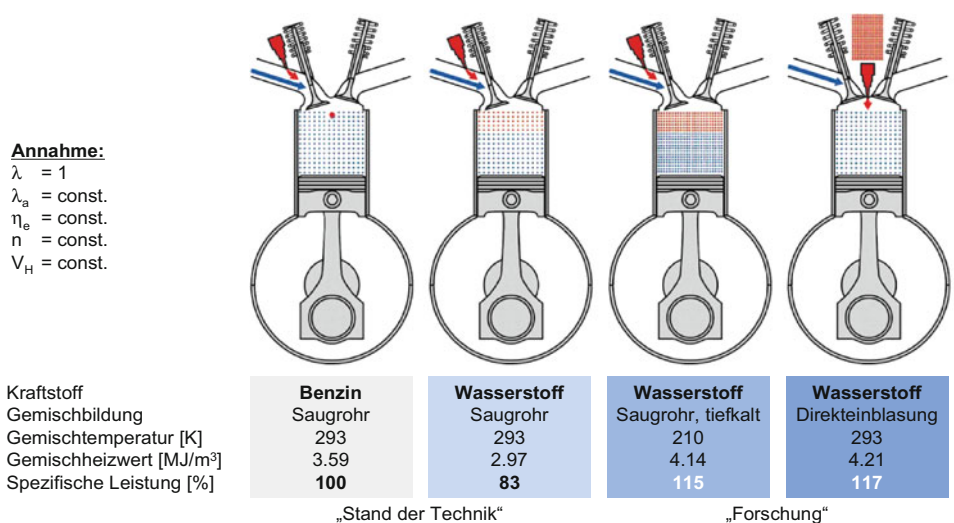


Abb. 7.7 Volllastpotential von Wasserstoff-Gemischbildungsverfahren [125]

nur mit hohen Verdichtungsverhältnissen und teilweise zusätzlicher Luftvorwärmung realisierbar [82, 141, 292, 357]. Einsatzgebiete des H_2 -Verbrennungsmotors als seriennahen Pkw-Antrieb betreffen ausschließlich ottomotorische Konzepte, obwohl es in der Vergangenheit nicht an Untersuchungen und Konzepten zu Diesel-Pkw-Motoren [123] und Zweitakt-Ottomotoren [122] für Wasserstoff gefehlt hat.

Hinsichtlich Teillastregelung nimmt der Wasserstoff-Verbrennungsmotor wiederum eine Sonderstellung ein, weil aufgrund der weiten Zündgrenzen ($0,13 < \lambda < 10$) ein qualitäts geregelter Betrieb im gesamten Lastbereich möglich ist. Vor allem im Hinblick auf die erreichbaren Wirkungsgrade ist ein qualitäts geregelter Betrieb dem quantitäts geregelten jedenfalls vorzuziehen. Vorteilhaft kann eine Drosselung zur Optimierung der Laufruhe im Leerlauf und der Brenndauer in der unteren Teillast sowie zur Abgasnachbehandlung mittels $\lambda = 1$ -Regelung in Kombination mit einem 3-Wege-Katalysator sein.

Eine Gliederung der Motorkonzepte kann schließlich auch anhand des Ladungszustandes erfolgen, da Wasserstoffmotoren prinzipiell sowohl für Saug- als auch Aufladebetrieb geeignet sind. Im Gegensatz zu Benzinmotoren, die aufgrund der engen Zündgrenzen im Magerbetrieb mit Schichtung betrieben werden müssen, ist Wasserstoff wegen der weiten Zündgrenzen sowohl für homogenen als auch geschichteten Magerbetrieb geeignet.

Eine Bewertung der verschiedenen Konzepte zeigt, dass ausgehend von Verfahren mit warmer äußerer Gemischbildung sowohl Direkteinblasestrategien als auch Verfahren mit kryogener äußerer Gemischbildung jeweils mit Fremdzündung großes Entwicklungspotential in Hinblick auf Leistung, Wirkungsgrad und Rohemissionen aufweisen. Die Komplexität und der notwendige Entwicklungsaufwand zur Umsetzung dieser Konzepte ist allerdings deutlich höher als bei konventioneller äußerer Gemischbildung.

7.3 Wasserstoff-Betrieb mit äußerer Gemischbildung

Der entscheidende Vorteil der äußeren Gemischbildung mit Wasserstoff bei Umgebungstemperatur liegt in der Einfachheit des Systems sowie in den geringen erforderlichen Wasserstoff-Versorgungsdrücken. Zur Einblasung in das Saugrohr genügt ein relativ geringer Druck, z. B. eines Druckspeichers (günstig für die nutzbare Speicherkapazität) oder der Überdruck eines Kryotanks, der üblicherweise zwischen 0,5 und 5 bar liegt. Die Einblasung erfolgt stets in der Nähe der Einlassventile, Systeme mit zentraler Gemischbildung haben sich in Verbindung mit Wasserstoff nicht bewährt.

Eine Gliederung der Konzepte kann anhand der Einblasestrategie erfolgen. Unterschieden werden nach der Dauer der Einblasung die kontinuierliche Gemischbildung, bei der Wasserstoff während des gesamten Arbeitsspieles eingeblasen wird, und die sequentielle Einblasung, die zylinderindividuell, idealerweise saugsynchron erfolgt. Da für die Zuführung des Kraftstoffes bei hohen Drehzahlen theoretisch das gesamte Arbeitsspiel ausgenutzt werden kann, sind die Anforderungen an die Einblaseventile hinsichtlich Schaltzeiten eher gering, der zu steuernde Querschnitt ist aufgrund der geringen Kraftstoffdichte allerdings rund 500 mal so groß wie der eines vergleichbaren Benzinventils.

Abb. 7.8 zeigt Zylinderdruck- und Brennverläufe im Wasserstoffbetrieb mit äußerer Gemischbildung bei Variation der Motorlast (Drehzahl $n = 2800 \text{ min}^{-1}$). Bei einem Mitteldruck $p_i = 3 \text{ bar}$ ($\lambda \approx 4,6$) ergibt sich aufgrund des Homogenbetriebes eine relativ lange Brenndauer (etwa 60°KW). Mit steigender Motorlast sinkt die Brenndauer, bei einem Mitteldruck $p_i = 7,7 \text{ bar}$ ($\lambda \approx 1,4$) beträgt die Brenndauer nur mehr etwa 20°KW . Eine weitere Annäherung an das stöchiometrische Luftverhältnis führt bei der vorliegenden Konfiguration zum Auftreten von Rückzündungen. Diese Verbrennungsanomalien und der Verdrängungseffekt im Saugrohr führen zu einem merklichen Leistungs- und Drehmomentnachteil des Wasserstoffmotors mit äußerer Gemischbildung gegenüber konventionellen Benzinmotoren.

Hinsichtlich Emissionen weist der Wasserstoffmotor deutliche Vorteile gegenüber mit fossilen Kraftstoffen betriebenen Verbrennungskraftmaschinen auf, da Stickoxide die einzige in nennenswerten Konzentrationen auftretende Schadstoffkomponente sind.

Eine Analyse einzelner Betriebspunkte zeigt, dass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen NO_x -Emissionen und Luftverhältnis bzw. Verbrennungstemperatur – weitgehend unabhängig von der Motordrehzahl – herstellbar ist. Bei hohen Luftverhältnissen ($\lambda > 2,2$) werden praktisch keine Stickoxidemissionen gebildet. Eine dazu durchgeführte Zwei-Zonen-Motorprozessrechnung zeigt, dass die maximalen Temperaturen der verbrannten Zone 2000 K nicht wesentlich überschreiten. Wird das Luftverhältnis λ von ca. $2,2$ unterschritten, treten NO_x -Emissionen auf. Diese nehmen mit sinkendem λ zu und erreichen bei einem Luftverhältnis λ von ca. $1,3$ ein Maximum. Bei weiterer Annäherung an das stöchiometrische Luftverhältnis nehmen die Stickoxidemissionen aufgrund des verringerten Sauerstoffgehaltes wieder ab.

Beim Wasserstoffmotor des BMW Hydrogen 7 wurden die geltenden Grenzwerte für Europa und USA deutlich unterschritten (siehe Abb. 7.27). Die Emissionen im europäi-

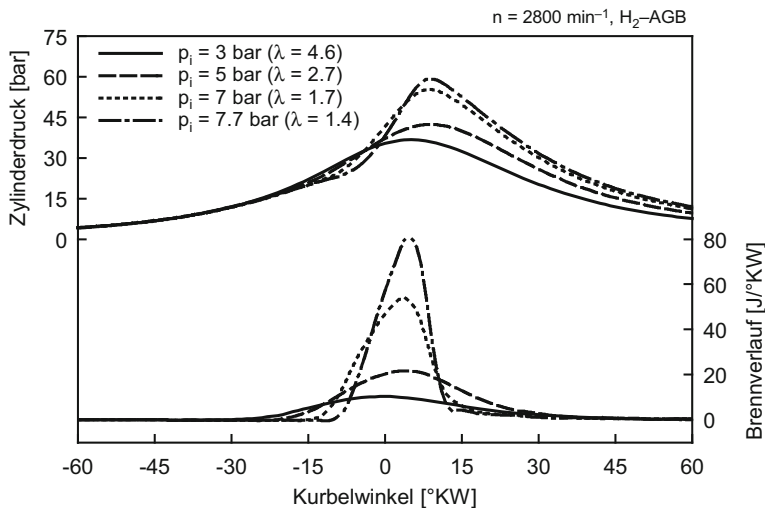


Abb. 7.8 Einfluss der Last auf die Verbrennung bei äußerer Gemischbildung [89]

schen Testzyklus liegen unter 3 % der aktuell gültigen Euro-6-Grenzwerte, in monovalenter Ausführung sogar 90 % unter den SULEV-Grenzwerten.

Eine emissionsoptimierte Betriebsstrategie für Wasserstoffmotoren mit äußerer Gemischbildung kann demnach aus einem Magerbetrieb oder zwei Betriebsbereichen bestehen, siehe Abb. 7.9. Im zweiten Fall kann der Motor bis zum Erreichen des NO_x -kritischen Luftverhältnisses mager betrieben werden. Da die NO_x -Emissionen auf extrem niedrigem Niveau liegen, ist eine Abgasbachbehandlung nicht erforderlich. Bei Unterschreiten eines definierten λ -Wertes wird auf stöchiometrischen Betrieb umgeschaltet. In diesem $\lambda = 1$ -Betrieb kann ein herkömmlicher 3-Wege-Katalysator zur Abgasnachbehandlung eingesetzt werden.

Die Einbringung von Wasserstoff mit Umgebungstemperatur in das Saugsystem des Motors bringt aber auch erhebliche Nachteile mit sich. Aufgrund der geringen Dichte von Wasserstoff im Vergleich zu konventionellen, flüssigen Kraftstoffen wird ein Teil der angesaugten Frischluft verdrängt. Dadurch sinkt der Gemischheizwert im Wasserstoffbetrieb mit äußerer Gemischbildung ($H_G = 3,2 \text{ MJ/m}^3$) erheblich gegenüber Benzinbetrieb, vgl. Tabelle. Bei stöchiometrischem Gemisch resultiert hieraus bei ansonsten gleichen Bedingungen ein Leistungsnachteil von ca. 17 %. Bei den aufgrund von Verbrennungsanomalien häufig nur mager realisierbaren Luftverhältnissen ist der Volllastnachteil noch wesentlich ausgeprägter.

Wie erwähnt kann das Vorhandensein von zündfähigem Wasserstoff-Luft-Gemisch außerhalb des Brennraumes zum Auftreten von Rückzündungen führen. Diese vor allem bei hohen Motorlasten respektive Annäherung an das stöchiometrische Luftverhältnis auftretenden Phänomene entstehen durch Entzündung der Frischladung an heißen Stellen (z. B.

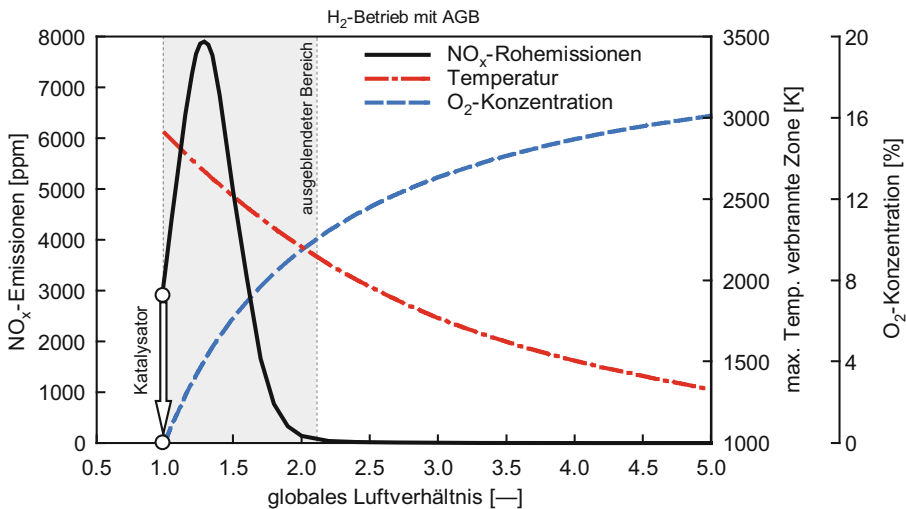


Abb. 7.9 NO_x -Emissionen, O_2 -Konzentration und Verbrennungstemperatur im H_2 -Betrieb mit äußerer Gemischbildung und mögliche Betriebsstrategie [359]

Auslassventile oder Zündkerzenelektroden bzw. rückströmendes Verbrennungsgas) oder Restladungen des Zündsystems während der Ladungswechselphase. Dieser Mechanismus ist auch bei der Entwicklung wasserstoffspezifischer Zündsysteme zu berücksichtigen. Durch Optimierung der Einblasestrategie bei sequentieller Einblasung in Kombination mit angepasster Einblaseventilposition und Sauganlage sowie optimiertem Ladungswechsel ist die Rückzündungsneigung bei hoher Last zwar beherrschbar, sie ist aber nicht prinzipbedingt ausgeschlossen.

7.4 Innere Gemischbildung bzw. Wasserstoff-Direkteinblasung

Bei innerer Gemischbildung wird der Kraftstoff direkt in den jeweiligen Zylinder eingeblasen. Eine Unterteilung der Gemischbildungskonzepte mit direkter Wasserstoffeinblasung kann zum einen anhand der Pulsanzahl pro Arbeitsspiel (Einfach-/Mehrfacheinblasung) und zum anderen anhand des Einblasezeitpunktes erfolgen. Bei letzterem werden Konzepte mit relativ homogener Ladungszusammensetzung (frühe Einblasung im Bereich Einlass schließt aber auch früher) und geschichteter Ladungszusammensetzung (späte Einblasung) unterschieden. Geht man von einer Einblasung nach Schließen der Einlassventile aus, so kann das Auftreten von Rückzündungen ausgeschlossen werden.

Frühzündungen, eine andere Form von Verbrennungsanomalien, bei der sich das Kraftstoff-Luft-Gemisch während der Kompressionsphase bei bereits geschlossenen Einlassventilen entzündet, sind bei früher innerer Gemischbildung nicht generell ausgeschlossen aber aufgrund des inhomogeneren Gemischs im Vergleich zur äußeren Gemischbildung weniger wahrscheinlich. Durch späte Einblasung kann auch dieses unerwünschte Phänomen sicher vermieden werden, da während eines Großteiles der Kompressionsphase kein zündfähiges Kraftstoff-Luft-Gemisch im Brennraum vorliegt.

Eine eindeutige Grenze zwischen den beiden Verfahren existiert nicht, vielmehr kann von einem schleifenden Übergang bei Spätverlagerung der Einblasung gesprochen werden. Eine Unterscheidung der Varianten kann anhand des erforderlichen Einblasedruckes getroffen werden. Systeme mit früher innerer Gemischbildung arbeiten mit Wasserstoff-Versorgungsdrücken von etwa 10 bis 40 bar. Um bei später Einblasung ein überkritisches Druckverhältnis und damit eine gegendruckunabhängige Einblasedauer sicherstellen zu können, sind abhängig vom Verdichtungsverhältnis Versorgungsdrücke von mindestens 50 bar notwendig. Soll eine Einblasung auch während der Verbrennung durchgeführt werden, steigen die erforderlichen Einblasedrücke auf Werte von 100 bis 300 bar.

Ein weiterer Vorteil der inneren Gemischbildung liegt in der erreichbaren Leistungsdichte. Da ein Luftverdrängungseffekt im Saugrohr unterbunden wird, liegt der Gemischheizwert im stöchiometrischen Betrieb ca. 42 % höher als bei äußerer Wasserstoffzuführung. Dies führt zu einem Volllastpotential, das unter ansonsten gleichen Bedingungen theoretisch 17 % über dem eines konventionellen Benzinmotors liegt. Welcher Anteil dieses Potentials der Direkteinblasung von Wasserstoff im Vergleich zu äußerer Gemischbildung und Benzinbetrieb umgesetzt werden kann, zeigt das Ergebnis experimenteller

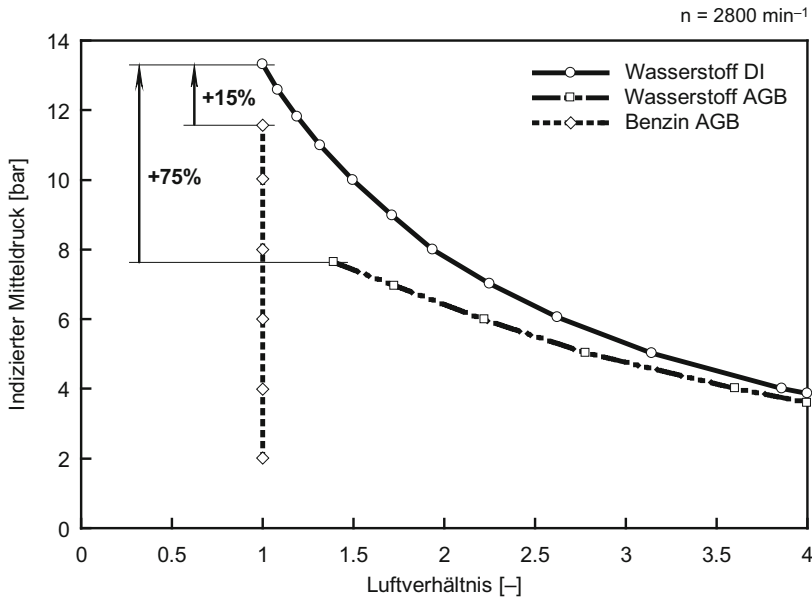


Abb. 7.10 Vollastvergleich von Wasserstoff und Benzin [88]

Untersuchungen in Abb. 7.10. Der Volllastnachteil der äußeren Gemischbildung kann durch Direkteinblasung aufgehoben und in der untersuchten Konfiguration in einen Vorteil von etwa 15 % gegenüber konventionellem Benzinbetrieb umgewandelt werden.

Einfluss des Einblasezeitpunktes

Als dominante Einflussgröße auf die Ladungsschichtung zum Zündzeitpunkt und damit den Verbrennungsablauf und die resultierenden Emissionen konnte der Einblasezeitpunkt identifiziert werden [88, 117].

Bei früher Einblasung kurz nach dem Schließen der Einlassventile (EB = 120 °KW vOT in Abb. 7.11) steht ausreichend Zeit für eine gute Homogenisierung des Kraftstoff-Luft-Gemischs zur Verfügung. Der symmetrische Verbrennungsablauf ist dem eines Benzinmotors sehr ähnlich, die Verbrennungsdauer hängt wie im Betrieb mit äußerer Gemischbildung wesentlich vom Luftverhältnis und damit vom gewählten Lastpunkt ab. Mit späterem Einblasezeitpunkt (EB = 80 und 40 °KW vOT) kommt es zur Ausbildung einer ausgeprägten Ladungsschichtung zum Zündzeitpunkt. Eine kraftstoffreiche Gemischwolke im Bereich der Zündkerze führt zu einer sehr kurzen, wirkungsgradgünstigen Verbrennung mit hohen Umsetzungsraten. Das kraftstoffreiche Gemisch im Nahbereich der Zündkerze führt außerdem zu einem sehr stabilen Motorlauf mit geringen zyklischen Schwankungen. Die ausgeprägte Schichtung und das damit verbundene schnelle Anbrennen des Wasserstoff-Luft-Gemischs führen jedoch auch zu sehr steilen Druckanstiegen, die teilweise über denen von ausgeführten Dieselmotoren liegen.

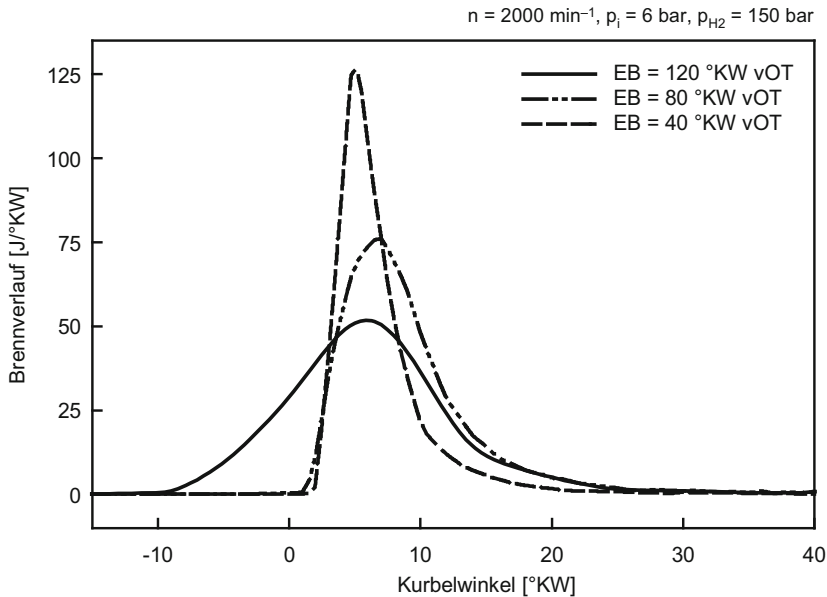


Abb. 7.11 Einfluss des Einblasezeitpunktes auf den Brennverlauf im DI-Betrieb [88]

Der dominante Einfluss des Einblasezeitpunktes auf das Betriebsverhalten des Motors zeigt sich auch deutlich bei den Stickoxidemissionen, siehe Abb. 7.12. Das bei früher Kraftstoffeinblasung entstehende, gut homogenisierte Wasserstoff-Luft-Gemisch verbrennt bei niedrigen Motorlasten ohne nennenswerte Bildung von NO_x -Emissionen. Bei früher Einblasung nimmt das Stickoxidemissionsniveau mit steigendem Mitteldruck stetig zu, die Höhe der emittierten Stickoxide hängt wie bei äußerer Gemischbildung ausschließlich vom globalen Luftverhältnis bzw. der maximalen Verbrennungstemperatur ab. Die bei hohen Motorlasten und früher Wasserstoff-Einblasung entstehenden Stickoxidemissionen können durch spätere Kraftstoffeinblasung deutlich reduziert werden. Ursache für dieses Phänomen ist wiederum die ausgeprägte Schichtung. Da bei hohen Motorlasten ein global stöchiometrisches Gemisch entstehen würde, das unter starker Bildung von NO_x -Emissionen verbrennt, kann durch eine gezielte Schichtung im Brennraum gleichzeitig ein überfetteter Bereich neben einem mageren erzeugt werden. Bei der Verbrennung wird der Luftverhältnissbereich, in dem die meisten Stickoxide entstehen, „unterlaufen“. Im Gegensatz dazu führt ein späterer Einblasezeitpunkt bei niedrigen Motorlasten zu einem Ansteigen der Stickoxidemissionen, welche in kraftstoffreichen Zonen innerhalb des insgesamt mageren Kraftstoff-Luft-Gemischs entstehen. Ein Stickoxid-optimierter Motor wird also bei niedriger Last mit früher Einblasung, im Hochlastbereich dagegen mit möglichst später Einblasung betrieben werden, was zusätzlich die Klopfneigung wesentlich verringert.

Ein weiterer Vorteil der späten Wasserstoffeinblasung ist die geringere Kompressionsarbeit im Vergleich zur frühen Direkteinblasung, der jedoch – je nach Druckerzeugung –

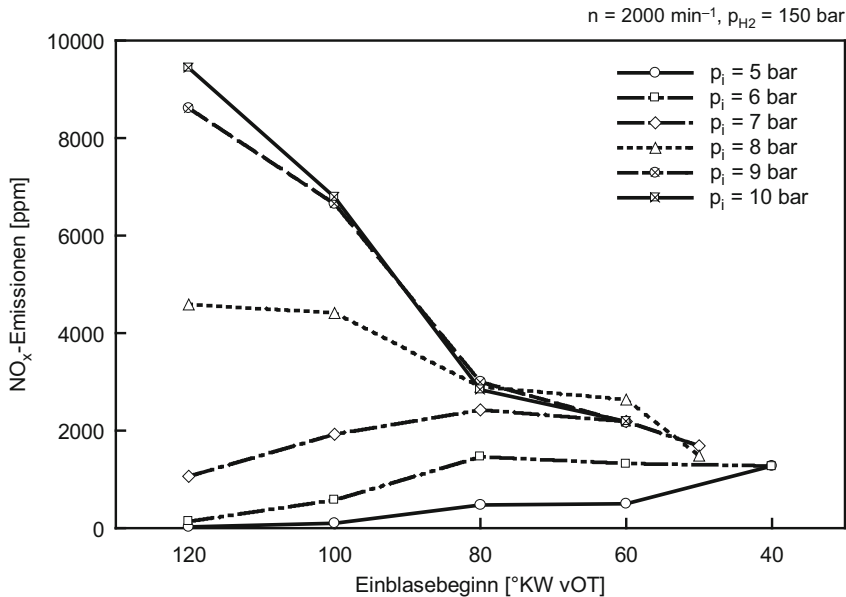


Abb. 7.12 Einfluss des Einblasezeitpunktes auf das NO_x -Emissionsverhalten bei H_2 -Direkteinblasung [88]

ein höherer Aufwand zur Druckbereitstellung gegenüber steht. Insgesamt kann durch eine geeignete Wahl des Einblasezeitpunktes sowohl das Emissionsniveau des Motors deutlich reduziert als auch das Wirkungsgrad- und Volllastpotential von Wasserstoff als Kraftstoff in günstiger Weise ausgenutzt werden.

Für die Ausschöpfung des Potentials und die Weiterentwicklung von Brennverfahren mit Wasserstoff-Direkteinblasung ist die Kenntnis der innermotorischen Vorgänge eine essenzielle Voraussetzung. Die methodischen Ansätze für konventionelle Brennverfahren können dafür jedoch in vielen Fällen nicht direkt übertragen werden, sondern müssen adaptiert oder sogar neu kreiert werden [290].

Die als zusätzliches Entwicklungswerkzeug eingesetzte 3D-CFD-Simulation eignet sich grundsätzlich hervorragend für die Darstellung der Gemischbildung. Allerdings ist, wie bereits erwähnt, der Einsatz von CFD-Tools in Kombination mit Wasserstoff-Direkteinblasung keinesfalls eine Standardanwendung. Herausforderungen ergeben sich unter anderem aufgrund der im Unterschied zu konventionellen Kraftstoffen stark abweichenden Stoffeigenschaften. Darüber hinaus muss zur Abbildung der Gemischbildung auch die Einblasung des Wasserstoffes in den Brennraum simuliert werden. Um im zur Verfügung stehenden Zeitfenster eine ausreichende Wasserstoffmasse in den Brennraum einbringen zu können, sind hohe Einblasedrücke – und damit Kraftstoffdichten – erforderlich. Die dabei auftretenden hohen Druckverhältnisse zwischen Einblasesystem und Brennraum führen über lokal stark begrenzte Expansionsströmungen in den Überschallbereich und damit zu hohen Druckgradienten auf engstem Raum.

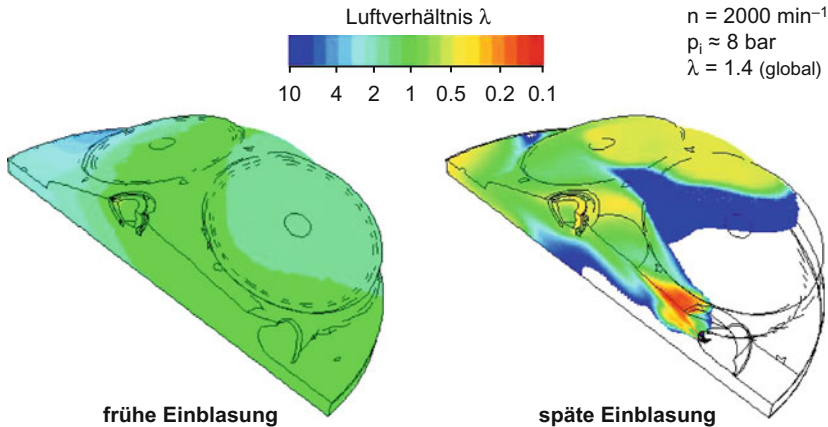


Abb. 7.13 Gemischzusammensetzung zum ZZP bei früher (EB = 120 °KW vOT; links) und später (EB = 40 °KW vOT; rechts) Wasserstoff-Direkteinblasung [245]

Abb. 7.13 zeigt die berechnete Gemischzusammensetzung zum Zündzeitpunkt für frühe und späte Wasserstoff-Direkteinblasung bei einer Drehzahl von 2000 min^{-1} und einem Mitteldruck $p_i = 8 \text{ bar}$ ($\lambda = 1,4$). Die zuvor dargestellten Zusammenhänge zwischen Homogenisierungsgrad und NO_x -Emissionen können durch die 3D-CFD-Simulation qualitativ bestätigt werden (eingesetzter Programmcode: ANSYS Fluent).

7.4.1 Verbrennungsverhalten bei Wasserstoff-Direkteinblasung

Aufgrund der komplexen Abläufe während der Verbrennung und des Fehlens einer breiten Erfahrungsbasis entzieht sich die Verbrennung derzeit noch einer vollständigen und allgemeingültigen Modellierung mittels 3D-CFD-Simulation. Bestehende Ansätze [245] bedürfen jedenfalls einer Adaptierung an die jeweilige Motorgeometrie und das Brennverfahren und erfordern daher eine messtechnische Verifikation.

Um dennoch Einblicke in das Verbrennungsverhalten von Wasserstoff zu ermöglichen, können für detaillierte Untersuchungen ein Transparentmotor und endoskopische Diagnosewerkzeuge eingesetzt werden. Abb. 7.14 zeigt beispielhaft ausgewertete Bilder von Messungen an einem optischen Motor. Dabei wurde sowohl die Gemischbildung (mittels LIF-Methode – Laser-Induced Fluorescence, Bild 1 bis Bild 4) wie auch die Flammenausbreitung (mittels Air-Tracing-Methode, Bild 5 und Bild 6) untersucht. In Abb. 7.15 sind Messungen mit Spezialzündkerzen dargestellt, die sowohl eine Analyse der Flammkernausbildung (AVL VisioFlame®) als auch eine Bewertung der auftretenden Gesamtlichtintensität in Richtung der Brennraumwände (AVL VisioKnock®) erlauben.

Über die mit VisioFlame gemessenen Flammkerngeschwindigkeiten konnte das aus der Zylinderdruckanalyse abgeleitete Verbrennungsverhalten für die verschiedenen Ein-

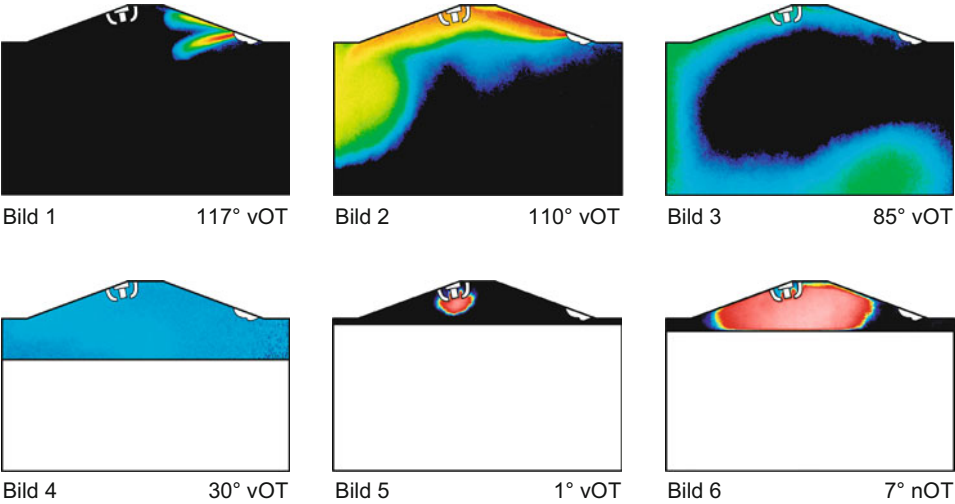
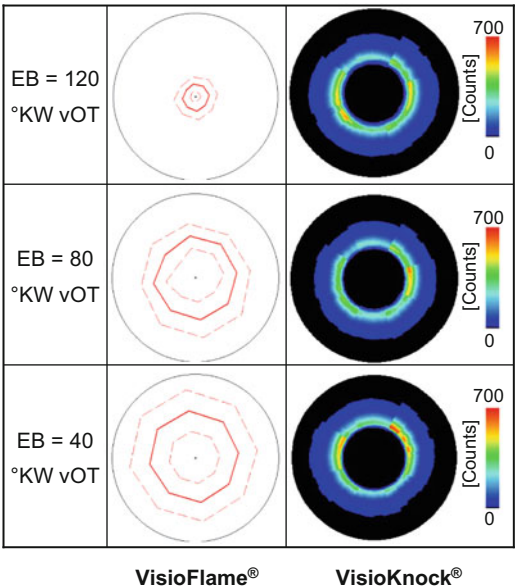


Abb. 7.14 Optische Aufnahmen von Gemischbildung und Verbrennung

blasezeitpunkte verifiziert werden, siehe Abb. 7.15 links. Dass die Geschwindigkeitsänderung bei Verschiebung der Einblasung von 80 °KW vOT auf 40 °KW vOT geringer ausfällt, bestätigen auch die dazugehörigen Brennverläufe. Die mit VisioKnock aufgezeichneten Verbrennungsbilder zeigen in allen drei Fällen eine gleichmäßige Verbrennung, siehe Abb. 7.15 rechts. Betrachtet man die Lichtintensitätsverteilung, so bestätigt

Abb. 7.15 Einsatz von Visualisierungswerkzeugen zur Brennverfahrensanalyse [89]



sich zum einen, dass die Verbrennung bei Einblasung 40 °KW vOT später, dafür aber mit höheren Intensitäten startet. Zum anderen ergibt sich auch hier eine Übereinstimmung mit der CFD-Simulation, da die auslassseitig ausgeprägtere Verbrennung bei später Einblasung ein Indiz für die dortige H_2 -Anreicherung ist. Die Verbrennungsstabilität nimmt mit späterem Einblasebeginn in der Teillast zu, wie aus dem Vergleich der zyklischen Schwankungen in den Druckverläufen für die beiden Extremfälle hervorgeht. Als Gründe werden größere Unterschiede in der Gemischzusammensetzung zum Zündzeitpunkt bei früher Einblasung aufgrund des längeren Zeitraums zwischen Einblasung und Zündung sowie die moderatere Brenngeschwindigkeit vermutet.

Abgesehen von einer Einflussnahme auf den Brennverlauf bzw. den Wandwärmeübergang kann mittels Direkteinblasung eine Reihe weiterer Vorteile gegenüber der äußeren Gemischbildung ausgenutzt werden. Dies betrifft unter anderem die Möglichkeit, Motoren auch in der unteren Teillast mit global extrem hohen Luftverhältnissen ungedrosselt und damit wirkungsgradgünstig zu betreiben. Ein ungedrosselter Betrieb bei derart niedrigen Motorlasten wäre mit äußerer Gemischbildung aufgrund der langsamen und relativ instabilen Verbrennung nicht so effizient.

Die Direkteinblasung kann auch dazu genutzt werden, Wasserstoff während der Verbrennung und in mehreren Einblasepulsen zuzuführen um damit gezielt Einfluss auf den Verbrennungsablauf zu nehmen (Verbrennungssteuerung). Wird ein Teil des Kraftstoffes während der Verbrennung eingeblasen, kann sowohl das Verbrennungsgeräusch, der Spitzendruck sowie das NO_x -Emissionsverhalten positiv beeinflusst werden.

7.4.2 Ladungsschichtung

Voraussetzung für einen Betrieb mit ausgeprägter Ladungsschichtung ist die Verfügbarkeit schneller Injektoren, die sehr kurze Einblasedauern bzw. große Einblasequerschnitte ermöglichen. In Abb. 7.16 ist das Potential des Betriebes mit ausgeprägter Ladungsschichtung ($EB = 20$ °KW vOT) im Vergleich zu einer frühen Einblasung mit guter Homogenisierung ($EB = 120$ °KW vOT) dargestellt. Durch die ausgeprägte Schichtung mit fetten Zonen in der Nähe der Zündkerze kann im betrachteten Lastpunkt (2000 min^{-1} , $p_i = 2 \text{ bar}$) mit später Einblasung die Brenndauer von ca. 60 °KW bei früher Einblasung auf ca. 15 °KW reduziert werden. Dies wirkt sich positiv auf den erreichbaren Wirkungsgrad aus, da durch die Ladungsschichtung auch der Anteil an unverbranntem Wasserstoff im Abgas gegenüber der frühen Einblasung deutlich reduziert werden kann.

Abb. 7.17 zeigt eine vergleichende Verlustanalyse [89], in der Benzinbetrieb, Wasserstoffbetrieb mit äußerer sowie innerer Gemischbildung und Dieselbetrieb bei einem Mitteldruck $p_i = 2 \text{ bar}$ gegenübergestellt sind. Ausgehend vom Wirkungsgrad des vollkommenen Motors mit realer Ladung (η_{vrl}) werden die einzelnen Teilverluste durch mehrmalige Motorprozessrechnung festgestellt. Dabei werden im Verlust durch nicht-ideale Einblasung $\Delta\eta_{EB}$ Unterschiede in der Kompressionsarbeit aufgrund verschiedener Einblasezeitpunkte bei Wasserstoff-Direkteinblasung berücksichtigt. Der Anteil an unverbrann-

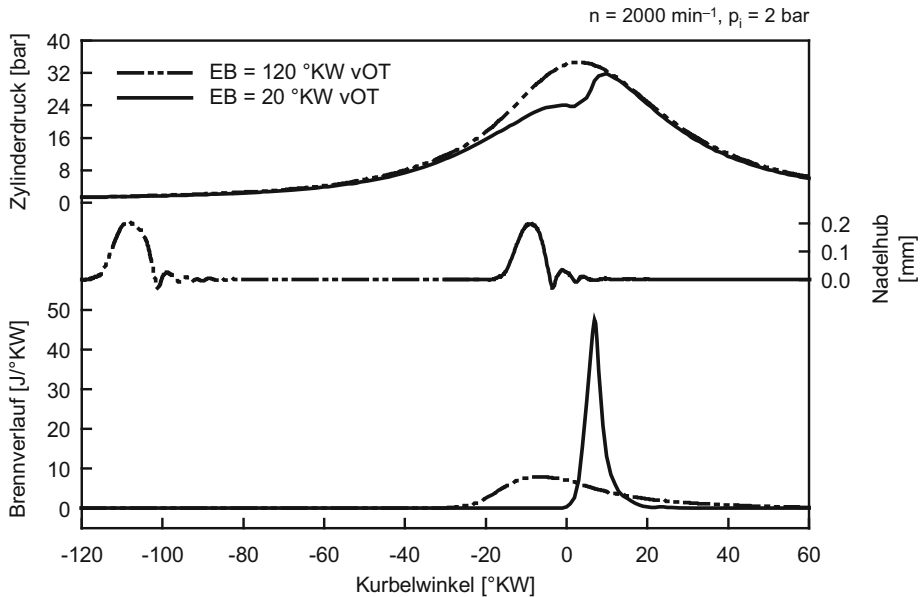


Abb. 7.16 Optimierter DI-Betriebspunkt im Vergleich zu früher Einblasung [89]

tem Kraftstoff im Abgas findet sich im Verlust durch unvollkommene Verbrennung $\Delta\eta_{uV}$, die Abweichung von der idealen Gleichraumverbrennung spiegelt sich im Verlust durch reale Verbrennung $\Delta\eta_{rV}$ wider. Die in dieser Konfiguration mit Wasserstoff-Direkteinblasung höheren Wandwärmeverluste sind im Verlust durch Wandwärme $\Delta\eta_{wW}$ dargestellt. Um den Vorteil des ungedrosselten Motorbetriebes darstellen zu können, ist darüber hinaus auch der Verlust durch den Ladungswechsel $\Delta\eta_{LW}$ abgebildet.

Aufgrund des mageren Betriebes ($\lambda > 1$) ist der Wirkungsgrad des vollkommenen Motors mit Wasserstoff-Saugrohreinsaugung deutlich höher als im stöchiometrischen Benzinbetrieb ($\lambda = 1$). Die Verluste durch unvollkommene und reale Verbrennung sind bei äußerer Wasserstoffgemischbildung genau deswegen jedoch höher. Die Wandwärmeverluste der beiden Varianten sind vergleichbar, die Ladungswechselverluste sind im Benzinbetrieb aufgrund der starken Drosselung wiederum höher. Beim Wasserstoffbetrieb mit äußerer Gemischbildung muss im Niedriglastbereich ein Kompromiss zwischen sehr magerer Verbrennung und minimalen Verbrennungsverlusten gefunden werden.

Mit Wasserstoff-Direkteinblasung ist eine weitere Steigerung im Wirkungsgrad des vollkommenen Motors möglich. Dies ist einerseits auf den Wirkungsgradvorteil durch Direkteinblasung und andererseits auf das höhere Luftverhältnis zurückzuführen. Die Verluste durch nicht-ideale Einblasung sind bei frühem Einblasezeitpunkt hoch, da das in den Brennraum eingebrachte Wasserstoffgas mitkomprimiert werden muss. Aufgrund des hohen Luftverhältnisses sind auch die Verluste durch unvollständige Verbrennung höher als mit äußerer Gemischbildung. Allerdings sind Optimierungen durch Anpassung des Einblasedrucks, der Einblasedauer und der Düsengeometrie möglich.

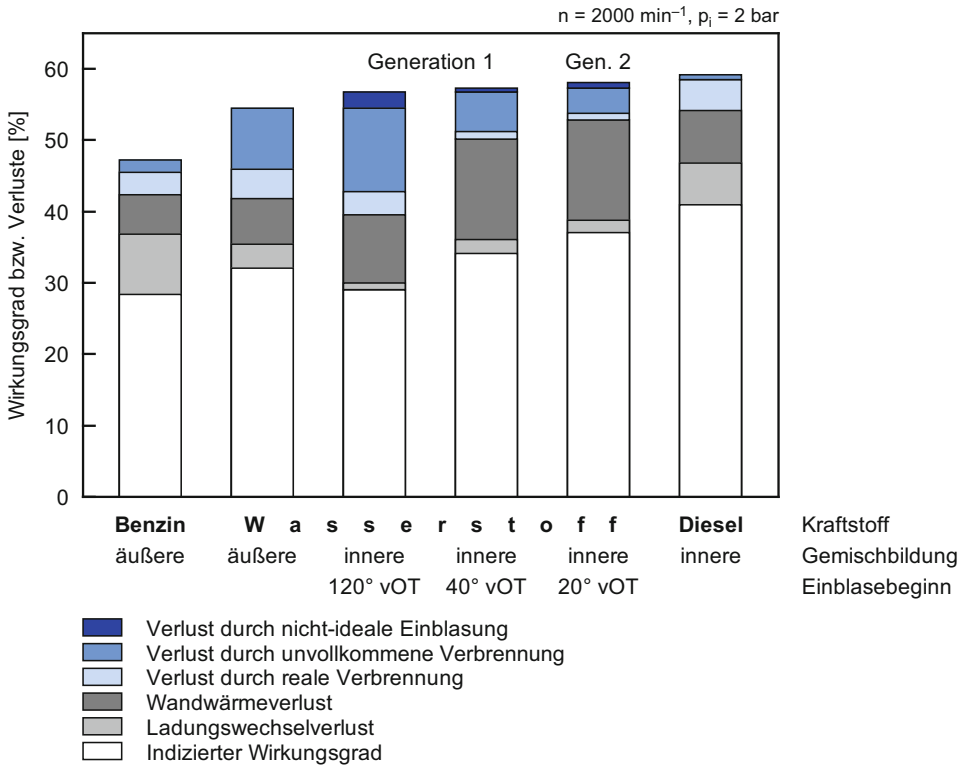


Abb. 7.17 Vergleichende Verlustteilung (Benzin, H₂-AGB, H₂-DI, Diesel) [89]

Mit späterem Einblasezeitpunkt ($EB = 40^\circ \text{KW vOT}$) können die Verluste durch nicht-ideale Einblasung bereits deutlich reduziert werden. Die auftretende Schichtung führt auch zu einer Reduktion der Verluste durch unvollkommene und reale Verbrennung. Die kurze Brenndauer und die Schichtung mit fetten Zonen in der Nähe der Brennraumwände führen allerdings zu einem deutlichen Anstieg der Wandwärmeverluste. Diese machen den größten Nachteil im Vergleich zum konventionellen Otto-/Dieselmotor aus und bilden damit den wesentlichen Ansatz zur weiteren Wirkungsgradsteigerung, die bei der Auslegung weiterer Brennverfahrenskonzepte eine Kernaufgabe darstellt.

Mit optimiertem Injektor (Generation 2) ist eine weitere Spätverschiebung des Einblasezeitpunktes ($EB = 20^\circ \text{KW vOT}$) und damit eine nochmalige Absenkung der Verluste durch nicht-ideale Einblasung möglich. Die resultierende Intensivierung der Ladungsschichtung führt zusätzlich zu einer Verringerung der Verbrennungsverluste.

Als Wirkungsgradziel, das es zu erreichen bzw. übertreffen gilt, ist der Wirkungsgrad eines direkteinspritzenden Dieselmotors dargestellt. Der entscheidende Vorteil des Dieselmotors liegt derzeit im deutlich höheren Verdichtungsverhältnis, das zu einem Anstieg des Wirkungsgrads des vollkommenen Motors führt.

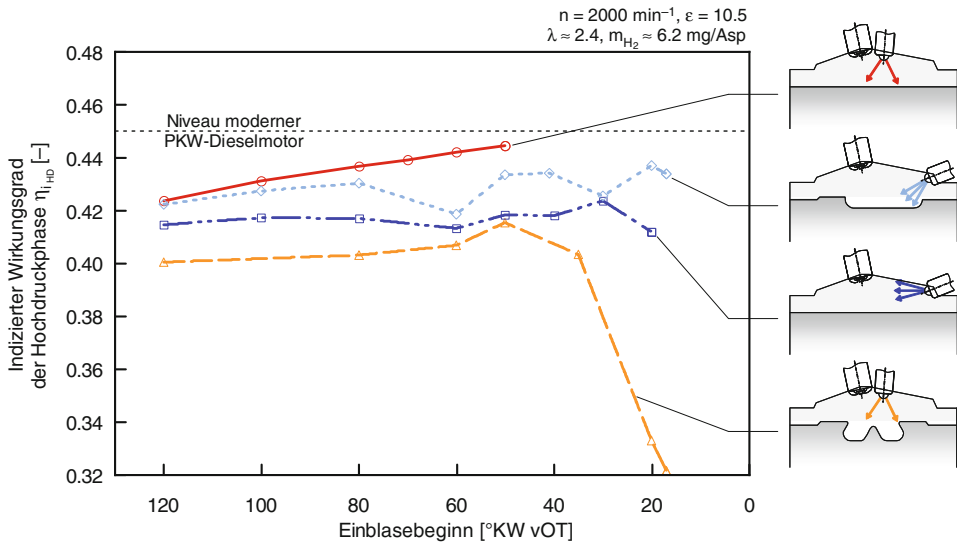


Abb. 7.18 Vergleich des indizierten Hochdruckwirkungsgrads für strahl- und wandgeführte Einblasung bei $n = 2000 \text{ min}^{-1}$ und $p_i = 6 \text{ bar}$ [81]

Der Betrieb mit Ladungsschichtung kann also einige Vorteile bieten, es bedarf jedoch einer sorgfältigen Brennraum- und Brennverfahrensauslegung. An der TU Graz wurden diesbezüglich umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, z. B. um eine sogenannte „perfekte Schichtung“ – mit dem Ziel geringer Wandwärmeverluste durch Konzentration des Kraftstoffs in Brennraummitte – anzunähern. Diese Untersuchungen umfassten die Analyse von unterschiedlichen Kolbenvarianten und einer Vielzahl verschiedener Loch- und Schlitzdüsen für jeweils seitliche oder zentrale Injektoreinbaulage. Stellvertretend werden in Abb. 7.18 die bei einer Drehzahl von 2000 min^{-1} und einem indizierten Mitteldruck von 6 bar erreichten Wirkungsgrade der Hochdruckphase für einige strahl- und wandgeführte Brennverfahren verglichen.

Bei früher Einblasung (120°KW vOT) sind – mit Ausnahme der ω -Muldenvariante – die Unterschiede der erzielbaren Wirkungsgrade aufgrund der relativ guten Homogenisierung bis zum Zündzeitpunkt eher gering. Mit einer Spätverschiebung der Einblasung lassen sich jedoch zum Teil deutliche Wirkungsgradvorteile erzielen. Der höchste Wirkungsgrad ergibt sich im gezeigten Lastpunkt und der untersuchten Motorkonfiguration bei zentraler Einblasung mit 10-Loch-Düse und 60° Strahlwinkel und erreicht nahezu die Werte moderner PKW-Dieselmotoren [81, 131].

7.4.3 Verbrennungssteuerung

Eine weitere Verbesserung der Funktionseigenschaften eines wasserstoffbetriebenen Verbrennungsmotors kann durch ein als Verbrennungssteuerung bezeichnetes Verfahren er-

zielt werden [126]. Durch eine ideale Kombination mehrerer Einblasepulse kann direkt Einfluss auf das Verbrennungsverhalten des Motors genommen werden. Abb. 7.19 verdeutlicht die Vorteile dieses Verfahrens anhand eines ausgewählten Betriebspunktes. Im Wasserstoff-DI-Betrieb ergibt sich bei hohen Motorlasten bzw. kraftstoffreichen Gemischen aufgrund der schnellen Brenngeschwindigkeit von Wasserstoff eine sehr kurze Verbrennungsdauer. Als Folge davon treten während der Verbrennung hohe Spitzendrücke und Druckgradienten auf, die sowohl zu einer starken mechanischen Belastung des Aggregates als auch zu akustischen Problemen führen können.

Bei der Verbrennungssteuerung wird nur ein Teil des Wasserstoffes während der Kompressionsphase eingeblasen. Das entstehende homogene, magere Gemisch wird entzündet und brennt nahezu ohne Bildung von Stickoxidemissionen. Durch eine gezielte Einbringung von Wasserstoff während der Verbrennung kann der weitere Verbrennungsablauf gesteuert werden. Neben einer deutlichen Reduktion der mechanischen Belastungen kann durch Verbrennungssteuerung das NO_x -Rohemissionsniveau in bestimmten Betriebsbereichen um mehr als 90 % reduziert werden. Zurückzuführen ist diese Reduktion auf eine Reduzierung von Gemischzonen mit Luftverhältnissen, die starke Stickoxidbildung fördern. Wie bereits erwähnt, brennt das homogene Grundgemisch aufgrund des hohen Luftverhältnisses beinahe ohne Bildung von Stickoxiden. Die während der Verbrennung eingebrachte weitere Wasserstoffmenge verbrennt nahe der fetten Zündgrenze in einem λ -Bereich, in dem deutlich weniger Stickoxide als im kritischen λ -Bereich zwischen 1 und etwa 2 gebildet werden.

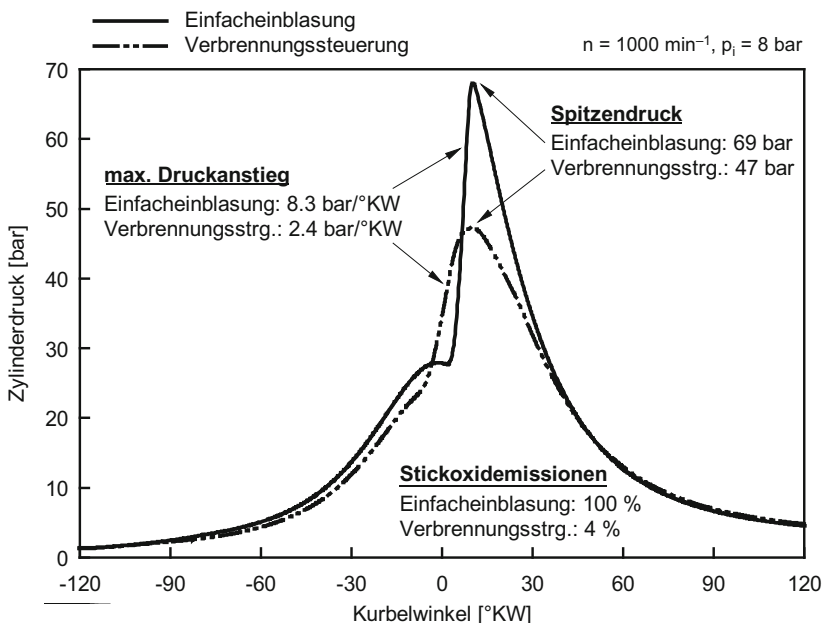


Abb. 7.19 Verbesserungspotentiale durch Verbrennungssteuerung [126]

Die Verbrennungssteuerung bietet sich als Werkzeug zur Reduktion der Bauteilbelastungen, des Verbrennungsgeräusches und der Stickoxidemissionen vor allem im Bereich höherer Motorlasten an.

Abb. 7.20 zeigt die Verläufe der Stickoxidemissionen für verschiedene Wasserstoff-Betriebsstrategien aufgetragen über der Motorlast. Zusätzlich ist der Verlauf der NO_x -Emissionen für einen konventionellen Ottomotor mit Saugrohreinspritzung als Vergleich dargestellt. Aufgrund der Quantitätsregelung im Benzinbetrieb werden auch bei niedrigen Motorlasten hohe Verbrennungstemperaturen erreicht und dadurch Stickoxide gebildet. Bei äußerer Gemischbildung mit Wasserstoff zeigt sich der typische Verlauf mit vernachlässigbaren Emissionen bei niedrigen Motorlasten und einem deutlichen Anstieg bei Unterschreiten eines kritischen Luftverhältnisses. Durch eine Optimierung der Steuerzeiten kann auch bei äußerer Gemischbildung die Volllast ($\lambda = 1$) ohne Auftreten von Verbrennungsanomalien realisiert werden. Bei Wasserstoff-Direkteinblasung kann durch eine geeignete Wahl des Einblasezeitpunktes im gesamten Lastbereich ein NO_x -Rohemissionsniveau unter dem eines konventionellen Benzinmotors erreicht werden. Durch eine gezielte Anwendung von Verbrennungssteuerung im Bereich höherer Motorlasten ist noch eine weitere, deutliche Reduktion der Stickoxidemissionen möglich.

Insgesamt zeigt das Verfahren mit Verbrennungssteuerung großes Potential, sowohl das Verbrennungsgeräusch und die mechanische Belastung als auch die Stickoxidemissionen innermotorisch stark zu reduzieren. Dabei können gleichzeitig hohe Motorleistungen und gute Wirkungsgrade erzielt werden.

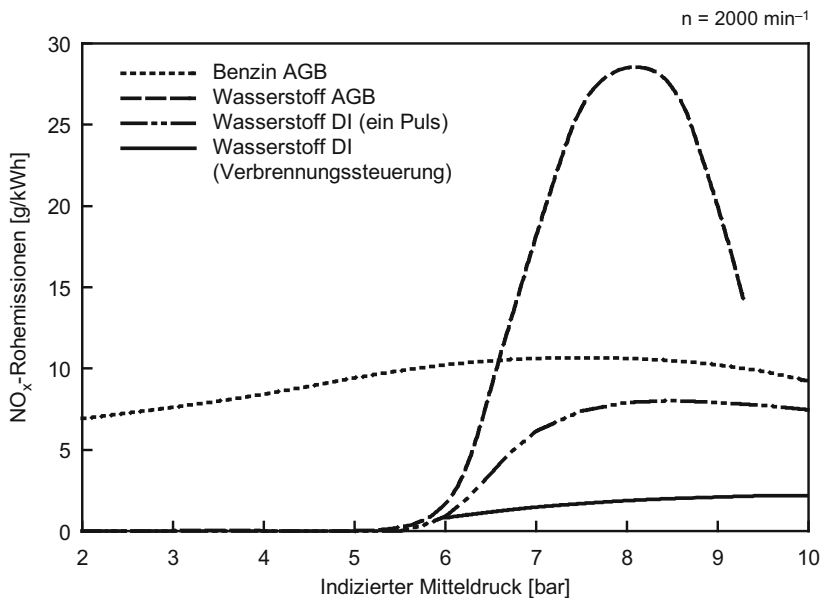


Abb. 7.20 Reduktion der Stickoxidemissionen durch Verbrennungssteuerung [126]

7.4.4 Verbrennung mit Selbstzündung

Bei den bisher dargestellten Prototypen und Kleinstserienfahrzeugen, aber auch bei den dokumentierten Forschungsaktivitäten über den H_2 -Verbrennungsmotor für Pkw kommen unabhängig von der Gemischbildungsstrategie ausschließlich fremdgezündete Konzepte sowie Dual-Fuel- bzw. Zündstrahlverfahren zum Einsatz. Die Notwendigkeiten, einerseits hinreichend zündfähiges Gemisch zum Zündzeitpunkt an der Kerze zu positionieren und andererseits gleichzeitig einen hohen Umsetzungsgrad während des Flammendurchlaufs zu ermöglichen, bedingen auch bei stärkeren Schichtungen des Gemischs einen hohen Vormischanteil, der aufgrund der Klopffneigung die darstellbare Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses beschränkt.

Gelingt es in Anlehnung an den konventionellen Dieselmotor, den Wasserstoff auch bei sehr spät angesetzter Direkteinblasung in Form einer nicht-vorgemischten Verbrennung umzusetzen, lässt sich die Klopfgefahr ausschalten und somit das Verdichtungsverhältnis anheben. Um aber damit einen Wirkungsgradvorteil zu erreichen, müssen gleichzeitig die Wandwärmeverluste minimiert werden, weil diese sonst die Wirkung der erhöhten Verdichtung überkompensieren und sogar zu einem Wirkungsgradnachteil führen können [372]. Dies ist mit entsprechender Auslegung von Brennraum- und Injektorgeometrie zu verhindern.

Die weiten Zündgrenzen des Wasserstoffs in Luft zwischen $0,13 \leq \lambda \leq 10$ lassen den Kraftstoff für ein selbstzündendes Brennverfahren geeignet erscheinen. Die große Herausforderung bei der Darstellung einer Selbstzündung liegt dabei in der hohen Selbstzündungstemperatur des Wasserstoffes von $T_{SZ} = 858 \text{ K}$ bei stöchiometrischen Verhältnissen. Geht man von einer Direkteinblasung bei Umgebungstemperatur aus, werden Verdichtungsendtemperaturen von etwa 1100 K benötigt, um hinreichenden Wärmeeintrag gewährleisten zu können [280]. Mit bloßer Verdichtungserhöhung lassen sich diese Temperaturen nicht erreichen, so dass auf zusätzliche Maßnahmen, wie etwa die Vorwärmung der Ansaugluft, zurückgegriffen werden muss [150].

In der Praxis erweist sich der Selbstzündungsbetrieb auch bei hoher Vorwärmung der Ansaugluft als nicht Pkw-tauglich, weil er nur unzureichend regelbar und energetisch ungünstig auf niedrige Motorlasten beschränkt ist.

Der Einsatz im Pkw erfordert eine Betriebsstrategie, die zwar das Konzept der nicht-vorgemischten Verbrennung beibehält, in Bezug auf die Zündung jedoch von der Selbstzündung von Wasserstoff abrückt. Der Einsatz einer Oberflächenzündung mittels Glühstift sowie ein Dieselzündstrahl bieten eine solche Möglichkeit.

Ein derartiges H_2 -Brennverfahren mit Oberflächenzündung wurde dargestellt und ist sehr robust. Auf Maßnahmen wie Ansaugluftvorwärmung kann verzichtet werden und Verbrennungsanomalien kommen praktisch nicht vor. Das Brennverfahren ist zudem nahezu beliebig aufladefähig und kann den gesamten, für die Anwendung im Pkw relevanten Kennfeldbereich abdecken. Abb. 7.21 zeigt dazu das Wirkungsgradpotential im Kennfeld, bei dem die Reibungsverluste eines modernen Pkw-Dieselmotors und ein auf den jeweiligen Betriebspunkt optimal abgestimmter Turbolader unterlegt sind. Der Wir-

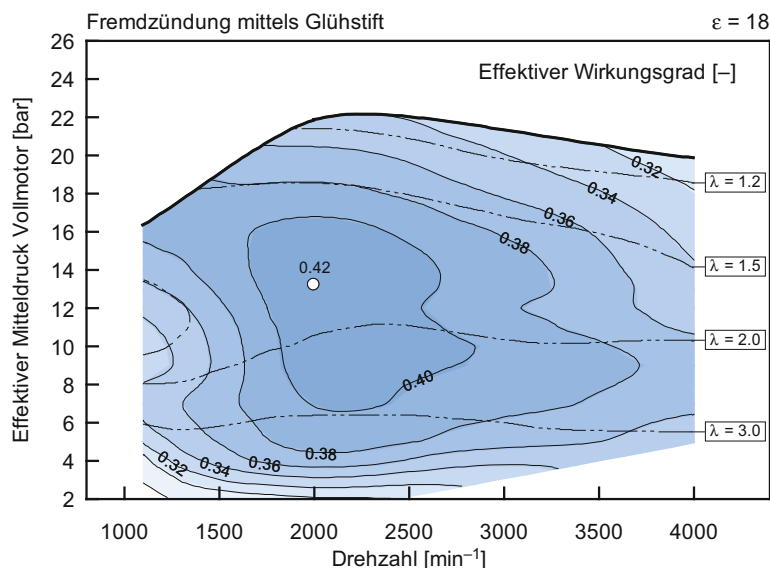


Abb. 7.21 Potential des effektiven Wirkungsgrads bei Glühstiftzündung [87, 324]

kungsgradbestpunkt mit Wasserstoff liegt dabei auf dem Niveau der effizientesten Pkw-Turbodieselmotoren.

Einen Nachteil stellt bei diesem Konzept die Koppelung des Einblasezeitpunkts an den Start der Verbrennung dar, die durch einen Wechsel vom Glühstift auf eine Zündkerze als Zündquelle aufgehoben werden könnte.

7.5 Fahrzeuge mit Wasserstoffmotor

Der Einsatz von Wasserstoff als Treibstoff für Verbrennungsmotoren stellt eine lang bekannte Technologie dar. In den letzten Jahrzehnten wurden viele Versuchsfahrzeuge aufgebaut und in Betrieb genommen, etwa in Japan (Musashi Institute of Technology (heute Tokyo City University), Mazda), in Amerika (Quantum) und in Deutschland (BMW, Mercedes-Benz und DLR), siehe Abb. 7.22 und etwa [339].

MAN Wasserstoff-Stadtbus [237]

Von der Firma MAN wurden bereits 1996 Busse mit Wasserstoff-Verbrennungskraftmaschinen betrieben. Nachdem mit Bussen mit äußerer Gemischbildung eine Betriebserfahrung von über 500.000 km gesammelt werden konnte, wurden später auch Wasserstoff-Verbrennungsmotoren mit innerer Gemischbildung betrieben.

Die Technologie des MAN Stadtbusses beruht auf dem viele Jahrzehnte erfolgreich eingesetzten Verbrennungsmotor. Der 12 m lange MAN CityBus mit 50 Plätzen, siehe

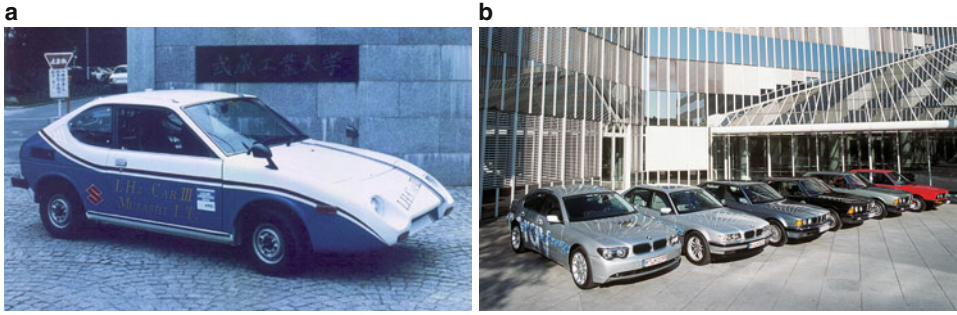


Abb. 7.22 1977 Musashi (a), BMW Wasserstoff-VKM 1980–2007 (b)

Abb. 7.23, wird von einem 6-Zylinder-Reihenmotor mit 12,81 Hubraum angetrieben, der auf Wasserstoffbetrieb umgerüstet ist. Der Motor mit äußerer Gemischbildung leistet 150 kW (204 PS), Ansicht siehe Abb. 7.24. In einer aufgeladenen Version leistet der Motor 200 kW bei einem besten Wirkungsgrad von 42 %. Der Wasserstoff wird in acht Drucktanks am Dach des Busses bei einem Druck von 350 bar gespeichert und erlaubt eine Reichweite von ca. 200 km im Stadtbetrieb.

Durch die Nutzung von Wasserstoff als Kraftstoff werden keine kohlenstoffhaltigen Verbindungen emittiert, der Bus hat somit praktisch keine Emissionen an Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Kohlenwasserstoffen und Partikel. Die Emission an Stickoxiden wird durch eine geeignete Verbrennungsführung gering gehalten. Damit weist der Wasserstoffmotor klare Emissionsvorteile gegenüber herkömmlichen Fahrzeugen auf. Im Rahmen des EU-



Abb. 7.23 Wasserstoffbus mit Verbrennungsmotor. (Quelle: MAN [237])

Abb. 7.24 Wasserstoff-Verbrennungsmotor. (Quelle: MAN [237])



Projekts HyFleet-CUTE waren 8 MAN-Wasserstoffbusse in Hamburg im Probebetrieb [237].

BMW Hydrogen 7 [26, 96, 130]

BMW beschäftigt sich viele Jahre mit dem Einsatz von Wasserstoff in Verbrennungsmotoren. Im Mai 2000 anlässlich der Weltausstellung EXPO 2000 präsentierte BMW eine Wasserstoff-Flotte von 15 BMW 750hL-Fahrzeugen mit Flüssig-Wasserstofftank und einer Brennstoffzellen APU.

Der 2007 präsentierte BMW Hydrogen 7 ist der erste Pkw mit Wasserstoffantrieb, der in einem Serienentwicklungs- und Freigabeprozess dargestellt wurde, siehe Abb. 7.25. Der BMW Hydrogen 7 zeichnet sich durch ein bivalentes Motorkonzept für Wasserstoff und Benzin aus. Dies ermöglicht den übergangslosen Umstieg von Wasserstoffantrieb auf Benzinantrieb, der automatisch während der Fahrt durchgeführt werden kann. Die technischen Daten des Fahrzeugs:

Hersteller	BMW
Modell	760h
Hubraum	5972 ccm
Betrieb	bivalent (Benzin und Wasserstoff)
Leistung mit Wasserstoff und Benzin	191 kW (260 PS)
Sprint 0–100 km/h mit Wasserstoff und Benzin	9,5 s
Max. Geschwindigkeit mit Wasserstoff und Benzin	230 km/h
Verbrauch Wasserstoff	4 kg/100 km
Reichweite mit Wasserstoff	200 km
Tankvolumen Wasserstoff	9 kg flüssig
Verbrauch Benzin	14,8 l/100 km
Reichweite Benzin	500 km
Tankgröße Benzin	74 l



Abb. 7.25 BMW Hydrogen 7 am HyCentA

Das Tanksystem für den tiefkalt flüssigen Wasserstoff ist im Kofferraum hinter den Rücksitzen des Fahrzeugs positioniert, siehe Abb. 7.26. Die Tanksysteme wurden in Graz von MAGNA STEYR gefertigt und am HyCentA getestet.

Durch elektronische Motorregelung wird im Benzinbetrieb die Leistung gleich wie bei Wasserstoffbetrieb dargestellt, um ein ruckfreies Umschalten zwischen den beiden Betriebszuständen zu ermöglichen. Die Emissionen in verschiedenen Fahrzyklen sind gering, sie liegen unter 1 % der aktuellen Euro-6-Grenzwerte außer bei den Stickoxiden. Im US-Prüfzyklus FTP-75 werden etwa 30 % des SULEV-II-Grenzwerts erreicht, siehe Abb. 7.27. Im monovalenten BMW Hydrogen 7 mit optimierten Katalysatoren sinkt dieser Wert auf 10 %.

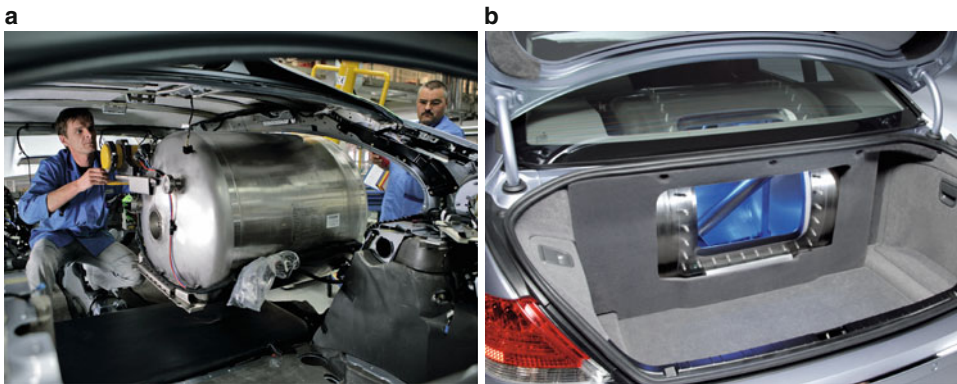


Abb. 7.26 LH₂-Tank des BMW Hydrogen 7. (Quelle: BMW [26])

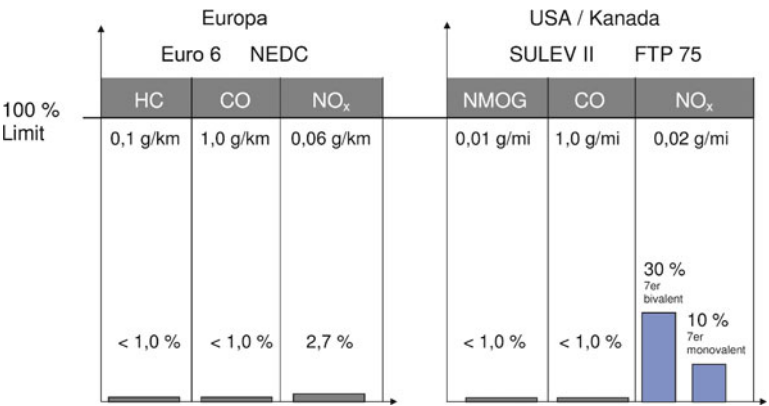


Abb. 7.27 Emissionen des BMW Hydrogen 7 in Fahrzyklen, aktualisiert nach [292]

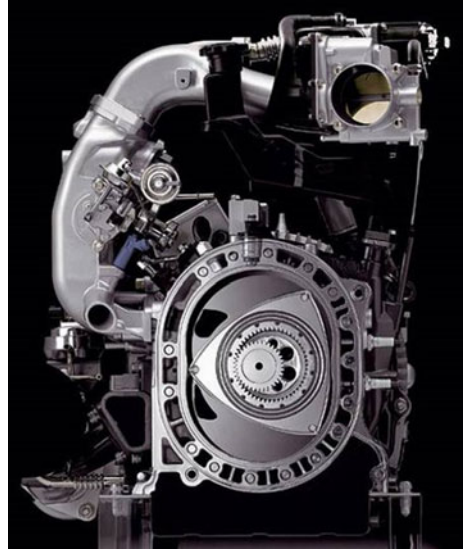
Mazda RX-8 Hydrogen RE [241]

Im Mai 2006 wurden die ersten zwei bivalenten Wasserstoff-Benzin-Fahrzeuge der Firma Mazda verleast. Es handelte sich dabei um den **RX-8 Hydrogen RE** mit Wankel-Verbrennungsmotor und einem 110-Liter-Drucktank mit Wasserstoff bei 350 bar. Der Drucktank füllt den Kofferraum des Coupes vollständig aus. Am skandinavischen Wasserstoff Highway HYNOR wurden im Jahr 2007 30 Stück Mazda RX-8 in Betrieb genommen.

Der Wasserstoff kommt dem Wankelmotor aufgrund seiner hohen Verbrennungsgeschwindigkeit entgegen, weil der ansonsten nachteiligen flachen Brennraumform weniger Bedeutung zukommt. Eine Ansicht des Motors zeigt Abb. 7.28. Die technischen Daten machen allerdings die LeistungseinbuÙe des Saugmotors und die geringere Reichweite bei Wasserstoffbetrieb deutlich.

Hersteller	Mazda
Modell	RX-8 Hydrogen RE
Hubraum	2 Rotationskolben mit je 654 ccm
Betrieb	bivalent Wasserstoff und Benzin
Leistung mit Wasserstoff	81 kW (110 PS)
Leistung mit Benzin	154 kW (209 PS)
Verbrauch Wasserstoff	ca. 2,5 kg/100 km
Reichweite mit Wasserstoff	100 km
Tankvolumen Wasserstoff	110 l, 350 bar
Verbrauch Benzin	11 l/100 km
Reichweite Benzin	550 km
Tankgröße Benzin	61 l

Abb. 7.28 Wasserstoffwankelmotor. (Quelle: Mazda [241])



Aston Martin Rapide S

Im Mai 2013 wurde ein bivalent mit Wasserstoff und Benzin betriebener Aston Martin Rapide S, der für den Einsatz im Langstrecken-Rennsport entwickelt wurde [233], beim 24-h-Rennen am Nürburgring eingesetzt und konnte das Rennen erfolgreich finalisieren, siehe Abb. 7.29.

Dafür wurde ein Serienaggregat, welches als Saugmotor mit Saugrohreinspritzung ausgeführt ist, mechanisch an die neuen Anforderungen adaptiert, eine externe Wasserstoff-Gemischbildung integriert sowie eine Bi-Turbo-Aufladung konzipiert und eine gänzlich neue Motorsteuerung ausgelegt. Neben der Auslegung des Speichers, der wasserstoff-führenden Bauteile und des Sicherheitssystems stellte die Entwicklung des bivalenten Rennmotors eine besondere Herausforderung dar. Als Basis diente ein V12-Saugmotor mit $6,0\text{ dm}^3$ Hubraum und Saugrohreinspritzung von Aston Martin. Zur Darstellung von möglichst hohen spezifischen Leistungen des mit äußerer Wasserstoff-Gemischbildung konzipierten Aggregates wurde der Motor mit einer Bi-Turbo-Konfiguration erweitert. Umfangreiche Änderungen an der Motormechanik waren erforderlich, um trotz der erhöhten thermischen und mechanischen Belastungen und der geänderten Randbedingungen die Zuverlässigkeit im Rennbetrieb zu gewährleisten. Dazu gehörten geschmiedete Rennkolben, Schmiedepfeile, Inconel-Auslassventile, Zündspulen mit erhöhter Zündenergie usw. Die raumökonomisch erforderliche Anordnung der Benzin- und Wasserstoff-Gemischbildner ist in Abb. 7.30 ersichtlich.

Mit der in weiten Betriebsbereichen mageren Abstimmung konnten gegenüber dem Benzinbetrieb deutliche Wirkungsgradvorteile und sehr niedrige Stickoxidemissionen dargestellt werden, siehe Abb. 7.31 und 7.32.



Abb. 7.29 Aston Martin Rapide S Hybrid Hydrogen. (Quelle: IVT, TU Graz)

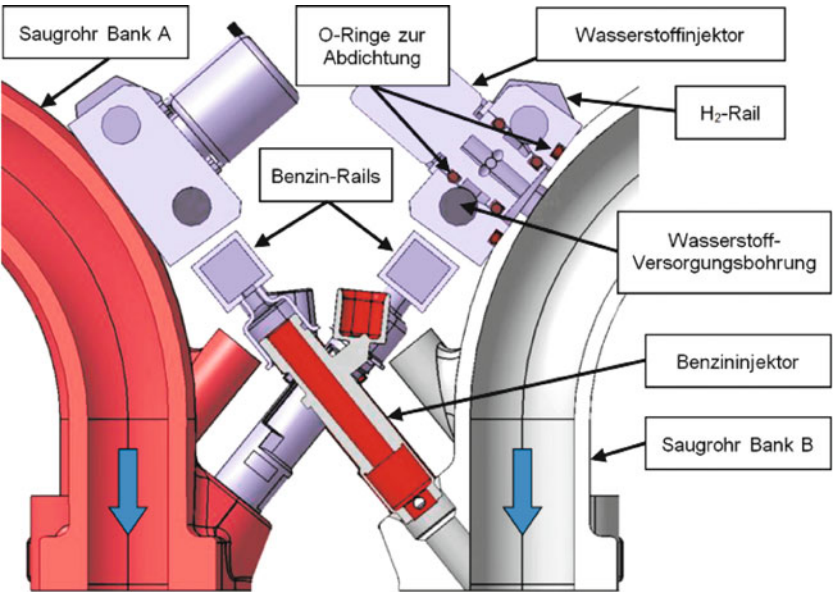


Abb. 7.30 Anordnung der Wasserstoff- und Benzin-Rails [233]

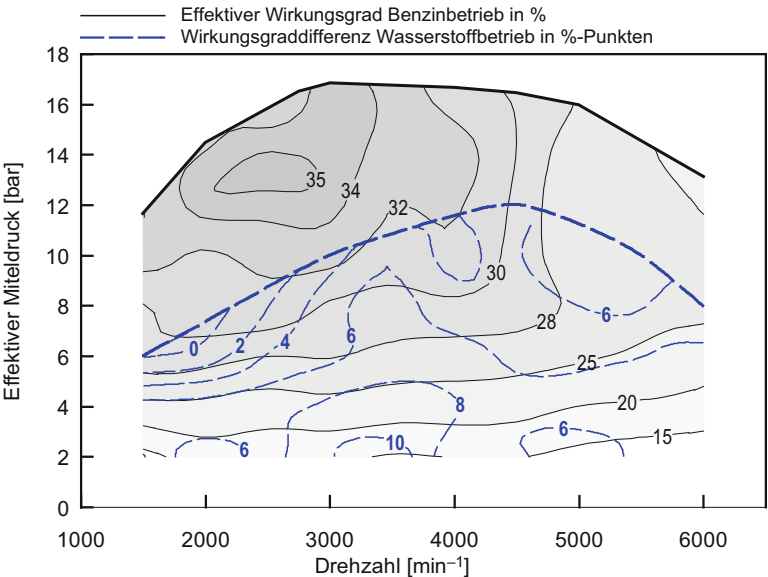


Abb. 7.31 Effektiver Wirkungsgrad im Benzinbetrieb sowie Wirkungsgradvorteile im Wasserstoffbetrieb [233]

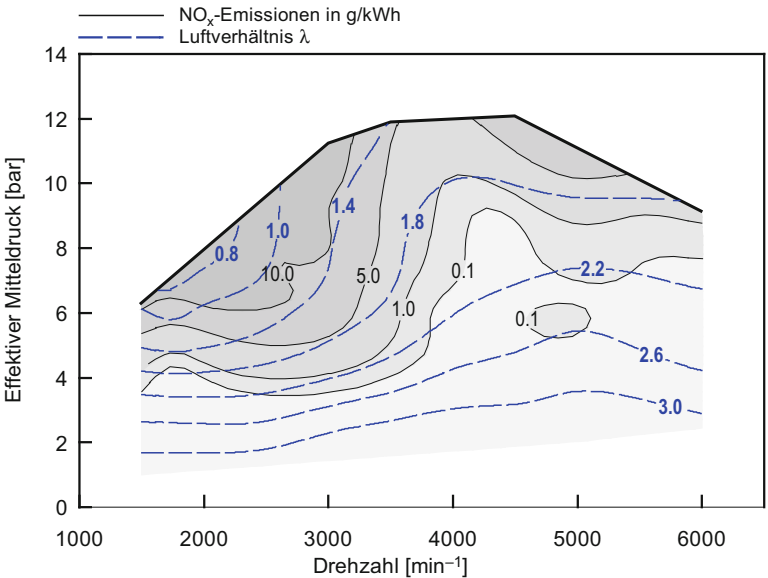


Abb. 7.32 NO_x -Emissionen sowie Luftverhältnis im Wasserstoff-Betrieb [233]

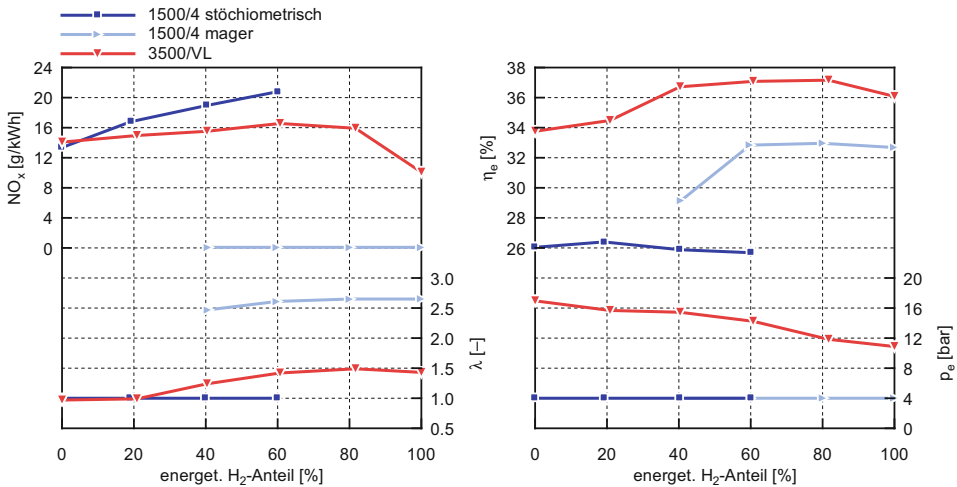


Abb. 7.33 Betriebsverhalten im Wasserstoff-Benzin-Mixbetrieb [233]

Der geringe Gemischheizwert durch die äußere Gemischbildung erschwert allerdings die Darstellung hoher Mitteldrücke, die entsprechend unter denen von Benzinbetrieb blieben. Die daher erforderliche Aufladung stellt wegen der geringeren Abgasenthalpie eine besondere Herausforderung an das Aufladesystem, insbesondere im Instationärbetrieb, dar.

Ein interessanter Betriebsmodus wurde ebenfalls untersucht und abgestimmt, der sogenannte Mixbetrieb (Wasserstoff und Benzin). Das Betriebsverhalten hinsichtlich Wirkungsgrad und NO_x-Emission bei einer Variation des Wasserstoffanteiles ist in Abb. 7.33 ersichtlich.

Mit dem dargestellten Fahrzeug konnte jedenfalls das gesamte 24-h-Rennen am Nürburgring plangemäß absolviert werden – ein eindrucksvoller Beweis der Tauglichkeit dieses Konzeptes auch unter den harten Motorsport-Rahmenbedingungen.

Wasserstoff-Diesel-Dual-Fuel-Motor für den Einsatz in Nahverkehrs-Nutzfahrzeugen

Bei mehreren Nutzfahrzeugherstellern sind der Entwicklung von Dual-Fuel-Konzepten umfangreiche Arbeiten gewidmet. Vorrangig wird dabei jedoch die Verwendung von Erdgas in Dieselmotoren behandelt, da in mehreren Regionen in Nordamerika, China, Argentinien, Iran usw. ein sehr kostengünstiger Betrieb möglich ist.

Einen interessanten und bisher kaum betrachteten Konzeptansatz bildet ein mit Wasserstoff und Diesel-Zündstrahl betriebenes Verfahren, welches im Rahmen eines Forschungsprojektes ausgelegt, experimentell untersucht und weiterentwickelt wurde [17].

Grundsätzliches Ziel war dabei, ein sehr gutes Schadstoffemissionsverhalten mit möglichst großer CO₂-Minderung zu kombinieren und damit die Grenzen der Nutzung zu

Tab. 7.2 Eckdaten Einzylinder-Forschungsmotor [17]

Hub	150 mm
Bohrung	130 mm
Hubraum	1,991 dm ³
Verdichtung	11,8–18,5
Spitzendruck	200 bar
Ladedruck	0–4 bar rel.

ermitteln. Konkret bedeutet das, unter Einhaltung der Euro-VI-Emissionsgrenzwerte, mit einfacher Abgasnachbehandlung möglichst hohe Diesel-Substitutionsraten darzustellen. Darüber hinaus sollte zumindest ein eingeschränkter Betrieb mit Diesel alleine möglich sein, um im Falle lückenhafter Wasserstoffversorgung nicht liegen zu bleiben.

Die im Vergleich zu Erdgas deutlich unterschiedlichen Eigenschaften von Wasserstoff erfordern einen spezifischen Betriebsmodus, wobei bereits aus ersten Untersuchungen das neben der CO₂-Minderung vielversprechende Potenzial hinsichtlich Schadstoffemission ersichtlich war [82]. Die technischen Daten des eingesetzten Einzylinder-Forschungsmotors sind in Tab. 7.2 aufgeführt, erste Ergebnisse in Abb. 7.34.

Die Unterschiede zum Dieselmotor bzw. Erdgas-Dual-Fuel-Motor betreffen nicht nur Gemischbildung und Verbrennung, sondern beeinflussen auch den Ladungswechsel und die Gasdynamik signifikant. Bei der Übertragung der Erkenntnisse aus den Einzylinder-Untersuchungen wurden vorab Ladungswechselsimulationen für die Auslegungen eines

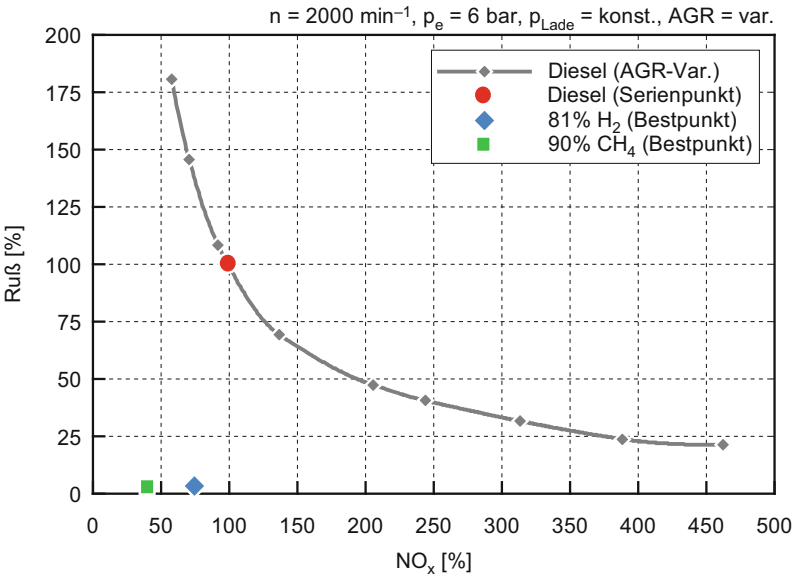


Abb. 7.34 Vergleich Ruß-NO_x-Trade-Off im Dieselmotorbetrieb mit Dual-Fuel Erdgas-Diesel sowie Dual-Fuel Wasserstoff-Diesel [82]

Tab. 7.3 Eckdaten Vollmotor
[17]

Hub	136 mm
Bohrung	110 mm
Hubraum	7,775 dm ³
Verdichtung	14–18,1
Spitzendruck	175 bar
Ladedruck	0–2 bar rel.

Vollmotors ausgeführt, um die aus den experimentellen Untersuchungen erlangten Erkenntnisse bestmöglich an einen Vollmotor übertragen zu können. An diesem Vollmotor, einem Aggregat der Firma Deutz, erfolgte die Applikation und Ermittlung der im Folgenden dargestellten Ergebnisse des Vollmotor-Versuchsträgers. Die technischen Daten des Vollmotors sind in Tab. 7.3 aufgeführt, ein Schema des Vollmotoraufbaus zeigt Abb. 7.35.

Um den Vollmotorbetrieb möglichst effizient durchführen zu können, wurden die benötigten Funktionen in einem Prototypsteuergerät programmiert. In Verbindung mit der Originalsteuerung konnten damit ein flexibler Dual-Fuel-Betrieb in weiten Grenzen sowie ein variabler Druckregler dargestellt werden. Ein Schema der Steuergerätefunktion ist in Abb. 7.36 dargestellt.

Mit dieser Konfiguration von Vollmotor und Motorsteuerung konnten nun das Betriebsverhalten und die Grenzen des Dual-Fuel-Betriebes mit Wasserstoff ermittelt werden. Die Neigung zu Verbrennungsanomalien wie Klopfen und Vorentflammungen limitieren erwartungsgemäß die darstellbare Volllast. Die in weiten Kennfeldbereichen sehr hohe, über 90 % betragende Substitutionsrate nimmt daher zur Volllast hin ab. Bei einem beachtlich

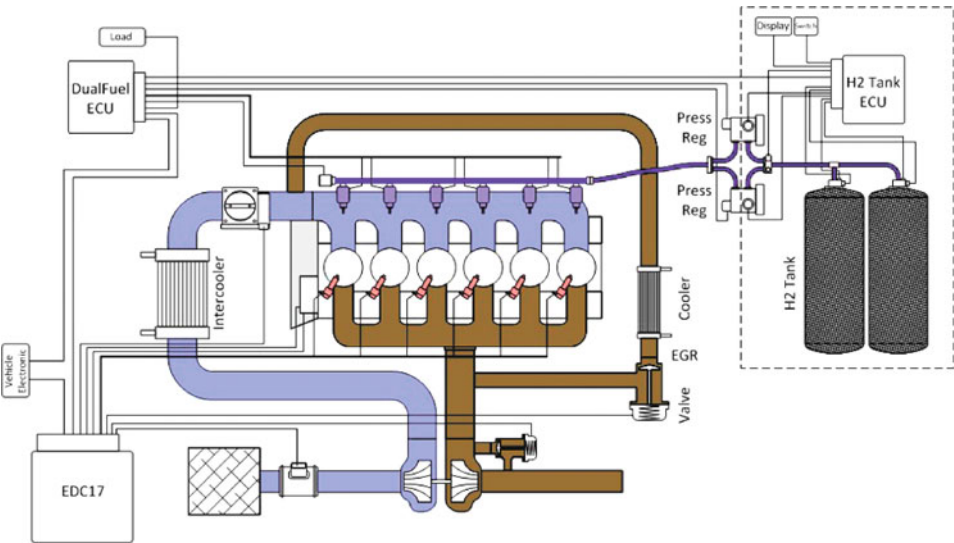


Abb. 7.35 Schema Vollmotoraufbau Wasserstoff-Diesel-Dual-Fuel-Motor [17]

hohen Wert von über 15 bar effektivem Mitteldruck an der Volllast ist die Substitutionsrate noch etwa 70 %, im Nennleistungspunkt nur mehr knapp über 60 %, siehe Abb. 7.37.

Bei der Betrachtung des Emissionsverhaltens sind zunächst erwartbare Reduktionen der Partikelemissionen im Bereich mittlerer Lasten festzustellen, die allenfalls wegen deren beträchtlicher Höhe bis zu 97 % auffallen. Als vielleicht nicht unmittelbar erwartete Besonderheit kann festgehalten werden, dass auch bei hohen Lasten, bei denen der energetische Dieselanteil bis zu 60 % erreicht, eine Reduktion um mindestens 90 % eintritt.

Die NO_x -Rohemissionen sind im niedrigen und mittleren Last- und Drehzahlbereich zum Teil deutlich niedriger als im Dieselmotorbetrieb, im Lastbereich über etwa 8 bar Mitteldruck übersteigen diese wegen des relativ hohen Dieselanteils die Werte im Dieselmotorbetrieb etwas. Für eine sichere Erreichung der Euro-VI-Norm ist also eine Stickoxid-Abgasnachbehandlung erforderlich. Insgesamt sind die erzielten Ergebnisse vielversprechend, zeigen diese doch einen praktisch partikelfreien Motorbetrieb, dessen Wirkungsgrad dem von Dieselmotoren nahekommt und mittels NO_x -Abgasnachbehandlung auf dem Niveau von Euro VI einen extrem CO_2 -reduzierten Betrieb erlaubt.

7.6 Betrieb mit Gemischen aus Wasserstoff und Methan

Als gasförmiger Energieträger weist Wasserstoff eine Reihe von Ähnlichkeiten mit Methan auf und lässt sich mit diesem in jedem Verhältnis mischen. Die Nutzung von Gemischen aus Methan und Wasserstoff bietet eine Reihe von Vorteilen bezüglich Infrastruktur, Speicherung und Anwendung. Weltweit werden Projekte durchgeführt, in denen Wasserstoff-Methan-Gemische (auch als HCNG, H_2NG oder H_2CH_4 bezeichnet) in verschiedensten Mischungsverhältnissen für den Einsatz in Verbrennungskraftmaschinen stationär und in automotiven Applikationen getestet werden [234, 242, 248, 249, 360].

Der Begriff H_2NG wird im Folgenden für die Gesamtheit aller möglichen Wasserstoff-Methan-Gemische verwendet, wobei ggf. der Volumenanteil an Wasserstoff in Prozent angegeben wird (H_2NG_{20} bezeichnet ein Gemisch von 20 Vol% Wasserstoff und 80 Vol% Methan).

Um Synergieeffekte zwischen den beiden gasförmigen Kraftstoffen Wasserstoff und Methan zu nutzen, werden **Gemische** aus diesen Gasen untersucht und eingesetzt, die folgende Vorteile bieten [84, 321]:

- Anteilige Absenkung der **Emissionen** von Kohlenstoffverbindungen im Wasserstoff-Mischungs-Verhältnis
- **Magerbetrieb** mit hohem Luftüberschuss zur Absenkung von NO_x und Steigerung des Wirkungsgrads durch Nutzung der Zündgrenzenerweiterung durch H_2
- **Verbrennungsbeschleunigung** und damit Wirkungsgradverbesserung durch Nutzung der hohen Verbrennungsgeschwindigkeit von H_2
- **Reichweitenvorteile** durch die höhere Energiedichte von CH_4

- Synergien bei **gasführenden Komponenten** im Fahrzeug (Drucktank, Leitungen, Ventile, ...) und bei der Infrastruktur (Pipelines)
- **Brückenfunktion** von CH_4 zu H_2 bezüglich Konsumentenverhalten und Infrastruktur
- Mögliche graduelle Einführung einer **regenerativen H_2 Erzeugung**.

Erdgas

Die Beschaffenheit von Erdgas wird in Deutschland durch die Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfachs, Richtlinie DVGW G260 [65], geregelt, in Österreich durch die inhaltlich gleiche Richtlinie ÖVGW G31 [271] der Österreichischen Vereinigung des Gas- und Wasserfachs. Diese Richtlinien definieren die Qualitätsanforderungen an das Erdgas, die für die Einspeisung in das Netz des jeweiligen Landes erforderlich sind. Die Anforderungen von Erdgas als Kraftstoff für Kraftfahrzeuge wird im Normentwurf DIN 51642 [72] festgelegt, in Österreich sind die Spezifikationen für gasförmige Kraftstoffe in der jeweils geltenden Kraftstoffverordnung (BGBl. Nr. 417/2004) zum Kraftfahrzeuggesetz KFG 1967 festgelegt [43]. Bei Erdgas kann zwischen H-Gas und L-Gas unterschieden werden. Laut dem Normentwurf DIN 51642 erfolgt die Unterscheidung nach dem Energiegehalt des Erdgases. Als Erdgas H wird Erdgas mit einem Heizwert von mindestens 46 MJ/kg bezeichnet, als Erdgas L Erdgas mit einem Heizwert von mindestens 39 MJ/kg. In Deutschland werden beide Erdgassorten angeboten. Für den Einsatz als Kraftstoff für Kraftfahrzeuge sind sowohl Erdgas H wie auch Erdgas L geeignet. In Österreich wird nur Erdgas H vertrieben, es muss mindestens 96 Vol% Methan enthalten. Die Eigenschaften von Erdgas entsprechen also weitgehend denen von Methan.

Biogas

Biogas kann durch Vergärung oder Vergasung (Pyrolyse) von Biomasse und/oder biologisch abbaubaren Teilen von Abfällen gewonnen werden. Mögliche Herkunftsquellen stellen tierische Abfälle aus der Landwirtschaft, landwirtschaftliche Stoffe, Bioabfall aus Industrie und kommunale Abfälle dar. Je nach Verfahren und Ausgangsprodukten sind unterschiedliche Gaskomponenten in verschiedenen Anteilen im unbehandelten Biogas enthalten. Bei der anaeroben Vergärung entstehen hauptsächlich Methan (zwischen 40 und 80 Vol%) und Kohlendioxid (14 bis 55 Vol%), Nebenkomponten sind Stickstoff (bis 20 Vol%), Sauerstoff (bis 2 Vol%), Wasserstoff (bis zu 1 Vol%) und Verunreinigungen (z. B. Schwefelwasserstoff, Ammoniak und FCKW). Unbehandelte Biogase aus Pyrolyseprozessen enthalten etwa 2 bis 15 Vol% Methan und neben dem Hauptbestandteil Kohlenmonoxid (18 bis 44 Vol%) auch Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserstoff (4 bis 46 Vol%). Brennwerte (obere Heizwerte) von unbehandeltem Biogas liegen bei Biogas aus Vergärung zwischen 6 und 9,3 kWh/Nm³, bei Biogasen aus Pyrolyseprozessen zwischen 3 und 4 kWh/Nm³. Richtlinien für regenerative Gase sind für Österreich in ÖVGW G33 [271], für Deutschland in DVGW G262 [65] angegeben. Insbesondere für Stationärmotoren zur Stromerzeugung mit Wärmegewinnung ist die Verbrennung von Gasgemischen mit Methan und Wasserstoff aus Biogasen, Grubengasen oder Klärgasen von Bedeutung [154]. Neben der direkten Verfeuerung von Biogas in Verbrennungskraftmaschinen kann es nach

entsprechender Aufbereitung auch in das bestehende Erdgasnetz eingespeist werden. In Österreich darf die Einspeisung dann erfolgen, wenn die Anforderungen für die Erdgasbeschaffenheit laut der Richtlinie ÖVGW G31 eingehalten werden und der Methananteil des eingespeisten Biogases mindestens 96 Vol% beträgt. Wird Biogas entsprechend den genannten Bedingungen aufbereitet, spricht man auch von Biomethan. Dieses kann direkt bei Biogaserzeugern bezogen werden und etwa in Erdgasfahrzeugen genutzt werden. Da aufbereitetes Biogas (Biomethan) Erdgasqualität aufweist, wird es im Folgenden nicht von Erdgas unterschieden, seine Mischungen mit Wasserstoff werden ebenfalls als H_2NG bezeichnet. Im Gegensatz zu Erdgas kann Biogas CO_2 -neutral hergestellt werden.

Gemische

Die beiden bei Normalbedingungen gasförmig vorliegenden Kraftstoffe Methan und Wasserstoff vermischen sich homogen in jedem Mischungsverhältnis und können in einem Druckbehälter gemeinsam gespeichert werden. Werkstoffe, die für Wasserstoff geeignet sind, können auch für Methan und alle Mischungen verwendet werden.

Einen Vergleich der Verläufe der Energiedichten in verdichtetem und verflüssigtem Zustand der beiden Brenngase über dem logarithmisch aufgetragenen Druck zeigt Abb. 7.38.

Die Werte für die verdichteten Gase bei 25 °C wurden unter Berücksichtigung des Realgasverhaltens bestimmt, die strichlierten Verläufe entsprechen idealem Gasverhalten. Bei hohen Drücken ist das Realgasverhalten nicht zu vernachlässigen. Es fällt auf, dass der Re-

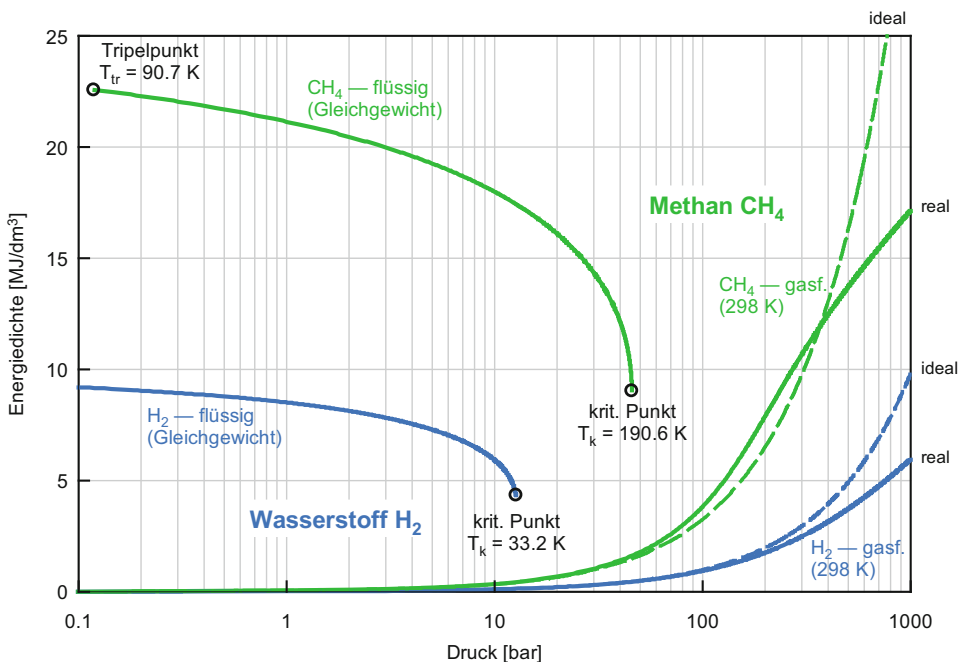


Abb. 7.38 Energiedichten von Wasserstoff und Methan

algasfaktor (proportional $\rho_{\text{ideal}}/\rho_{\text{real}}$) für Methan bis ca. 300 bar Werte kleiner als 1 hat und dann stark ansteigt, während die Werte für Wasserstoff im betrachteten Bereich immer größer als 1 sind. Der Vollständigkeit halber sind in das Diagramm auch die Energiedichten der flüssigen Phasen eingetragen. Die Verflüssigung von Methan wird in Betracht gezogen, wenn große Mengen etwa in Schiffen transportiert werden sollen.

Die Mischung der beiden Gase kann statisch erfolgen, indem man aus dem gewünschten Mischungsverhältnis die Partialdrücke der Gase bestimmt, ein Gas mit dem entsprechenden Partialdruck in einen Druckbehälter einfüllt und diesen dann mit dem zweiten Gas bis zum Gesamtdruck auffüllt. Eine dynamische Mischung der beiden Gasströme kann über eine Venturidüse oder über Durchflussregler erfolgen, was einen gewissen apparativen Aufwand bedingt. Aufgrund starker Turbulenzen bei der Befüllung wird von einer sofortigen gleichmäßigen Durchmischung der beiden Gase in einem Drucktank ausgegangen. Eine Entmischung aufgrund von Gravitationseffekten ist aufgrund der hohen Diffusionsneigung ausgeschlossen. Für stehende Gase ergab eine Dimensionsanalyse der Diffusionsgleichung, dass in einem Zylinder mit einem charakteristischen Durchmesser von 30 cm die Zeitkonstante für die Durchmischung von Wasserstoff und Methan bei etwa 1000 s liegt [149]. Erst bei sehr niedrigen Temperaturen ist es möglich, dass die thermische Bewegung der Moleküle nicht mehr ausreicht, um der Entmischung aufgrund des Dichteunterschieds entgegenzuwirken. Ebenso führt eine Absenkung der Temperatur auf die Siedetemperatur einer Gaskomponente dazu, dass diese als flüssige Phase ausscheidet, womit eine Entmischung stattfindet. Diese Temperaturbereiche werden bei Drucktanksystemen jedoch nicht erreicht.

Energiedichte

Durch den Methananteil in H_2NG -Gemischen kann der Nachteil der geringen volumetrischen Energiedichte von reinem Wasserstoff teilweise kompensiert werden. Für den gravimetrischen und volumetrischen Heizwert eines idealen Gasmischs gilt:

$$H_{\text{u,vol}} = \sum v_i H_{\text{u,vol}_i} \quad H_{\text{u,gr}} = \sum \mu_i H_{\text{u,gr}_i}.$$

Eine Übersicht über Partialdrücke, Massen und Energieinhalte für verschiedene Wasserstoff-Methan-Gemische in einem Tank mit 100 l Volumen bei 350 bar und 25 °C gibt Tab. 7.4.

Der Vergleich der Werte von Massen und Energieinhalten für ideale Gasmischungen mit den Werten unter Berücksichtigung des Realgasverhaltens zeigt, dass die Abweichungen vor allem bei Wasserstoff beträchtlich sind, vgl. Abb. 7.38. Die realen Werte wurden dabei unter der vereinfachenden Annahme bestimmt, dass der jeweilige Realgasfaktor für jede Komponente einzeln gilt ohne gegenseitige Wechselwirkungen zu berücksichtigen.

Tab. 7.4 Partialdrücke, Massen und Energieinhalte in einem Tank bei 350 bar und 25 °C

	CH ₄	H ₂ NG10	H ₂ NG15	H ₂ NG30	H ₂ NG50	H ₂ NG80	H ₂
Vol% H ₂	0	10	15	30	50	80	100
<i>p</i> _{H₂} [bar]	0	35	52,5	105	175	280	350
<i>p</i> _{CH₄} [bar]	350	315	297,5	245	175	70	0
<i>m</i> _{ideal H₂} [kg]	0,00	0,28	0,43	0,85	1,42	2,28	2,85
<i>m</i> _{ideal CH₄} [kg]	22,65	20,38	19,25	15,85	11,32	4,53	0,00
<i>H</i> _{u ideal} [MJ/kg]	50,0	51,0	51,5	53,6	57,8	73,4	120,0
<i>H</i> _{u ideal} [MJ/0,1 m ³]	1132	1053	1013	895	737	500	341
<i>m</i> _{real H₂} [kg]	0,00	0,22	0,33	0,66	1,11	1,75	2,19
<i>m</i> _{real CH₄} [kg]	20,94	18,85	17,80	14,66	10,47	4,19	0,00
<i>H</i> _{u real} [MJ/kg]	50,0	50,8	51,3	53,0	56,6	70,7	120
<i>H</i> _{u real} [MJ/0,1 m ³]	1047	969	929	812	655	420	263

Energiedurchsatz und Wobbeindex

Für die Einblasung des Brennstoffs im Motor, aber auch für Gasbrenner allgemein sowie aus Sicherheitserwägungen ist die Frage von Bedeutung, wie schnell das Brenngas durch einen Öffnungsquerschnitt strömt und wie viel Energie dabei transportiert wird.

Übersteigt das Druckverhältnis zwischen Gasruhedruck und Gegendruck einen kritischen Wert, strömt das Gas aus einem Querschnitt mit Schallgeschwindigkeit aus. Dieser kritische Wert hängt vom Isentropenexponenten ab und liegt für viele Gase bei etwa 2. Aufgrund ihres hohen Speicherdrucks strömen Gase daher in der Regel mit Schallgeschwindigkeit aus Öffnungen aus. Unter Annahme idealen Gasverhaltens gilt für die Schallgeschwindigkeit *a*:

$$a = \sqrt{\kappa \cdot \frac{R_M}{M} \cdot T} = \sqrt{\kappa \cdot p \cdot v}$$

mit

$\kappa = c_p / c_v$ [-]	Isentropenexponent, Verhältnis der spezifischen Wärmekapazitäten
$R_M = 8314,472$ J/kmol K	molare Gaskonstante
<i>M</i>	molare Masse [kg/kmol]
<i>T</i>	Temperatur [K]
<i>p</i>	Druck [Pa]
$v = 1/\rho$	spezifisches Volumen [m ³ /kg]

Die pro Zeiteinheit aus einem Querschnitt austretende Masse entspricht dem Produkt aus Dichte ρ , Schallgeschwindigkeit *a* und Flächenquerschnitt *A*:

$$\dot{m} = \rho a A.$$

Obwohl die kritische Geschwindigkeit nicht überschritten werden kann, erhöht sich der Massendurchsatz durch einen Querschnitt bei steigendem Druck aufgrund der zunehmenden Dichte. Multipliziert man den Massendurchsatz mit dem gravimetrischen Heizwert H_u , erhält man die in der Zeiteinheit ausströmende Energie:

$$\dot{E} = H_u \dot{m}.$$

Durch Einsetzen der obigen Zusammenhänge erhält man:

$$\dot{E} = \rho \sqrt{\frac{\kappa \cdot p}{\rho}} A H_u.$$

Tab. 7.5 zeigt die relevanten Stoffwerte für Wasserstoff und Methan bei einem Druck von 1 bar: molare Masse, Dichte, Isentropenexponent, Schallgeschwindigkeit bei 25 °C und gravimetrischen Heizwert.

Aufgrund seiner geringen molaren Masse ist die Schallgeschwindigkeit von Wasserstoff fast dreimal höher als die von Methan. Die Dichte von Wasserstoff liegt fast eine Größenordnung unter der von Methan, so dass der Massendurchsatz von Wasserstoff bei Schallgeschwindigkeit deutlich geringer ist. Durch den hohen gravimetrischen Heizwert wird dieser Unterschied jedoch nahezu egalisiert, so dass der Energiedurchsatz durch eine Öffnung gleichen Querschnitts bei gleichem Gasdruck für Wasserstoff und Methan annähernd gleich ist.

Der Energiedurchsatz eines Gases durch einen Querschnitt wird durch den nach DIN 51857 definierten **Wobbeindex** W_o charakterisiert, der sich aus dem volumetrischen Heizwert bei Normalbedingungen und der Wurzel aus der relativen Dichte des Brenngases zu Luft zusammensetzt. Wie beim Heizwert unterscheidet man auch beim Wobbeindex einen unteren und oberen Wert, je nachdem, ob die Kondensationswärme des Wassers im Rauchgas eingerechnet wird oder nicht:

$$W_o = \frac{H_{vol}}{\sqrt{d}}, \quad d = \frac{\rho_{Gas}}{\rho_{Luft}}$$

mit

W_o

Wobbeindex [MJ/Nm³]

$H_{vol} = \rho H_{gr}$

volumetrischer Heizwert des Brenngases [MJ/Nm³]

Tab. 7.5 Stoffwerte zum Energiedurchsatz von Wasserstoff und Methan

Gas	M	ρ	κ	a	H_u
	[kg/kmol]	[kg/m ³]	[–]	[m/s]	[MJ/kg]
Wasserstoff	2,016	0,08	1,405	1315	120
Methan CH ₄	16,04	0,64	1,306	449	50

Tab. 7.6 Volumetrischer Heizwert und Wobbeindex

	CH ₄	Erdgas in Österreich	H ₂ NG15	H ₂ NG30	H ₂ NG50	H ₂ NG80	H ₂
$H_{o\ vol}$ [MJ/Nm ³]	39,91	39,86	35,38	31,76	26,33	18,18	12,75
W_o [MJ/Nm ³]	54,00	53,01	52,01	50,02	47,48	44,87	48,66

$T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}, p = 1,013\text{ bar}, \text{ Dichte Luft: } \rho_{\text{Luft}} = 1,2929\text{ [kg/m}^3\text{]}$

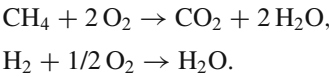
d	relative Dichte [–]
ρ_{Gas}	Dichte des Brenngases [kg/m ³]
ρ_{Luft}	Dichte der Luft [kg/m ³]

Entsprechend den oben abgeleiteten Zusammenhängen ergeben zwei Gase bei gleichem Gasdruck und gleichem Öffnungsquerschnitt bei gleichem Wobbeindex gleiche Energiedurchsätze bei kritischem Ausströmen, wenn man den Einfluss unterschiedlicher Isentropenexponenten vernachlässigt. In Tab. 7.6 sind die (oberen) Wobbeindizes von Methan, Erdgas in Österreich, verschiedenen H₂NG-Gemischen und Wasserstoff angegeben.

Die ähnlichen Werte für den Wobbeindex von Methan und Wasserstoff bedeuten für die motorische Anwendung, dass für gleichen Energiedurchsatz ein Erdgasinjektor auch für Wasserstoff eingesetzt werden kann, ohne an Öffnungsquerschnitt oder Öffnungszeit viel verändern zu müssen. Es bleibt allerdings zu prüfen, ob die Konstruktion und die verwendeten Werkstoffe für Wasserstoff geeignet sind [148, 198].

CO₂-Reduktionspotential

Ein wesentlicher Vorteil von H₂NG-Gemischen besteht darin, dass mit steigendem Wasserstoffgehalt das C/H-Verhältnis des Kraftstoffgemischs sinkt, womit die treibhauswirksamen CO₂-Emissionen verringert werden. Eine Abschätzung des Einsparungspotentials an CO₂-Emissionen kann anhand der idealen Verbrennungsgleichungen erfolgen. Diese lauten für Methan und Wasserstoff:



Bei der Verbrennung von 1 mol CH₄ entsteht 1 mol CO₂, das entspricht 2,75 kg CO₂ pro kg CH₄ oder bei einem Heizwert von 13,9 kWh/kg (50 MJ/kg) etwa 200 g CO₂ pro kWh, was eine Verringerung gegenüber Benzin oder Diesel von über 25 % bedeutet. Bei Wasserstoff mit einem Heizwert von 120 MJ/kg entsteht kein CO₂. Die molare CO₂-Bildung verringert sich im Ausmaß der Beimischung von Wasserstoff in Vol%.

7.6.1 Auswirkungen auf die Verbrennung

Die Beimischung von Wasserstoff zu Erdgas beeinflusst verbrennungsspezifische Charakteristika wie Zündgrenzen, Zündenergie, Zündverzug und Flammengeschwindigkeit, und damit verbrennungsspezifische motorische Parameter wie Zündzeitpunkt, Brenndauer, Emissionen und Wirkungsgrad. Die Auswirkungen von H_2NG mit verschiedenen Zusammensetzungen auf das Betriebsverhalten von Verbrennungskraftmaschinen sind in der Literatur ausführlich beschrieben, die wichtigsten Punkte werden im Folgenden zusammengefasst.

Flammengeschwindigkeit und Brenndauer

Die laminare Flammgeschwindigkeit von Methan in Luft bei 1,013 bar und $\lambda = 1$ beträgt ca. 40 cm/s. Die laminare Flammenausbreitung von Wasserstoff erfolgt bei gleichen Randbedingungen deutlich schneller mit einer Geschwindigkeit von über 230 cm/s.

Die Verbrennung im Motor erfolgt turbulent, wobei die turbulente Flammengeschwindigkeit auf Basis der laminaren Flammengeschwindigkeit modelliert wird. Eine Zumi-schung von Wasserstoff kann die Flammengeschwindigkeit deutlich erhöhen und zu einer kürzeren Verbrennungsdauer führen [355].

Abb. 7.39 zeigt, dass die berechnete laminare Flammgeschwindigkeit für H_2NG -Gemische bei $\lambda = 1$ im Bereich um 7 Vol% Wasserstoff ein Minimum aufweist und dass ab etwa 15 Vol% Wasserstoff eine deutliche Zunahme der Verbrennungsgeschwindigkeit festzustellen ist [154]. In der Abbildung ist auch der abnehmende volumetrische Heizwert über dem Volumen- und Energieanteil von Wasserstoff in H_2NG -Gemischen dargestellt.

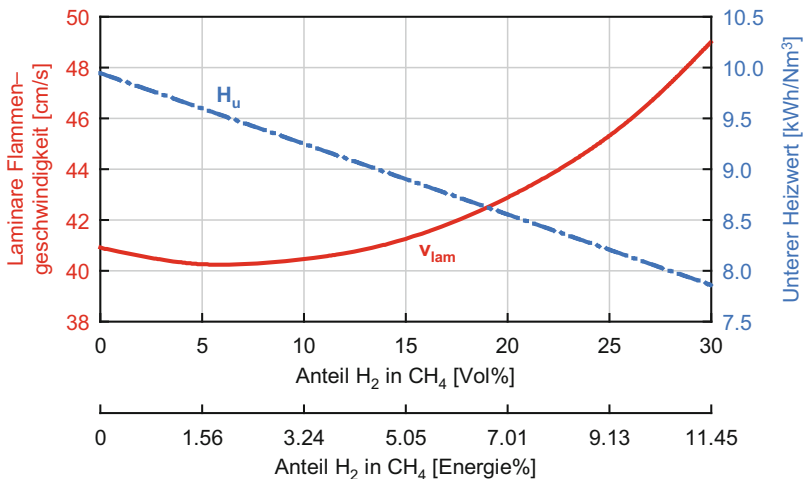


Abb. 7.39 Laminare Flammgeschwindigkeiten und volumetrischer unterer Heizwert H_u von H_2NG -Gemischen [154]

Zwischen $\lambda = 0,8$ und $\lambda = 0,9$ erreicht die Flammengeschwindigkeit ihren Maximalwert, weil die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktionspartner aufeinandertreffen, am größten ist. In diesem Bereich ist somit die Brenndauer am kürzesten. Bei Abmagerung nimmt die Brenndauer mit steigendem Luftverhältnis zu, bei gleichem Luftverhältnis sinkt die Brenndauer mit zunehmendem Wasserstoffanteil. Eine Druckerhöhung bewirkt eine Beschleunigung der Flamme. Zur Simulation der Flammengeschwindigkeit werden verschiedene chemische Rechenmodelle eingesetzt, deren Komplexität von der Anzahl der berücksichtigten Spezies abhängt [354, 355].

Eine hohe Flammengeschwindigkeit ergibt eine rasche Verbrennung und fördert die Stabilität der Verbrennung besonders bei Abmagerung des Gemischs. Eine rasche Verbrennung ist günstig für den Wirkungsgrad, hat jedoch infolge der hohen Drücke und Temperaturen Nachteile in der Geräuschemission, der Stickoxidbildung und in den Wandwärmeverlusten.

Zündgrenzen und Zündenergie

Die untere und obere Zündgrenze von Methan in Luft liegen bei 4,4 und 15 Vol% ($\lambda = 2,0$ und $\lambda = 0,6$), jene von Wasserstoff in Luft bei 4 und 76 Vol% ($\lambda = 10,0$ und $\lambda = 0,13$), die minimale Zündenergie beträgt bei Methan 0,29 mJ, bei Wasserstoff 0,017 mJ, vgl. Tab. 7.1.

Durch die Beimischung von Wasserstoff wird eine Ausweitung der Zündgrenzen von Methan erreicht, wobei für eine merkbare Erweiterung ein erforderlicher Wasserstoffanteil von mindestens 20 bis 30 Vol% angegeben wird [161, 315, 318, 337].

Die Vorteile durch weite Zündgrenzen können nur dann voll genutzt werden, wenn sich die nötige Zündenergie auch bei sehr mageren Gemischen in Grenzen hält. Dies wird durch die gegenüber anderen Gasen über einen weiten Konzentrationsbereich sehr niedrige Zündenergie von Wasserstoff gewährleistet, siehe Abb. 7.40 (logarithmische Ordinate).

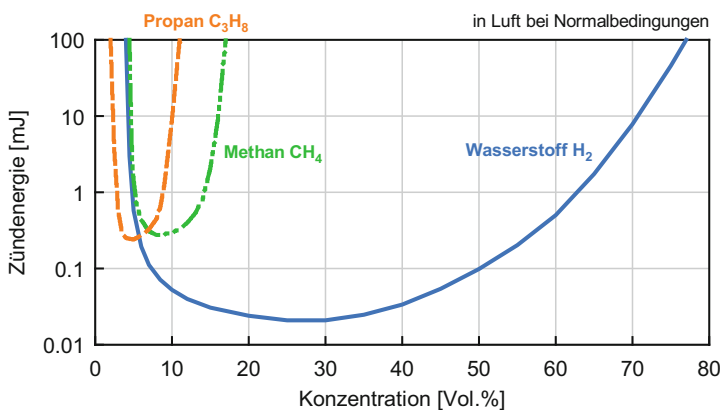


Abb. 7.40 Zündenergie für verschiedene Gase in Luft [291]

Die Erweiterung der Zündgrenzen bringt eine größere Flexibilität in der Lastregelung und in der Abmagerfähigkeit des Motors mit sich. Der Hauptvorteil einer schnellen Verbrennung in Verbindung mit erweiterten Zündgrenzen liegt in der Möglichkeit der Abmagerung der Verbrennung, d. h. in der Erhöhung des Luftverhältnisses. Damit wird einerseits eine deutliche Absenkung des Temperaturniveaus und damit der Stickoxidemissionen erreicht, andererseits kann der Motor qualitätsgeregelt betrieben werden, was den Wirkungsgrad erhöht.

Zündverzögerung und Zündzeitpunkt

Zündverzögerung und Zündzeitpunkt üben einen großen Einfluss auf die Motorleistung, den Wirkungsgrad und die Emissionen aus. Kurzer Zündverzögerung und früher Zündzeitpunkt führen zu früher Verbrennung, was einen guten thermodynamischen Wirkungsgrad, hohe Drücke und Temperaturen, aber auch hohe Wärmeverluste und NO_x -Emissionen bedeutet. Der optimale Schwerpunkt des Energieumsatzes sollte etwa 6 bis 10 °KW nach OT liegen [20, 234, 278]. Durch die Zumischung von Wasserstoff zu Methan wird der Zündverzögerung wesentlich verringert. Als Ergebnis einer Simulation ist in Abb. 7.41 der Zündverzögerung in Abhängigkeit vom Wasserstoffanteil und vom Luftverhältnis bei einer Temperatur von 1000 K und einem Druck von 10 bar dargestellt. Das Diagramm zeigt, dass die Beimischung von Wasserstoff den Zündverzögerung sehr stark reduziert, bei einem Wasserstoffanteil von 5 Vol% kommt es demnach bereits zu einer Reduzierung des Zündverzögerung von über 50 %. Bei mageren Gemischen steigt der Zündverzögerung. Zur Berechnung des Zündverzögerung wurde die Software Chemkin eingesetzt. Durch Eingabe der Mol-Anteile für O_2 , N_2 , H_2 und CH_4 für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen ist es möglich, den Zündverzögerung auch für verschiedene Drücke und Temperaturen zu ermitteln.

Neben dem kürzeren Zündverzögerung beschleunigt eine Beimischung von Wasserstoff wie erwähnt die Verbrennung, der Spitzendruck wird früher erreicht. Der MBT-Zündzeitpunkt (MBT... *Maximum Brake Torque*) ist der Zündzeitpunkt, bei dem unter gegebenen

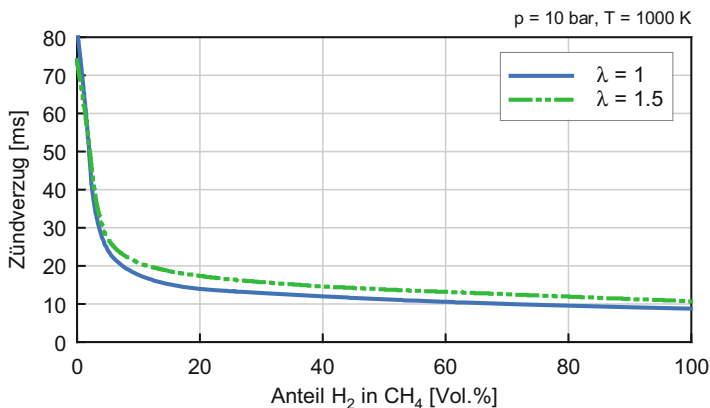


Abb. 7.41 Zündverzögerung über dem Wasserstoffanteil bei $\lambda = 1$ und $\lambda = 1,5$

Randbedingungen (Luftverhältnis, Drehzahl, Drosselklappenstellung, usw.) maximales Drehmoment erreicht wird. Zum Erreichen eines optimalen Wirkungsgrads wird mit zunehmendem Wasserstoffgehalt bei gleichem Luftverhältnis der Zündzeitpunkt nach Spät verschoben. Eine Abmagerung des Wasserstoff-Methan-Gemischs führt zu einer Verlangsamung der Verbrennung, der MBT-Zündzeitpunkt muss wiederum nach Früh verstellt werden [174, 234, 318].

Wirkungsgrad

Ist aufgrund der erweiterten Zündgrenzen mit steigendem Wasserstoffanteil eine Qualitätsregelung möglich, so können durch Entdrosselung im unteren Lastbereich die Ladungswechselverluste reduziert werden [154, 318]. Bei mittleren bis hohen Lasten ist nach [71, 315, 318] bis zu einem Wasserstoffanteil von 20 Vol% eine Zunahme des Wirkungsgrads zu verzeichnen, wohingegen bei höheren Wasserstoffanteilen eine deutliche Absenkung des Wirkungsgrads beobachtet wurde (bei gleichem Verdichtungsverhältnis, MBT-Zündzeitpunkt). Dies wurde auf die immer schneller werdende Verbrennung, die damit einhergehenden höheren Temperaturen und die höheren Wärmeverluste zurückgeführt. Mit steigendem Wasserstoffgehalt verschiebt sich das Wirkungsgradmaximum hin zu niedrigeren Lasten [315].

Unabhängig vom Wasserstoffanteil kann mit höherem Verdichtungsverhältnis ein höherer Wirkungsgrad erreicht werden. Methan hat eine sehr hohe Klopfestigkeit, womit wirkungsgradgünstige, hohe Verdichtungsverhältnisse möglich sind [2]. Mit zunehmendem Wasserstoffanteil wird die Klopfneigung jedoch verstärkt (bei konstantem Zündzeitpunkt). Durch einen späten Zündzeitpunkt kann die Klopfneigung verringert werden, womit aber wiederum Einbußen im Wirkungsgrad zu verzeichnen sind [315].

Verbrennungsanomalien und Leistungspotential

Bei äußerer Gemischbildung wird die maximal erreichbare Last (minimales Luftverhältnis λ_{\min}) bei reinem Wasserstoffbetrieb zusätzlich zum niedrigen Gemischheizwert durch Verbrennungsanomalien wie Frühzündungen und Rückzündungen beschränkt. Rückzündungen sind wie erwähnt unerwünschte Zündungen des frischen Brennstoff-/Luftgemischs bevor die Einlassventile geschlossen sind, Frühzündungen sind unerwünschte Zündungen des frischen Brennstoff-/Luftgemischs nach Schließen der Einlassventile, jedoch vor der eingeleiteten Zündung. Davon zu unterscheiden ist Klopfen, die plötzliche Selbstzündung und detonationsartige Verbrennung des noch nicht von der Flamme erfassten Endgases (noch nicht verbranntes Kraftstoff-/Luftgemisch im Brennraum) nach der Einleitung der Zündung durch den Zündfunken [278].

Als Größenordnung für das minimal erreichbare Luftverhältnis eines für Benzinbetrieb ausgelegten Brennverfahrens ohne Verbrennungsanomalien bei reinem Wasserstoffbetrieb wird in [318] mit $\lambda_{\min} = 1,5$ angegeben. Für H_2NG -Gemische gilt diese Einschränkung erst ab etwa 80 Vol% Wasserstoff. Durch Anpassung der Motorsteuerung können auch niedrigere Luftverhältnisse realisiert werden.

Tab. 7.7 Vergleich der Gemischheizwerte

	Benzin $\lambda = 1$	CH ₄ $\lambda = 1$	H ₂ $\lambda = 1$	H ₂ $\lambda = 1,5$	H ₂ NG $\lambda = 1$	
Äußere GB	100 %	−11,8 %	−17,2 %	−38,8 %	15 Vol% H ₂	−12,1 %
					50 Vol% H ₂	−13,1 %
Innere GB	+1,8 %	−2,6 %	+17,5 %	−21,7 %	15 Vol% H ₂	−1,8 %
					50 Vol% H ₂	+1,4 %

Das Leistungspotential eines Motors ist abhängig von Liefergrad, effektivem Wirkungsgrad und Gemischheizwert [278]. Aufgrund der geringen Dichte von Wasserstoff und der Beschränkungen durch Verbrennungsanomalien ist der Gemischheizwert bei äußerer Gemischbildung (GB) von reinem Wasserstoff bei $\lambda = 1,5$ um etwa 39 % geringer als jener von Benzin bei stöchiometrischem Luftverhältnis. In Tab. 7.7 werden die Gemischheizwerte von verschiedenen H₂NG-Gemischen und reinem Methan mit Benzin bei äußerer Gemischbildung (= 100 %) verglichen. Es ist ersichtlich, dass durch die Mischung von Wasserstoff und Erdgas die Einschränkungen im Leistungspotential von gemischsaugenden Motoren teilweise kompensiert werden können. Durch innere Gemischbildung wird der Leistungsnachteil von Wasserstoff deutlich verringert. Eine andere Möglichkeit zur Kompensation des niedrigen Gemischheizwerts stellt die Aufladung des Motors dar.

Emissionen

Stickoxide NO_x Der vom Motor mit der Luft angesaugte Stickstoff dissoziiert während der Verbrennung bei sehr hohen Temperaturen und wird mit dem vorhandenen Sauerstoff zu NO und NO₂ oxidiert. Durch die schnellere Verbrennung mit zunehmendem Wasserstoffanteil in H₂NG-Gemischen nehmen bei gleichen Luftverhältnissen λ die Verbrennungstemperaturen zu, was zu einer Steigerung der NO_x-Emissionen führt [29, 248]. Ab einem Luftverhältnis von $\lambda > 1,5$ sind die emittierten Stickoxide unabhängig von der Wasserstoffkonzentration gering, weil hier aufgrund des mageren Gemischs die Verbrennungstemperaturen auch bei hohen Wasserstoffanteilen unter der NO_x-Bildungsschwelle liegen [161, 318].

Eine Absenkung der Verbrennungstemperatur und somit der NO_x-Rohemissionen kann auch durch eine Erhöhung des Inertgasanteils der Ladung durch Abgasrückführung erreicht werden. Zusammenfassend gilt, dass die NO_x-Emissionen mit zunehmendem Wasserstoffgehalt ohne Gegenmaßnahmen steigen, durch geeignete innermotorische Maßnahmen wie Abmagerung, Abgasrückführung und Spätstellen der Zündung jedoch vergleichsweise niedrigere NO_x-Emissionen realisiert werden können [2, 49].

Kohlenwasserstoffe HC und Kohlenmonoxid CO Im Vergleich zum reinen Erdgasbetrieb verringert die Beimischung von Wasserstoff die Emissionen von HC und CO. Dies ist auf die Verringerung des Angebots an C-Atomen mit steigendem Wasserstoffgehalt und

die verbesserten Durchbrennbedingungen zurückzuführen [57, 117]. Um $\lambda = 1,1$ ist bei MBT-Zündzeitpunkten ein Minimum der HC-Emissionen auszumachen. Bei diesem Luft-verhältnis ist aber gleichzeitig ein hohes NO_x -Emissionsniveau gegeben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei $\lambda = 1,1$ genügend Sauerstoff für die Oxidation vorhanden ist und gleichzeitig durch eine hohe Verbrennungstemperatur die NO_x -Entstehung begünstigt wird. Bei mageren Gemischen wird aufgrund der niedrigen Verbrennungstemperaturen zwar weniger NO_x gebildet, jedoch entstehen aufgrund der schlechteren Verbrennung höhere HC-Emissionen [318, 337].

7.6.2 Betriebsstrategien

In der Literatur wird angegeben [117], dass ein für Erdgas angepasster Motor mit H_2NG -Gemischen bis zu etwa 15 Vol% Wasserstoff ohne Modifikationen sicher betrieben werden kann. Sollen höhere Wasserstoffkonzentrationen verwendet werden, so sind entsprechende Maßnahmen zu treffen und die Motorsteuerung ist anzupassen, um eventuelle Leistungsnachteile zu kompensieren und vorhandene Potentiale bezüglich Wirkungsgrad und Emissionen nutzen zu können.

Der grundsätzliche Aufbau der Kraftstoffanlage von Gasfahrzeugen mit Tanksystem, Kraftstoffleitungen und Einblaseventilen ist unabhängig vom verwendeten Gas. Der wesentliche Unterschied liegt in den verwendeten Materialien für die kraftstoffführenden Komponenten. Bei H_2NG -Gemischen mit bis zu 30 Vol% Wasserstoff können nach [2] Erdgaskomponenten unverändert eingesetzt werden. Für höhere Wasserstoffkonzentrationen müssen sämtliche kraftstoffberührende Komponenten für die spezifischen Eigenheiten von Wasserstoff ausgelegt sein, wie Wasserstoffversprödung, geringe Schmierfähigkeit und hohes Diffusionsvermögen. Als Werkstoffe sind etwa austenitische Edelmehle geeignet.

Für den Betrieb von H_2NG Fahrzeugen gibt es prinzipiell mehrere mögliche Strategien:

- **Optimaler Wasserstoffgehalt:**

Wasserstoff und Methan sind im Fahrzeug in zwei getrennten Speichern vorhanden und werden je nach Anforderung an Bord gemischt. Je nach Wunsch kann für minimale Emissionen, maximalen Wirkungsgrad oder maximale Leistung das optimale H_2NG -Gemisch gewählt werden. Aufgrund des hohen Aufwands an Komponenten und Regelung ist diese Variante eher theoretischer Natur.

- **Konstanter Wasserstoffgehalt:**

Motor und Fahrzeug sind für ein bestimmtes, gleich bleibendes H_2NG -Gemisch optimiert, etwa mit 15 Vol% Wasserstoff. Diese Variante ist in den meisten derzeitigen Anwendungen realisiert, an den Tankstellen muss die Versorgung mit dem betreffenden Mischungsverhältnis sichergestellt werden.

- **Variabler Wasserstoffgehalt:**

Wasserstoff und Methan werden in beliebiger Mischung in denselben Drucktank gefüllt. Nach jeder Betankung detektiert ein Sensor das Mischungsverhältnis und teilt

dieses der Motorsteuerelektronik mit. Diese aktiviert einen entsprechenden optimalen Parametersatz für die Motorsteuerung. Das Fahrzeug kann mit unterschiedlichsten H_2NG -Gemischen von 0 bis 100 % Wasserstoff betrieben werden, je nach Verfügbarkeit kann reiner Wasserstoff, reines Methan oder jedes Gemisch getankt werden. Dieses Konzept erlaubt die Nutzung sowohl der im Ausbau befindlichen Infrastruktur für Erdgas als auch der im Aufbau befindlichen Infrastruktur für Wasserstoff und es ermöglicht eine graduelle Gewöhnung an den Kraftstoff Wasserstoff. Der Aufbau eines derartigen Prototypenfahrzeugs wird im nächsten Abschnitt beschrieben.

- **Dual Fuel:**

Meist ist in den gasbetriebenen Fahrzeugen auch eine konventionelle ottomotorische Kraftstoffversorgung vorhanden. Damit besteht die Möglichkeit eines Dual Fuel Mode, in dem die konventionelle Verbrennung mit einer Gaszufuhr kombiniert wird. Diese Kombination erlaubt eine Verbesserung des Wirkungsgrads sowie des Emissionsverhaltens durch Magerbetrieb [22, 233].

7.6.3 Aufbau eines Prototypenfahrzeugs

Zur Darstellung und Quantifizierung der Vorteile des Betriebs eines Fahrzeugs mit Wasserstoff und Wasserstoff-Erdgas/Biomethan-Gemischen wurde ein Prototypenfahrzeug aufgebaut. Als Basisfahrzeug wurde ein Mercedes Benz E 200 NGT ausgewählt, siehe Abb. 7.42. Dieses Fahrzeug kann original sowohl mit Benzin wie auch mit Erdgas betrieben werden. Das Versuchsfahrzeug wurde von bivalentem Benzin-Erdgas-Betrieb für den multivalenten Betrieb mit Benzin, Erdgas, Wasserstoff und beliebigen Gemischen aus Wasserstoff und Erdgas bzw. Biomethan im selben Tanksystem adaptiert. Das Fahrzeug



Abb. 7.42 Versuchsträger

wurde weltweit einzigartig als multivalenter Flex-Fuel Prototyp per Einzelgenehmigung zum Straßenverkehr zugelassen [84, 85, 215]. Leider hat kein Hersteller das Konzept für eine Serienfertigung aufgegriffen.

Für den Aufbau waren Änderungen am Motor erforderlich, wie andere Injektoren, ein Saugrohr aus Aluminium und insbesondere die Adaptierung der elektronischen Motorsteuerung. Die wichtigsten Änderungen am Fahrzeug betreffen den Tausch der originalen Druckgaszylinder gegen Drucktanks für 350 bar Wasserstoff, Erdgas oder Gemische unter Einhaltung der Auflagen für eine Straßenzulassung wie eine gasdichte Kapselung der Tanks. Mit einem neuartigen elektronischen Gas-Sicherheitssystem können online Tankstand, Verbrauch und Dichtheit des Gassystems überwacht werden.

Motoradaption

Der Motor des Basisfahrzeugs ist ein 4-Zylinder Reihenmotor mit 1796 cm³ Hubraum, Kompressoraufladung und Ladeluftkühlung. Die Gemischbildung für Benzin sowie Erdgas erfolgt durch je vier Injektoren im Saugrohr. Die wichtigsten konstruktiven Änderungen am Motor umfassten den Einbau von für Wasserstoffbetrieb geeigneten Injektoren sowie den Austausch des serienmäßigen Kunststoffsaugrohrs gegen eine Aluminiumkonstruktion [227]. Für die Adaption der Motorsteuerung für Wasserstoffbetrieb ist eine umfassende Änderung der Bedatung der beiden Steuergeräte erforderlich. Der Motor musste daher aus dem Basisfahrzeug ausgebaut und auf einem stationären Motorprüfstand adaptiert werden. Die beim Mercedes E 200 NGT original eingesetzte Bifuel-Motorsteuerung dient zur Kontrolle aller Benzin- und Erdgasfunktionen und ist vollständig in die Fahrzeug- und Motorelektronik integriert. Neben dem beim Benzinfahrzeug verwendeten Motorsteuergerät (ECU ME) kommt bei der bivalenten Variante ein zusätzliches Add-on-Steuergerät zum Einsatz (CNG-Box). Das Umschalten zwischen Benzin und gasförmigem Kraftstoff erfolgt durch den Fahrer über Tasten am Lenkrad. Der Motor wechselt den Kraftstoff zylinderselektiv, d. h. es wird jeder Zylinder einzeln entsprechend der Zündfolge umgeschaltet. Dadurch kann ein sanfter Betriebswechsel erzielt werden.

Die Stabilität im Wasserstoffbetrieb wird vor allem durch die Neigung zu Frühzündungen oder Rückzündungen in das Saugrohr begrenzt. Die Rückzündungsneigung steigt mit sinkendem Luftverhältnis. Wasserstoff besitzt weite Zündgrenzen. Ein Magerbetrieb ist daher erstrebenswert, weil dadurch die Rückzündungsneigung begrenzt und der Wirkungsgrad erhöht wird. Um beim Umschalten zwischen Benzin- und Wasserstoffbetrieb Momentensprünge zu vermeiden, wurde die Kalibrierung so durchgeführt, dass das Drehmoment an der Kupplung für gleiche Gaspedalstellung im Benzin- und im Wasserstoffbetrieb gleich ist. Mit Hilfe der Zylinderdruckindizierung wurde der Zündzeitpunkt für den Wasserstoffbetrieb so definiert, dass bei ausreichendem Abstand von der Klopfgrenze ein höchstmöglicher Wirkungsgrad erreicht wird.

Durch entsprechende Abstimmung der Motorsteuergeräte konnte ein stabiler, qualitätsgegener Wasserstoffbetrieb im gesamten Kennfeldbereich dargestellt werden, ohne den Benzinbetriebsmodus zu beeinträchtigen. Während im Benzinbetrieb eine maximale Leistung von rund 120 kW bei 6000 min⁻¹ erzielt wird, erreicht der Motor im Wasserstoff-

betrieb eine maximale Leistung von $\approx 70 \text{ kW}$ bei 5000 min^{-1} . Dieser Leistungsnachteil ist durch den geringeren Gemischheizwert und durch eine Abmagerung des Wasserstoff-Luft-Gemischs zu erklären, die für die gesicherte Vermeidung von Früh- oder Rückzündungen notwendig ist. An der Volllast, und hier besonders bei hohen Drehzahlen, sind die Bedingungen für Verbrennungsanomalien am günstigsten, weil heiße Bauteile und/oder heißes Restgas im Brennraum das Gemisch frühzeitig entzünden können.

Abb. 7.43 zeigt das Kennfeld für das Luftverhältnis bei Wasserstoffbetrieb. Die minimalen Luftverhältnisse an der Volllast werden durch Verbrennungsanomalien begrenzt, die maximalen Luftverhältnisse werden durch die Motorsteuerung beschränkt. Hier konnte das Gemisch nicht über ein Luftverhältnis von $\lambda = 2,5$ abgemagert werden.

Durch den qualitätsgeregelten Betrieb ergeben sich in der Teillast Vorteile für den Wirkungsgrad im Wasserstoffbetrieb. Das höhere Luftverhältnis führt zu einem thermodynamisch höheren Wirkungsgrad. Die geringe Verbrennungsdauer ist für den Verbrennungswirkungsgrad von Vorteil, mit der Kraftstoffumsetzung in der Nähe des oberen Totpunktes erhöhen sich jedoch die Wandwärmeverluste. Insgesamt ergibt sich somit im Wasserstoffbetrieb ein bis zu 3 % höherer Wirkungsgrad als bei Benzinbetrieb in der Teillast. Da beim hier verwendeten Motor die Aufladung mechanisch erfolgt, muss mit zunehmender Last erhöhte Antriebsleistung für den Kompressor bereitgestellt werden. Dies reduziert den Wirkungsgrad bei Mitteldrücken über $\approx 6 \text{ bar}$ und ergibt bei höherer Last einen Wirkungsgradnachteil des Wasserstoffs gegenüber Benzin.

Die Einschränkungen im Betrieb einer Verbrennungskraftmaschine mit Wasserstoff bei äußerer Gemischbildung hinsichtlich Volllastfähigkeit führen zur Überlegung, durch Beimengung von Erdgas zum Wasserstoff die Rückzündungsneigung zu reduzieren und

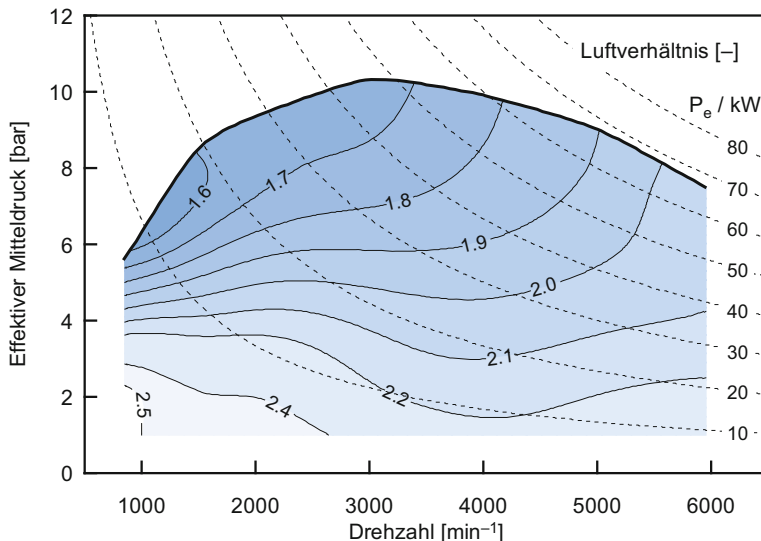


Abb. 7.43 Motorkennfeld, Luftverhältnis λ [227]

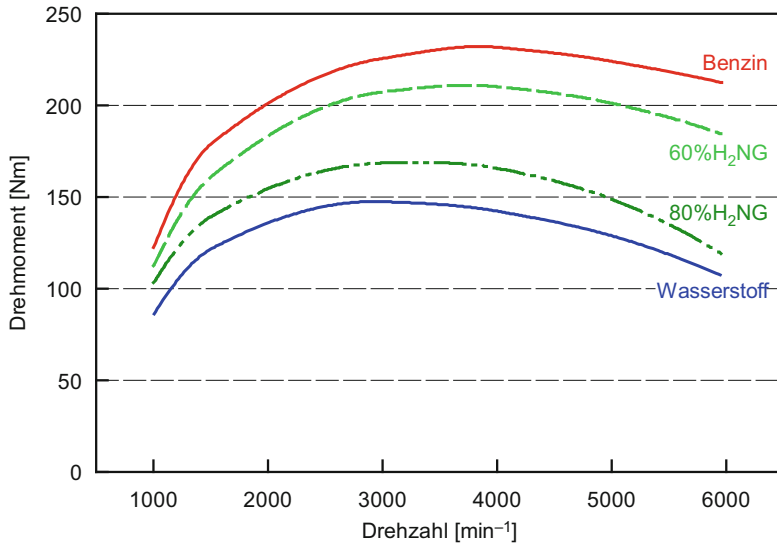


Abb. 7.44 Potentialabschätzung Vollast H₂NG-Gemische [85]

dadurch niedrigere Luftverhältnisse zu realisieren. Mit Hilfe von reaktionskinetischen Berechnungen und durch Vergleichen des unterschiedlichen Zündenergiebedarfes von Gasgemischen wurde das Volllastpotential von H₂NG abgeschätzt, siehe Abb. 7.44. Dabei zeigt sich, dass etwa mit einer Zumischung von 60 Vol% Wasserstoff zu Methan (entspricht ≈ 20 Massen% Wasserstoff) ein stöchiometrischer Betrieb an der Volllast möglich sein sollte. Entsprechend der Zündgrenzen dieses Gemischs könnte damit im Teillastbereich ein Magerbetrieb bis zu einem Lambda von $\approx 2,5$ realisiert werden. Somit würden die Wirkungsgradvorteile in diesem Kennfeldbereich erhalten bleiben. Bei Volllast muss trotz des stöchiometrischen Betriebes aufgrund des geringeren Gemischheizwertes mit einem Leistungs Nachteil von $\approx 10\%$ gegenüber Benzin gerechnet werden.

Fahrzeugadaption

Die serienmäßig verbaute Erdgasversorgungsanlage des Fahrzeugs wurde einerseits wegen Materialinkompatibilitäten und andererseits wegen des geringen Arbeitsdrucks (200 bar) teilweise ausgetauscht. So wurden die Einblasedüsen ersetzt und neue Drucktanks für 350 bar Wasserstoff eingebaut, die auch für Erdgas und Gemische geeignet sind. Das Tanksystem wurde im Kofferraum in einer gasdichten Kapselung untergebracht. Ein elektronisches Gas-Sicherheitssystem (ELGASS) zur laufenden Überwachung von Funktion und Dichtheit des Gassystems wurde eigens entwickelt.

Erdgas und Wasserstoff weisen ähnliche Energiedurchsätze infolge ähnlicher Wobbeindizes auf. Daher können für beide Gase grundsätzlich gleiche **Injektoren** ohne wesentliche Änderung des Öffnungsquerschnittes oder der Öffnungsdauer verwendet werden. Um Diffusion und Versprödung durch Wasserstoff zu vermeiden, sind geeignete Werk-

stoffe wie austenitische Edelstähle einzusetzen. Aufgrund der geringen Schmierfähigkeit von Wasserstoff besteht die Gefahr des Verreibens der Injektornadel im Nadelsitz [148, 198]. Auf einem Prüfstand des HyCentA wurden verschiedene Injektortypen auf äußere und innere Leckage sowie auf Dauerlauffähigkeit untersucht. Innere Leckage tritt auf, wenn trotz geschlossenem Injektor ein Durchfluss feststellbar ist. Äußere Leckage wird durch Undichtigkeiten von Bauteilen verursacht, die das Gas von der äußeren Umgebung abgrenzen. Die Änderung des Durchflussverhaltens mit zunehmender Schädigung des Injektors kann sich durch Steckenbleiben der Ventilnadel im geschlossenen Zustand äußern, womit kein Gas mehr in das Saugrohr eingeblasen wird. Die Injektornadel kann jedoch auch im geöffneten Zustand stecken bleiben, womit Gas ununterbrochen in das Saugrohr einströmen und dort zu unkontrollierten Fehlzündungen führen könnte.

Konstruktion und Einbau des **Gasversorgungssystems** erfolgte in Übereinstimmung mit den verschiedenen Richtlinien für Erdgas und Wasserstoff, wie der ÖVGW G95, dem VdTÜV Merkblatt 757, den UN/ECE-Richtlinien Nr. 110 und Nr. 115, der Einzelverordnung (EG) Nr. 79/2009 und den UNECE Entwürfen für wasserstoffbetriebene Fahrzeuge [100, 271, 346, 347, 353]. Über automatische Tankventile, Druckregler und Sicherheitsabsperrentile werden die im Saugrohr angebrachten Gaseinblaseinjektoren versorgt. Um bei Fehlern von Komponenten unzulässig hohe Drücke zu verhindern, befindet sich nach jeder Druckreglerstufe ein Sicherheitsventil. Die serienmäßig im Kofferraum verbauten Gaszylinder vom Typ 1 für die Speicherung von 18 kg Erdgas bei 200 bar mit den zugehörigen Tankventilen, Leitungen und Tanknippel wurden durch wasserstoffkompatible Komponenten ersetzt. Es wurden zwei Druckgastanks vom Typ 3 (metallischer Liner vollumwickelt mit Karbon) mit einem Gesamtfassungsvermögen von 68 l verbaut. Damit können bei 350 bar etwa 1,7 kg Wasserstoff (entsprechend 56,6 kWh) gespeichert werden. An den Tanks befinden sich neben Filter, Druck- und Temperatursensor ein automatisches Abschaltventil, ein manuelles Abschaltventil sowie thermische und mechanische Sicherheitseinrichtungen. Um unkontrolliert hohe Druckanstiege infolge erhöhter thermischer Belastung der Druckgastanks z. B. im Brandfall zu vermeiden, ist an jedem Tankventil eine Schmelzsicherung angebracht. Bei Erreichung einer bestimmten Temperatur gibt die Schmelzsicherung unabhängig von anderen Absperr- oder Sicherheitseinrichtungen zum Druckabbau irreversibel eine Ausströmöffnung frei. Im Falle eines Leitungsbruches wird durch den Einsatz eines Durchflussmengenbegrenzers direkt am Tankventil der Gasstrom aus dem Druckgaszylinder reduziert.

Die Kraftstoffanlage muss fest mit dem Fahrzeug verbunden sein und bei ordnungsgemäßem Betrieb den erwarteten Beanspruchungen sicher widerstehen und dicht bleiben. Die Funktionsfähigkeit muss in einem Temperaturbereich von -20 bis $+70$ °C gewährleistet sein. Weiters müssen die verwendeten Bauteile eine Zulassung der Bauart nach besitzen oder bei einer Prüfstelle für gastechnische Ausrüstung von Kraftfahrzeugen einer Einzelprüfung unterzogen werden. Sämtliche Befestigungen der Kraftstoffanlage Teile dürfen keine scharfen Kanten aufweisen und es müssen korrosionsvermeidende Zwischenlagen verwendet werden. Das Innere des Fahrzeuges muss dort gasdicht abgekapselt und ausreichend be- und entlüftet werden, wo Verbindungsstellen von gasführenden Teilen den

Innenraum durchlaufen. Bei bivalenten Fahrzeugen darf immer nur eine Kraftstoffanlage in Betrieb sein.

Die Gastanks sind im Fahrzeug mit mindestens zwei Halterungen pro Tank kraftschlüssig so einzubauen, dass sie vor mechanischen oder sonstigen Beschädigungen geschützt sind und nur den zulässigen Stoßbelastungen ausgesetzt sind. Die Befestigungen müssen, je nach Fahrzeugklasse, Beschleunigungen zwischen 6,6 und 20 g in Fahrtrichtung und zwischen 5 und 8 g horizontal seitwärts zur Fahrtrichtung aufnehmen können. Es müssen Vorrichtungen getroffen werden, mit denen Verschiebungen oder Verdrehungen der Gastanks optisch erkennbar sind. Elastische Materialien müssen zwischen Gastanks und Halterungen angebracht sein. Durch den Durchflussmengenbegrenzer muss bei Rohrbruch der ausströmende Gasstrom auf das 0,1-fache des maximal möglichen Gasstromes reduziert werden. Die Hauptabsperreinrichtung muss automatisch betätigt werden und stromlos geschlossen sein. Die Verbindungsleitungen können als Rohre oder Hochdruckschläuche ausgeführt sein. Hochdruckführende Rohre aus Stahl müssen nahtlos sein und der Druckbehälterverordnung entsprechen. Die Rohrleitungen müssen schwingungsfrei befestigt sein, so dass keine Reibstellen durch Eigenschwingungen entstehen.

Entsprechend den Regelungen für wasserstoffbetriebene Fahrzeuge sind Wasserstoff führende Bauteile so zu sichern, dass austretender Wasserstoff nicht zur Bildung explosionsfähiger Atmosphären in geschlossenen Räumen führen kann. Der Fahrgastraum ist gegenüber dem Wasserstoffsystem abzuschotten. Wird ein Fahrzeug von vorn herein für Gasbetrieb konzipiert, ist es am günstigsten, die gasführenden Bauteile nach außen offen im Unterboden anzubringen. Befinden sich gasführende Teile wie die Tanks und Leitungen etwa im Kofferraum, ist dieser mit Wasserstoffdetektoren zu überwachen und mit einer Zwangsbelüftung zu versehen oder die gasführenden Bauteile sind mit einer überwachten **gasdichten Hülle** zu kapseln, die nach außen entlüftet ist.

Mit einem eigens entwickelten **elektronischen Gas-Sicherheitssystem** ELGASS [207] kann der Status von Gasversorgungssystemen in Fahrzeugen aber auch in anderen Anwendungen wie in Gasherden oder Gasheizungen dargestellt und überwacht werden. ELGASS besteht aus Sensorik (Druck, Temperatur, Wasserstoffkonzentration usw.), Aktorik (z. B. Magnetventile), dem ELGASS Steuergerät und einer interaktiven Anzeigeeinheit, siehe Abb. 7.45. Je nach Bedarf können weitere Eingänge und Ausgänge (externe Geräte z. B. Zwangsbelüftung) integriert werden.

ELGASS im Versuchsfahrzeug

Folgende Funktionen für die Darstellung und Überwachung des Gasversorgungssystems des beschriebenen Versuchsfahrzeugs wurden mit ELGASS umgesetzt:

- Messdatenerfassung und -verarbeitung in Echtzeit
- Exakte Füllstandsberechnung für die Gastanks
- Leckageüberwachung auf mehrere Arten
- Umschaltung zwischen Gas-/Benzinbetrieb
- ggf. Einleitung von Notmaßnahmen

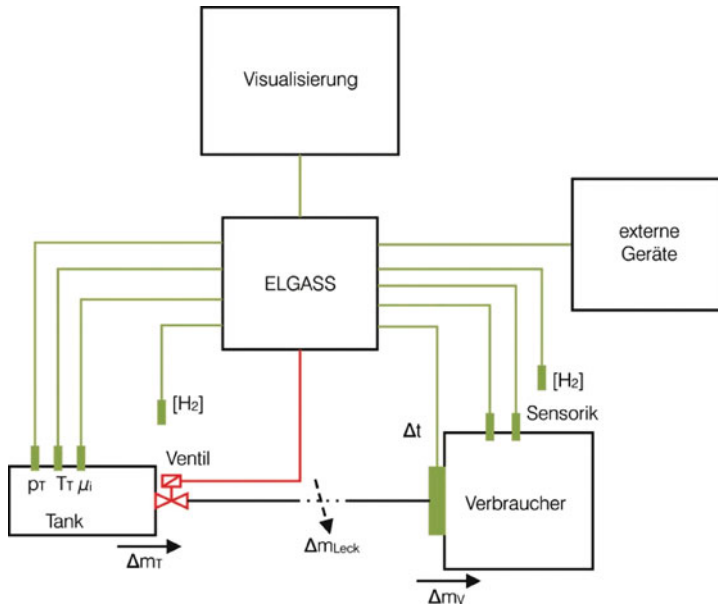


Abb. 7.45 Schema des elektronischen Gas-Sicherheitssystems ELGASS

- Visualisierung des Systemstatus
- Interaktives elektronisches Fahrtenbuch.

ELGASS erhält Signale von Druck- und Temperatursensoren, von fünf Wasserstoffdetektoren und kommuniziert über CAN-Bus mit den Steuergeräten des Fahrzeuges.

Die aktuelle Gasmasse m_T im Tank wird aus der Messung von Druck p_T und Temperatur T_T nach der Zustandsgleichung unter Berücksichtigung des Realgasfaktors $Z(p_T, T_T)$ im Steuergerät berechnet und für eine exakte Füllstandsanzeige genutzt. Der Realgasfaktor ist in Abhängigkeit von Druck und Temperatur der Literatur zu entnehmen [258] und tabellarisch im Steuergerät abgelegt.

Zur Visualisierung des Systemstatus und der erfassten Daten sowie zum Abrufen des elektronischen Fahrtenbuchs ist am Armaturenbrett des Fahrzeuges ein 8" TFT-Touchscreen installiert, siehe Abb. 7.46a. Die wichtigsten Informationen des Gasversorgungssystems wie Zustand der Wasserstoffdetektoren (grün/rot), Systemstatus, Betriebsmodus, Druckgasbehälterfüllstand und aktueller Verbrauch von Wasserstoff sind auf der Oberfläche des Hauptmenüs von ELGASS ersichtlich, siehe Abb. 7.46b. Von der Hauptseite sind über entsprechende Buttons in Untermenüs weitere Daten des Gassystems und des Fahrzeuges abrufbar. Der Verlauf der aktuellen Mess- und Rechendaten wie Druck- und Temperatur in den Druckgastanks, Gasentnahme und Gasverbrauch kann in einem elektronischen Fahrtenbuch über einer Zeitachse dargestellt werden. Für eine komfortable Visualisierung und Interaktion werden alle Daten vom ELGASS Steuergerät an einen Car PC übergeben, der mit dem Touchscreen verbunden ist.

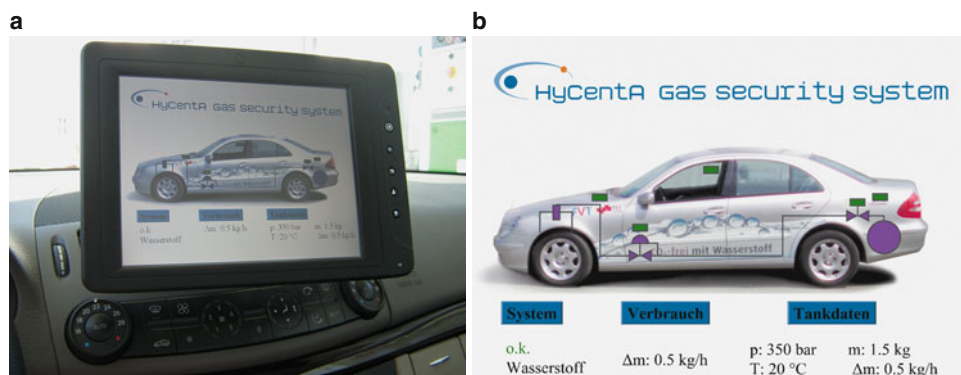


Abb. 7.46 ELGASS Touchscreen (a) und Hauptmenü (b)

Zulassung

Die gasführenden Komponenten, deren Einbau und das Gesamtsystem entsprechen wie erwähnt den Regelungen der EU über Gasversorgungssysteme in Kraftfahrzeugen. Die vorgeschriebenen Druckprüfungen wurden am HyCentA durchgeführt und dokumentiert. Basierend auf einem Gutachten des TÜV Österreich erfolgte durch die Landesbehörde eine uneingeschränkte Einzelgenehmigung des Fahrzeugs für den allgemeinen Straßenbetrieb. Es ist das einzige in Österreich zum Straßenbetrieb zugelassene Fahrzeug mit Wasserstoffantrieb, seine Pressepräsentation erfolgte am 04.11.2009, siehe Abb. 7.47. Am HyCentA wird Wasserstoff CO_2 -frei aus Strom aus Wasserkraft über einen Elektrolyseur erzeugt, vgl. Abschnitt Erzeugung, so dass das Versuchsfahrzeug CO_2 -freie Mobilität mit Wasserstoff umsetzt.

Reparaturen und Wartungen der Kraftstoffanlage dürfen nur durch Fachbetriebe durchgeführt werden. Zu den Vorgaben an solche Fachbetriebe zählen:

- Belüftete Räume mit Explosionsklappen
- Warnsensoren für Gaskonzentrationen von 20 % UEG
- Zwangslüftung bei Ansprechen der Warnsensoren
- Antistatische Bodenbeläge und Arbeitsschuhe
- Für den Umgang mit dem betreffenden Gas ausgebildetes Personal.

Im Motorraum und im Bereich des Füllanschlusses sind Hinweise bezüglich des verwendeten Gases und dessen maximalen Speicherdruckes anzubringen. Die gesamte Kraftstoffanlage muss einmal pro Jahr einer Dichtheitsprüfung unterzogen werden. Aufzeichnungen bezüglich wiederkehrender Überprüfungen der Kraftstoffanlage haben in einem Betriebsbuch zu erfolgen.

Das Versuchsfahrzeug wurde aufgrund begrenzter Ressourcen zunächst für die Umschaltung zwischen Benzin- und reinem Wasserstoffbetrieb bedatet. Um die festgestellten Potentiale für Wasserstoff/Erdgasgemische voll ausschöpfen zu können, soll das Fahrzeug



Abb. 7.47 HYCAR 1 am HyCentA

in einem nächsten Schritt für beliebige Mischungszusammensetzungen von Wasserstoff und Erdgas im selben Tank ausgelegt werden. Dazu ist zusätzlich zur bereits erfolgten Adaption von Motor und Fahrzeug ein Sensor für die Erfassung des Mischungsverhältnisses im Tank einzubauen. Je nach Zusammensetzung aktiviert dieser Sensor die entsprechende Bedatung der Motorsteuerung.

Das Konzept eines multivalenten Fahrzeugs mit Verbrennungsmotor wird wie erwähnt als vielversprechendes Brückenkonzept für die Einführung von Wasserstoff als Kraftstoff angesehen, das unter Nutzung der vorhandenen Erdgasinfrastruktur und zu vertretbaren Kosten kurzfristig auch in größeren Stückzahlen umsetzbar ist.

Die bisher besprochenen Anwendungen von Wasserstoff in der Energie- und Verkehrstechnik befinden sich überwiegend im Entwicklungsstadium und machen aktuell nur wenige Prozent der globalen Nutzung aus. Etwa die Hälfte des derzeit industriell genutzten Wasserstoffs wird im Haber-Bosch-Verfahren zur Herstellung von Ammoniak verwendet, der als Ausgangsstoff für die Erzeugung von Stickstoffdünger dient. Ein weiteres Viertel des Wasserstoffs wird in Raffinerieprozessen zur Verarbeitung von Erdöl eingesetzt, insbesondere zum Hydrofining und zum Hydrocracking. Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Synthesegas) bilden auch die Ausgangsstoffe für die Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Gas, Biomasse oder Kohle nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren sowie für die Erzeugung von Methanol. Weiters findet Wasserstoff Anwendung in der Halbleiterindustrie, der analytischen Chemie, der Lebensmittelchemie, der Wasseraufbereitung und in der Metall-

Tab. 8.1 Weitere Anwendungen von Wasserstoff

Chemie und Raffinerie	Haber-Bosch-Verfahren (Ammoniakherstellung) Hydrofining Hydrocracking Fischer-Tropsch-Verfahren Methanolherstellung Halbleiterindustrie Analytische Chemie Lebensmittelchemie Wasseraufbereitung Kältetechnik
Metallurgie	Reduktion und Behandlung von Metallen Schweißen und Schneiden
Raum- und Luftfahrt	Raketenantrieb Turbinentreibstoff
Stoffwechsel	Synthese von Adenosintriphosphat (ATP)

urgie. Schließlich spielt Wasserstoff eine wichtige Rolle in Stoffwechselprozessen. Einen Überblick über diese weiteren Anwendungsgebiete von Wasserstoff gibt Tab. 8.1.

8.1 Haber-Bosch-Verfahren

Um Ammoniak, die wichtigste Substanz bei der Düngemittelproduktion, in großen Mengen herstellen zu können, wird das Haber-Bosch-Verfahren genutzt. Das Haber-Bosch-Verfahren wurde zwischen 1905 und 1913 von dem deutschen Chemiker Fritz Haber (1868–1934) und dem Ingenieur Carl Bosch (1874–1940) entwickelt.

Bei dem Verfahren wird Ammoniak mittels Synthese aus den Grundelementen Stickstoff und Wasserstoff nach folgender Reaktionsgleichung hergestellt:



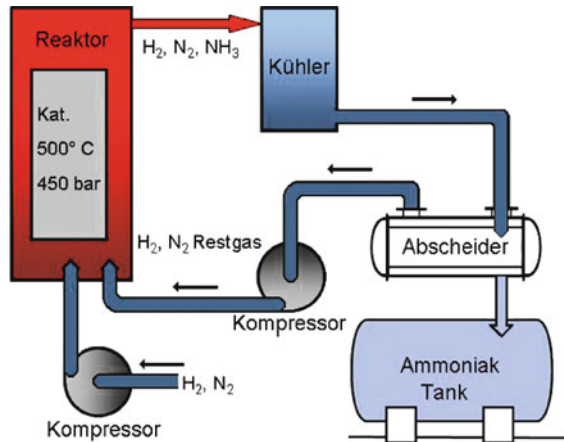
Haber und Bosch fanden durch langjährige Versuche heraus, dass für die Gleichgewichtsreaktion unter folgenden Bedingungen die größte Ammoniakausbeute erzielt werden kann:

1. bei einer Temperatur von 500 °C
2. unter hohem Druck von 450 bar
3. bei folgendem Mengenverhältnis der Ausgangsprodukte:
Stickstoff : Wasserstoff = 3 : 1 (Stickstoff im Überschuss)
4. beim Vorliegen eines Katalysators, der die Reaktion beschleunigt.

Bei sehr hohem Druck verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts und die Ausbeute erhöht sich. Hohe Temperaturen verringern nach dem Prinzip von Le Chatelier jedoch wieder die Ausbeute. Daher wählt man einen Mittelweg und setzt Katalysatoren ein, die die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen. Das Schema einer Haber-Bosch-Anlage zeigt Abb. 8.1.

In einem Kompressor wird das Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff auf 450 bar komprimiert. In einem Gasreiniger wird das Gasgemisch von unerwünschten Verunreinigungen wie Schwefelverbindungen oder Kohlenmonoxid gereinigt. Im Kontaktofen läuft die eigentliche Reaktion nach der oben beschriebenen Reaktionsgleichung ab. In einem zylinderförmigen, druckfesten Reaktionsrohr wird das Gasgemisch bei 450 bar auf 500 °C erhitzt. Dabei strömt das Gasgemisch an einer mit dem Katalysator beschichteten Fläche vorbei und reagiert zu Ammoniakgas. Der Katalysator besteht aus einem Gemisch von Eisenoxid und Aluminiumoxid. Außen ist das Reaktionsrohr mit druckbeständigem Stahl verstärkt. Innen darf kein Stahl verwendet werden, weil der Wasserstoff mit dem im Stahl enthaltenen Kohlenstoff reagieren würde. Deshalb besteht das Innenrohr aus kohlenstoffarmem, reinem Eisen. Im Kühler wird das noch heiße Ammoniakgas abgekühlt. Im Abscheider wird das Ammoniakgas von nicht umgesetzten Ausgangsprodukten (Wasserstoff

Abb. 8.1 Ammoniaksynthese in einer Haber-Bosch-Anlage



und Stickstoff) getrennt. Im Kontaktofen setzen sich trotz optimaler Reaktionsbedingungen nur etwa 15 % der Ausgangsstoffe in Ammoniak um. Die nicht umgesetzten Restgase werden wieder in den Prozess eingeführt.

Das benötigte Synthesegas kann aus Erdgas reformiert werden. Eine moderne Haber-Bosch-Anlage verbraucht pro Tag ca. 72.000 Nm³ Erdgas und produziert 1350 Tonnen Ammoniakgas, vgl. Abb. 8.2.



Abb. 8.2 Ammoniakanlage. (Quelle: Aral [8])

8.2 Hydrofining

Die Entschwefelung von Mitteldestillaten mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators wird als Hydrofining, Hydrotreating oder Hydroentschwefelung bezeichnet. Der Einsatz von Hydrofining ist in der Mineralölindustrie erst wirtschaftlich möglich geworden, seit Wasserstoff durch das Reformieren von Methan in ausreichender Menge zur Verfügung steht.

Die Mitteldestillate werden im Hydrofiner mit Wasserstoff vermischt und erhitzt. Das heiße Gemisch wird in einen Reaktor mit einem Katalysator (z. B. Platin) geleitet. Bei Temperaturen um 350 °C und bei Drücken bis 50 bar verbindet sich der Schwefel aus dem Mitteldestillat mit dem Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff (H_2S). In einem Trennturm werden dann gereinigtes Produkt, Schwefelwasserstoff und übrig gebliebener Wasserstoff voneinander getrennt. Der Wasserstoff kann erneut zum Entschwefeln verwendet werden, der Schwefelwasserstoff wird in einem speziellen Verbrennungsreaktor mit Sauerstoff zu reinem Schwefel umgesetzt (Claus-Prozess). In Hydrieranlagen können die Schwefelgehalte auf < 50 ppm reduziert werden. Mit hohen Wasserstoffpartialdrücken und zweistufigen Verfahren lassen sich Schwefelgehalte < 10 ppm erzielen.

8.3 Hydrocracking

Beim Cracken werden bei erhöhten Temperaturen hoch siedende langkettige Kohlenwasserstoffe in niedrig siedende kurzkettige aufgespaltet. Durch das Cracken wird die Ausbeute an Benzin und Mitteldestillaten erhöht. Man unterscheidet zwischen thermischem Cracken, katalytischem Cracken und Hydrocracken. Das thermische Cracken erfolgt bei Temperaturen um 500 °C unter Druck. Das katalytische Cracken erfordert keine hohen Drücke, dafür dürfen keine den Katalysator schädigenden Schwefelverbindungen eingebracht werden und der entstehende Koks verlegt mit der Zeit die Katalysatoroberfläche und muss abgebrannt werden.

Die Bildung von Koks kann vermieden werden, wenn Wasserstoff eingebracht wird, der sich an die gebildeten Molekülbruchstellen anlagert. Aufgrund seiner Produktvielfalt gewinnt das Hydrocracken trotz höherer Prozesskosten in der Industrie zunehmend an Bedeutung. Dabei wird das Ausgangsmaterial bei Temperaturen von 300 bis 500 °C und Drücken von 80 bis 200 bar mit Wasserstoff und einem Nickel-Molybdän-Katalysator in kurze Kohlenwasserstoffverbindungen aufgespaltet. Beim Hydrocracken entstehen folgende Produkte:

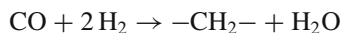
- 7 bis 18 % niedrig siedende Kohlenwasserstoffe (C_1 bis C_5)
- 28 bis 55 % Benzine (C_5 bis C_{12})
- 15 bis 56 % Mitteldestillat
- 11 bis 12 % hoch siedende Komponenten

Ein weiterer Vorteil des Hydrocrackens besteht darin, dass Verunreinigungen wie Schwefelwasserstoff und Ammoniak leicht abzuführen sind und Schwefel und Stickstoff als Nebenprodukte gewonnen werden können.

8.4 Fischer-Tropsch-Verfahren

Das Verfahren wurde von den deutschen Chemikern Franz Fischer und Hans Tropsch im Jahre 1925 entwickelt [114]. Es dient zur Umwandlung von Synthesegas in flüssige und feste langkettige Kohlenwasserstoffe. Unter der Bezeichnung Kogasin (Kohle-Gas-Benzin-Verfahren) wurde es während des Zweiten Weltkriegs in Deutschland zur Treibstoffherzeugung aus Steinkohle eingesetzt.

Beim Fischer-Tropsch-Verfahren wird reines Synthesegas unter 20 bis 40 bar Druck bei Temperaturen von 200 bis 350 °C an Eisen- oder Kobaltkatalysatoren umgewandelt, indem die Reaktion



wiederholt abläuft und lange gerade Ketten aus gesättigten Alkanen (früher: Paraffinen) entstehen. Die Reaktion verläuft exotherm, was eine entsprechende Kühlung erfordert, um die Prozesstemperatur konstant zu halten. Das optimale Verhältnis von H_2 zu CO ist zwei zu eins. Höhere Prozesstemperaturen fördern die Bildung kurzkettiger leichtsiedender Komponenten, niedrigere Temperaturen begünstigen langkettige Alkane und Wachse. Durch gezielte Wahl der Prozessparameter und spezielle Legierungszusätze zum Katalysator (Alkalimetalle, Kupfer, Nickel, Ammoniak, Mangan etc.), kann die Produktzusammensetzung beeinflusst werden.

Mit der Fischer-Tropsch-Synthese können hochreine schwefel- und aromatenfreie Kraftstoffe mit bestimmten Siedelagen und Zündeigenschaften reproduzierbar aus unterschiedlichen Rohstoffen hergestellt werden. Je nach dem Rohstoff für die Vergasung zur Erzeugung des Synthesegases unterscheidet man BTL-Treibstoffe (Biomass to liquid, SunFuel, Choren-Verfahren), GTL-Treibstoffe (Gas to liquid, Synfuel) oder CTL-Treibstoffe (Coal to liquid). Der Wirkungsgrad für die Kraftstoffherstellung mit Vergasung und Synthese erreicht bei CTL und BTL Werte um 50 %, bei GTL bis 70 %. Die synthetischen Kraftstoffe vermindern die Emissionen im Motor und werden für so genannte alternative Verbrennungsverfahren eingesetzt. Ihr volumetrischer Energieinhalt ist um einige Prozent geringer als der konventioneller fossiler Kraftstoffe.

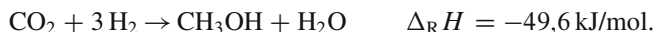
1993 eröffnete Shell eine Fischer-Tropsch Anlage in Bintulu, Malaysia, die 2005 auf eine Kapazität von 14.700 barrel hochreine Kraftstoffe pro Tag aus Erdgas ausgebaut wurde, siehe Abb. 8.3.



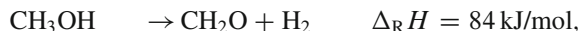
Abb. 8.3 Fischer-Tropsch GTL Anlage. (Quelle: Shell [294])

8.5 Methanolherstellung

Der Alkohol Methanol (CH_3OH) wird nach folgenden Reaktionsgleichungen in großen Mengen aus Synthesegas hergestellt:



Methanol wird als flüssiger Brennstoff und in der chemischen Industrie eingesetzt. Durch die Dehydrierung von Alkoholen bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C erhält man Aldehyde und Ketone. Bei Dehydrierung eines primären Alkohols entsteht das entsprechende Aldehyd, während durch Dehydrierung eines sekundären Alkohols das entsprechende Keton gebildet wird. Aus Methanol wird auch nach dem so genannten Silberkontaktverfahren Formaldehyd (CH_2O) hergestellt. Das Silberkontaktverfahren ist eine oxidative Dehydrierung und läuft bei Umgebungsdruck sowie Temperaturen um 600 bis 700 °C in Anwesenheit von Silberkristallen als Katalysator ab:



Summenreaktion:



8.6 Halbleiterindustrie

In der Halbleiterindustrie verwendet man Wasserstoff als Trägergas bei der Dotierung und Epitaxie. Unter Dotierung versteht man den gezielten Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter eines Halbleiters mit dem Ziel, die elektrische Leitfähigkeit des Halbleiters zu verändern. Unter Epitaxie versteht man das geordnete Kristallwachstum auf einer Trägerschicht. Dabei wird die atomare Ordnung der Trägerschicht auf das darauf wachsende Substrat übertragen. Je nachdem, ob die Trägerschicht aus demselben oder unterschiedlichen Materialien bestehen, spricht man von Homo- oder Heteroepitaxie.

Vorteile von Wasserstoff als Trägergas:

- in großen Mengen vorhanden
- geringere Kosten gegenüber anderen Prozessgasen
- leicht zu reinigen (durch Diffusion durch eine Palladiumfolie: nur das H_2 -Molekül ist klein genug, um durch das Kristallgitter hindurch zu diffundieren)
- günstige hydrodynamische Eigenschaften (Wasserstoff ermöglicht einen laminaren Fluss bei Atmosphärendruck und ergibt hohe Schichtqualitäten).

Nachteile von Wasserstoff als Trägergas:

- die explosive Gemischbildung mit Sauerstoff schon bei geringen Konzentrationen verlangt einen hohen Sicherheitsstandard der gesamten Produktionsanlage
- Wasserstoff sättigt die Akzeptoren der p-Dotierung ab und reduziert die Ladungsträgerzahl
- Wasserstoff nimmt als inerte Stoßpartner an den Reaktionen teil und führt so zu reversiblen Einlagerungen in die Schicht, was zu geringerer Langzeitstabilität führt.

Größter österreichischer Verbraucher von Wasserstoff ist die Infineon Technologie Austria AG in Villach. Der Wasserstoff wird als Dotiergas im Fertigungsprozess für Chips und Leiterplatten verwendet [187].

8.7 Analytische Chemie

In der analytischen Chemie wird Wasserstoff als Betriebsgas und Brenngas eingesetzt. Wasserstoff wird als Trägergas in der Gaschromatographie verwendet, wobei zu beachten ist, dass dadurch kein Wasserstoff in den Proben nachgewiesen werden kann. Weiters wird Wasserstoff in Flammenionisationsdetektoren als Brenngas verwendet. Die Beimengung von Wasserstoff zum Brenngas führt zu einer Erhöhung der Flammentemperatur und ermöglicht so ein höheres Ionisationspotential. Dadurch können Verbindungen und Elemente mit einem höheren Ionisationspotential ionisiert werden, die bei niedrigeren Temperaturen nicht detektiert werden könnten.

8.8 Lebensmittelchemie

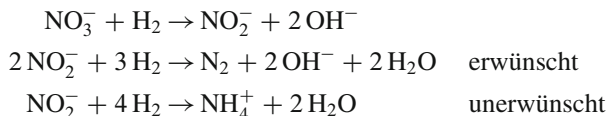
Bei der Härtung von Pflanzenölen und Fetten handelt es sich um ein Verfahren zur Umwandlung von flüssigen Ölen in feste Fette, etwa bei der Herstellung von Margarine. Pflanzenöle und unbehandelte Fette weisen aufgrund ihrer Doppelbindungen (ungesättigte Fettsäuren) einen niedrigeren Schmelzpunkt auf und sind deswegen meist nicht bei der Verarbeitung von Lebensmitteln brauchbar. Bei Temperaturen von ca. 200 °C, hohen Drücken und bei Anwesenheit eines Katalysators wird Wasserstoff an die Doppelbindungen ($-\text{CH}=\text{CH}-$) der Fettsäuren angelagert und reduziert diese zu weniger reaktiven Einfachbindungen ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Dadurch kann der Schmelzpunkt der Fette angehoben werden (gesättigte Fettsäuren).

Eine weitere Anwendung von Wasserstoff in der Lebensmittelchemie ist die Konservierung von Lebensmitteln. Unter der Abkürzung E 949 wird Wasserstoff statt sauerstoffhaltiger Atmosphäre genutzt, um Lebensmittel länger haltbar zu machen.

8.9 Wasseraufbereitung

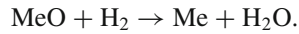
Infolge zu starker Düngung landwirtschaftlicher Flächen mit Gülle, Mineraldünger und Klärschlamm steigt der Nitratgehalt im Grundwasser kontinuierlich an. Stickoxidemissionen aus Industrie und Verkehr tragen ebenfalls zu einer Zunahme des Nitratgehaltes im Grundwasser bei. Nitrat (NO_3^-) selbst hat nur eine geringe Primärtoxizität, so liegt die letale Dosis für Erwachsene bei 8 bis 30 g. Allerdings kann im Körper durch chemische Reaktion Nitrit (NO_2^-) gebildet werden, das die Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins stören kann. Bei Säuglingen können 10 bis 20 mg Nitrit bereits zu Sauerstoffmangelerscheinungen führen. Aus Nitrit können außerdem stark karzinogene Nitrosamine entstehen (Tertiärtoxizität des Nitrats).

Zur Reinigung des Wassers wird Wasserstoff eingesetzt. Bei der katalytischen Nitrat- und Nitritreduktion wird an einem bimetalischen Katalysator (Palladium und Kupfer, Zinn oder Indium) Nitrat mit Wasserstoff zu Nitrit reduziert. Nitrit kann dann mit Palladium zu Stickstoff reduziert werden, wobei NO und N_2O (Lachgas) als intermediäre Produkte auftreten können, auch Ammonium (NH_4^+) kann als unerwünschtes Nebenprodukt auftreten. Wie die folgenden Reaktionsgleichungen zeigen, entstehen bei der Reduktion von Nitrat und Nitrit Hydroxidionen. Das bedeutet, dass während der Reaktion der pH-Wert zunimmt, falls die entstehenden Hydroxidionen nicht durch Zudosieren einer Säure neutralisiert werden.



8.10 Reduktion und Behandlung von Metallen

Wasserstoff wird in der Metallurgie zur Reduktion von Metalloxiden nach folgender Reaktion genutzt:



Weiters wird Wasserstoff als Schutzgas verwendet, um mögliche Nebenreaktionen bei der Metallbehandlung zu verhindern.

8.11 Schweißen und Schneiden

Beim Schweißen und Schneiden findet Wasserstoff als Schutzgas Anwendung. Die Zugabe von Wasserstoff und Helium zum herkömmlichen Argonschutzgas bewirkt eine Verbesserung des Fließverhaltens. Wasserstoff reduziert wie Sauerstoff die Viskosität der Schmelze und stellt ein gutes Anfließverhalten sicher. Bei 4000 °C ist die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff höher als die aller anderen Schutzgase. Die Wirkung eines Wasserstoffanteils von 2 % kann mit der von etwa 30 % Helium gleichgesetzt werden. Ob Wasserstoff tatsächlich verwendbar ist, hängt von der Löslichkeit und vom Löslichkeitssprung beim Übergang von der Schmelze zum festen Zustand ab. Besonders kritisch ist das bei Aluminium. Aber auch unlegierter Stahl mit seinem kubisch-raumzentrierten Metallgitter neigt je nach Festigkeit zur Wasserstoffversprödung. Unproblematisch sind dagegen Wasserstoffanteile im Schutzgas bei austenitischen Stählen. Bei ihnen lassen sich der Einbrand und damit die Schweißgeschwindigkeit durch Zugabe von Wasserstoff erheblich erhöhen.

Beim mechanisierten WIG-Schweißen, bei dem die höhere Energieeinbringung in Geschwindigkeit umgesetzt werden kann, sind Wasserstoffanteile zwischen 5 und 7,5 % möglich. Beim Handschweißen sollte der Wasserstoffanteil unter 5 % betragen.

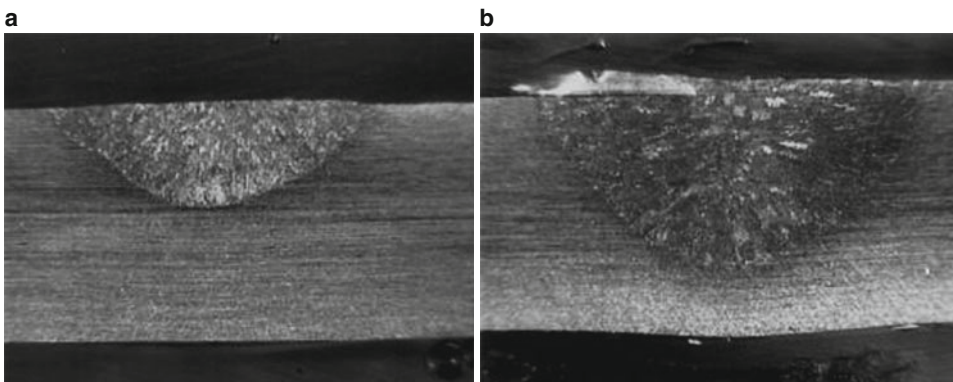


Abb. 8.4 Schweißnaht (a) ohne, (b) mit Wasserstoffzusatz. (Quelle: Westfalen AG [365])

Abb. 8.5 Schneidbrennen mit Wasserstoff. (Quelle: Linde [233])



Abb. 8.4 zeigt den Vergleich einer Schweißnaht ohne und mit Wasserstoff als Zusatz zu Argon. Durch die Zugabe von Wasserstoff erhält man einen tieferen Einbrand sowie besseres Fließverhalten und erzielt eine höhere Fließgeschwindigkeit.

Durch die rußfreie und heiße Flamme sind Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische auch zum Schneiden bei sehr hohen Temperaturen gut geeignet. Solche Gemische sind auch ideal für die Bearbeitung von Quarzgläsern und Glasfasern einsetzbar, siehe Abb. 8.5.

8.12 Energietechnik und Verkehrstechnik

Wie erwähnt stellt die Kernfusion die wichtigste Energiequelle im Universum dar, an ihrer Nutzbarmachung im technischen Maßstab wird in langfristigen internationalen Forschungsprojekten gearbeitet, Ergebnisse werden erst in einigen Jahrzehnten erwartet. Die konventionelle Verbrennung von Wasserstoff zur Energieerzeugung ist bereits nutzbar, worunter einerseits die „heiße“ Verbrennung in Verbrennungskraftmaschinen wie Motoren oder Gasturbinen und andererseits die „kalte“ Verbrennung in Brennstoffzellen verstanden wird.

Über Anwendungen mit Brennstoffzellen und mit Verbrennungsmotoren in Fahrzeugen wird in entsprechenden Abschnitten eingehend berichtet. Energietechnisch sind Stationärmotoren zur Stromerzeugung von Bedeutung und haben den Vorteil, dass sie eine Vielzahl wasserstoffhaltiger Gase verbrennen können [154]. Auch Gasturbinen mit Kraft-Wärme-Kopplung werden mit Wasserstoff befeuert und ergeben wegen der hohen Verbrennungstemperaturen sehr gute Gesamtwirkungsgrade bis 60 % [124].

Wasserstoff wird aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit auch in der Kältetechnik verwendet, etwa zur Kühlung von Generatoren in Kraftwerken. Dabei sind aufgrund der Diffusionsneigung und Explosivität entsprechende Sicherheitsvorkehrungen erforderlich.

Der Vollständigkeit halber sei hier noch auf die Anwendung von Wasserstoff in der Raumfahrt sowie in der Luftfahrt hingewiesen.

Wasserstoff in der Raumfahrt

Der Antrieb von Raketen erfolgt mit flüssigem Wasserstoff (LH_2) und flüssigem Sauerstoff (LOX). Wasserstoff fungiert als Brennstoff, Sauerstoff als Oxidator. Beide Kompo-

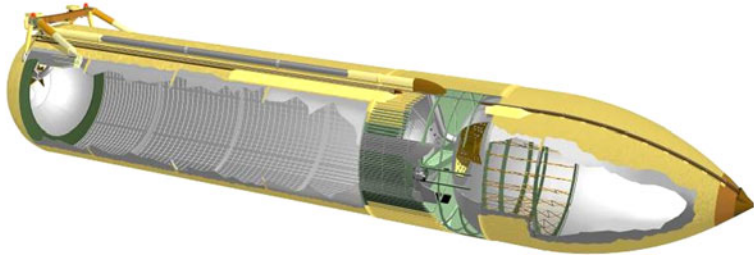


Abb. 8.6 Externer LH₂-LOX-Tank eines Spaceshuttles. (Quelle: NASA [255])

nenten werden in getrennten Behältern tiefkalt flüssig gelagert, Sauerstofftank eines Space Shuttle siehe Abb. 8.6.

Während der Verbrennung werden die Kraftstoffe durch Hochleistungs-Turbopumpen mit 20 bis 30 bar Druck in die Brennkammer gepresst. Bei der Verbrennung entstehen Drücke von 200 bis 300 bar. Über eine Lavaldüse erfolgt der Antrieb der Rakete durch den mit Überschallgeschwindigkeit austretenden Wasserdampf. Trotz aufwändiger Lagerung der tiefkalten Flüssigkeiten und komplexer Technik wird dieses Antriebssystem in der

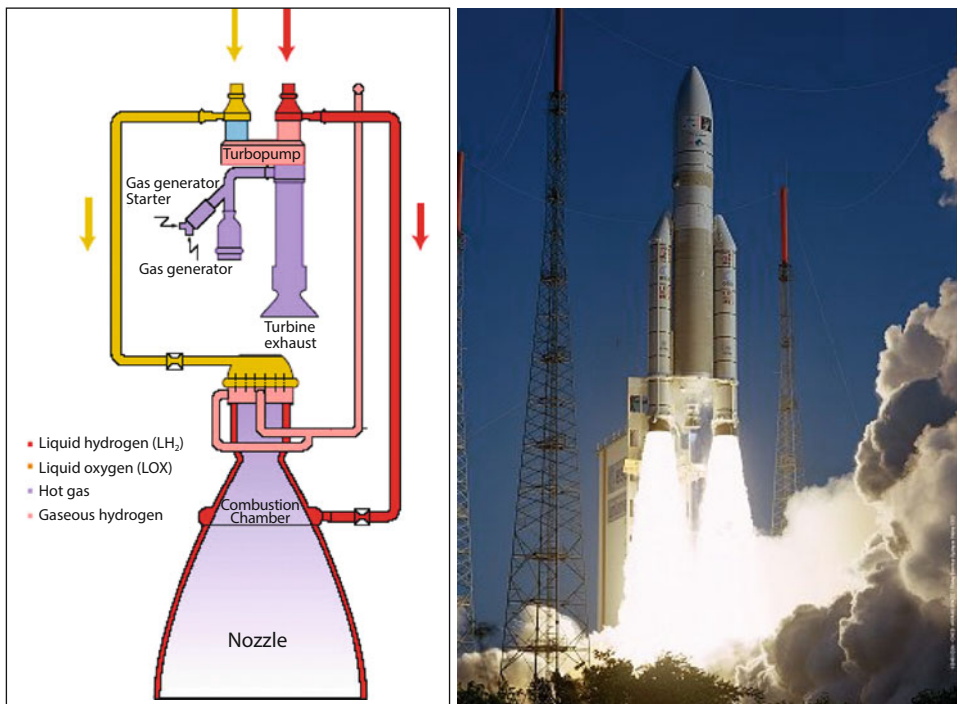


Abb. 8.7 LH₂ Raketenantrieb in der Ariane Rakete. (Quelle: Arianespace [10])

Raumfahrt schon seit den 1950er-Jahren verwendet, siehe Antriebschema und Start einer Ariane Rakete in Abb. 8.7.

Wasserstoff in der Luftfahrt

Über Brennstoffzellen in der Luftfahrt wird in Kap. 6 berichtet. Die Realisierbarkeit von Flugzeugen mit flüssigem Wasserstoff als Kraftstoff für Turbinen wurde im Rahmen des Projekts Cryoplane, an dem eine Reihe europäischer Unternehmen beteiligt waren, in den Jahren 2000 bis 2002 untersucht. Wasserstoff ist für die Luftfahrt von Interesse, weil er kein Kohlendioxid erzeugt und eine massebezogen 2,8-fache Energiedichte im Vergleich zu Kerosin aufweist. Jedoch nimmt er das 4-fache Volumen bei der Speicherung ein, was neue Flugzeugkonzepte verlangt. Beispielsweise wurde der flüssige Wasserstoff-Treibstoffspeicher oberhalb der Passagierkabine angedacht, siehe Abb. 8.8. Eine Realisierung von Flugzeugen mit Wasserstoffantrieb ist technisch möglich, die Umsetzung bedarf aber einer entsprechenden Vorlaufzeit und ist mit hohen Kosten verbunden [108].



Abb. 8.8 Cryoplane [108]

Der Vollständigkeit halber folgt ein kurzer Überblick über sicherheitsrelevante Aspekte von Wasserstoff und seinen technischen Anwendungen. Der gefahrlose Umgang mit Wasserstoff setzt die Kenntnis seiner Eigenschaften und die Beachtung daraus folgender Sicherheitsmaßnahmen voraus. Dies reicht von der richtigen Werkstoffwahl bis zur Beachtung der Richtlinien des Explosionsschutzes. In den letzten Jahren werden vermehrt Anstrengungen unternommen, entsprechende international gültige Regulierungen zu formulieren.

9.1 Werkstoffe

Wasserstoff beeinflusst die Eigenschaften von Werkstoffen, was je nach Anwendung bei der Auswahl des richtigen Werkstoffs zu berücksichtigen ist.

Wasserstoffdiffusion

Kommt Wasserstoff mit Werkstoffen in Kontakt, so kann er in das Materialinnere eindringen und dort die Werkstoffeigenschaften wesentlich verändern. Der molekulare Wasserstoff dissoziiert an der Materialoberfläche und dringt in atomarer Form in das Werkstoffgefüge ein. Einerseits kann der Wasserstoff so durch das Material hindurch diffundieren, andererseits führt er im Material selbst zu Verzerrungen, die lokale Spannungen und eine Materialversprödung verursachen.

Wasserstoffversprödung

Einschlüsse und Fehlstellen im Gefüge führen besonders bei metallischen Werkstoffen aufgrund von Kerbwirkung zu lokalen Spannungsüberhöhungen, wodurch bereits Belastungen, die noch unter der Festigkeitsgrenze des Materials liegen, zum Bauteilversagen führen können. Denselben Effekt bewirkt atomarer Wasserstoff, der das Gefüge lokal verzerrt. An Leerstellen und Versetzungen sowie an Korngrenzen kann sich überdies atomarer

Wasserstoff wieder zu molekularem Wasserstoff zusammensetzen. Aufgrund der großen Volumenzunahme bei dieser Wiedervereinigung können im Gefüge lokal hohe Drücke entstehen, die zu Materialschädigungen führen [254]. Wasserstoff beeinflusst Streckgrenze, Zugfestigkeit, Brucheinschnürung, Bruchzähigkeit und Dauerhaltbarkeit von Stählen [303].

Für das Ausmaß der Wasserstoffversprödung sind mehrere Faktoren von Bedeutung, wie z. B. Werkstoffeigenschaften, äußere Spannungen, Partialdruck des umgebenden Wasserstoffs und Temperatur. Bei kryogenen Anwendungen verstärkt die **Tieftemperaturversprödung** den Effekt. Anfällig für Wasserstoffversprödung sind harte hochfeste Stähle, nicht anfällig sind weiche kohlenstoffarme Stähle, austenitische Stähle, bestimmte Legierungen etwa mit Aluminium sowie eine Reihe von Kunststoffen.

Schmierfähigkeit

Wasserstoff hat verglichen mit anderen Gasen eine sehr geringe Schmierfähigkeit. Daher müssen für Bauteile, die relativ zueinander in Bewegung stehen, geeignete Werkstoffe verwendet werden. Untersuchungen von Injektoren für Verbrennungskraftmaschinen haben gezeigt, dass Injektoren aus Stählen, wie sie z. B. für Erdgas verwendet werden, in Wasserstoffumgebung nur eine sehr geringe Standzeit aufweisen [148, 329].

Stähle

Die Eignung von Stählen für Wasserstoffanwendungen hängt von der Gefügestruktur und den Legierungselementen ab.

- **Ferritische Stähle:** Als Ferrite werden Fe-C-Mischkristalle im Metallgefüge bezeichnet, die ein kubisch raumzentriertes Kristallgitter aufweisen. Niedriglegierte ferritische Stähle mit CrMo und NiCrMo werden aufgrund der günstigen Kombination aus Festigkeit und Zähigkeit im Druckbehälterbau verwendet. Unter Wasserstoffumgebungen ist eine Absenkung der Festigkeit, der Duktilität (Verformbarkeit) und der Bruchzähigkeit festzustellen, die von der Streckgrenze, dem Wasserstoffdruck, der Temperatur und der Zusammensetzung des Materials abhängt. Werden diese Eigenheiten entsprechend berücksichtigt, so ist ein sicherer Einsatz dieser Materialien auch in Wasserstoffumgebungen möglich [300, 301]. Hochlegierte ferritische Edelstähle werden durch einen hohen Chromanteil charakterisiert. Dadurch wird eine stabile ferritische Struktur über einen weiten Temperaturbereich sichergestellt. Aufgrund des niedrigen Kohlenstoffgehaltes haben diese Stähle eine relativ geringe Festigkeit bei guter Duktilität [302].
- **Austenitische Stähle:** Bei austenitischen Stählen, die eine kubisch flächenzentrierte Anordnung der Eisenatome aufweisen, bleiben die Werkstoffeigenschaften auch unter Wasserstoffumgebung großteils erhalten. Austenitische Edelstähle mit mindestens 18 % Cr und 8 % Ni und niedrigem Kohlenstoffgehalt sind auch für Tieftemperaturanwendungen geeignet und bleiben bis zum absoluten Nullpunkt von -273 °C ausreichend zäh [299].

- **Duplex Stähle:** Weisen hochlegierte ferritische Stähle neben dem kubisch raumzentrierten Ferrit auch kubisch flächenzentrierten Austenit auf, werden sie als Duplex-Edelstähle bezeichnet. Dieses Gefüge wird durch Verwendung geeigneter Legierungselemente (Austenitbildner wie z. B. Ni, Co, Mn, Ferritbildner wie z. B. Cr, Mo, V, Al) und mit spezieller Wärmebehandlung erhalten. Durch die Kombination beider Phasen wird auch eine Kombination der Eigenschaften erreicht. Duplex Edelstähle sind zäher als ferritische Stähle und fester als austenitische Stähle. Sie werden in Anwendungen eingesetzt, wo hohe Resistenz gegen Spannungsrisskorrosion, gute Schweißbarkeit und hohe Festigkeit gefordert sind.

Nichteisenmetalle

Die unter den Handelsnamen **Inconel** und **Monel** bekannten hochlegierten Nickellegierungen und Nickel-Kupfer-Legierungen sind sehr oxidations- und korrosionsbeständig und für Wasserstoffanwendungen geeignet. Sie weisen über einen weiten Temperaturbereich bleibende Festigkeitseigenschaften auf. Nachteilig ist ihre schlechte Bearbeitbarkeit und Schweißbarkeit. Bestimmte Legierungen mit Aluminium, Magnesium, Tantal, Niob oder Titan sind auch für kryogene Wasserstoffanwendungen einsetzbar [61].

Keramiken

Für Wasserstoffanwendungen geeignet sind so genannte **Hochleistungskeramiken** auf oxidischer, nitridischer, carbidischer oder boridischer Basis, die besondere mechanische, elektrische, thermische und chemische Eigenschaften aufweisen [90].

Kunststoffe

Eine Reihe von Kunststoffen ist für den Einsatz in Wasserstoffumgebungen geeignet, beispielsweise für O-Ringe, Ventilsitze und Flachdichtungen. **UHMWPE** (Ultra High Molecular Weight Polyethylen oder Ultrahochmolekulargewichtiges Polyethylen) zeichnet sich vor allem durch eine hohe chemische Beständigkeit, eine hohe Kerbschlagzähigkeit, hohe Verschleißfestigkeit und einen geringen Gleitreibungskoeffizienten aus und ist von -200 bis $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Wasserstoffumgebung einsetzbar [90]. **Teflon** ist der Handelsname für Polytetrafluorethylen (PTFE), es weist höchste chemische Beständigkeit auf, hat einen sehr geringen Reibungskoeffizienten, ist nicht brennbar und kann in einem Temperaturbereich von -200 bis zu $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden [61]. **Viton** ist ein Handelsname für synthetischen Gummi und wird für O-Ringe verwendet. Der Fluoranteil handelsüblicher Sorten beträgt zwischen 66 und 70 %. Viton ist schwer entzündlich, verfügt über hohe thermische sowie chemische Beständigkeit und kann in einem Temperaturbereich von -20 bis $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ eingesetzt werden.

9.2 Recht und Sicherheit

In den Verordnungen und Richtlinien der Europäischen Union (EU) werden grundlegende Anforderungen an die Sicherheit von Produkten zum Schutz der Gesundheit der Verbraucher innerhalb des europäischen Marktes festgelegt. Zusätzlich dienen einheitliche Richtlinien und Sicherheitsstandards dem Abbau von Handelshemmnissen. Die Umsetzung der Verordnungen und Richtlinien in der EU wird in Einzelrichtlinien geregelt oder in Regelungen der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa. Dabei werden oft technische Normen und Regelwerke einbezogen, die qualifizierte Empfehlungen für die Herstellung oder Anwendung von Produkten und Prozessen darstellen [215, 304].

9.2.1 Verordnungen und Richtlinien in der EU

Die Organe der Europäischen Union wie Europäisches Parlament, Rat der Europäischen Union und Europäische Kommission haben in gewissen Bereichen Rechtssetzungskompetenz für die derzeit 27 Mitgliedstaaten [101]. **Verordnungen** sind als unmittelbar gültiges Recht direkt verbindlich für alle Mitgliedsstaaten, **Richtlinien** müssen innerhalb einer festgelegten Frist in die nationale Gesetzgebung der Mitgliedsstaaten einfließen bzw. übernommen werden. Alle Verordnungen und Richtlinien sind über EUR-Lex, das Portal zum Recht der Europäischen Union, im Internet abrufbar [100].

Chemikalienrichtlinie



Die ursprünglich 1967 verabschiedete Chemikalienrichtlinie 67/548/EWG über die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe beinhaltete eine grundlegende Begriffsdefinition und eine Liste der Gefährlichkeitsmerkmale für Chemikalien. Im Rahmen der Überarbeitung der europäischen Chemikaliengesetzgebung wurde die Chemikalienrichtlinie mit 31.05.2015 durch die **Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP-Verordnung)** aufgehoben. Zusätzlich wurde die **Verordnung (EG) Nr. 1907/2006** zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (**REACH**) geschaffen und damit die Europäische Agentur für chemische Stoffe (ECHA) eingerichtet [32, 37, 78].

Mit der CLP-Verordnung wird die bisherige EU-Chemikaliengesetzgebung mit dem GHS (global harmonisiertes System) zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien in Einklang gebracht. Wasserstoff wie Methan sind u. a. als „Extrem entzündbares Gas“ eingestuft, ihre Kennzeichnung im EG-Sicherheitsdatenblatt ist ident, siehe Tab. 9.1.

Laut CLP wird ein Gas als „Extrem entzündbares Gas“ eingestuft, wenn es im Gemisch mit Luft bei 20 °C und einem Standarddruck von 101,3 kPa einen Explosionsbereich hat.

Gefahrenhinweise beschreiben die Art und gegebenenfalls den Schweregrad der von einem gefährlichen Stoff oder Gemisch ausgehenden Gefahr.

Tab. 9.1 Kennzeichnung für Wasserstoff und Methan

Gefahrenpiktogramme	Gefahrenhinweise	Sicherheitshinweise
<div>GHS02: </div> <div>GHS04: </div> <div>Signalwort: Gefahr</div>	Wasserstoff und Methan, verdichtet	
	H220: Extrem entzündbares Gas H280: Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren	P210: Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen P377: Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann P381: Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich P403: an einem gut belüftetem Ort aufbewahren
	Wasserstoff, tiefgekühlt, flüssig	
	H220: Extrem entzündbares Gas H281: Enthält tiefkaltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -verletzungen verursachen	Wie oben, zusätzlich: P282: Schutzhandschuhe/Gesichtsschild/Augenschutz mit Kälteisolierung tragen P336 + P315: Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben. Sofort ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen

Sicherheitshinweise beschreiben Maßnahmen, um schädliche Wirkungen aufgrund der Exposition gegenüber einem gefährlichen Stoff oder Gemisch bei seiner Verwendung oder Beseitigung zu begrenzen oder zu vermeiden.

Eine toxische (giftig, reizend, ätzend, krebserzeugend, erbgutverändernd) oder die Umwelt schädigende Wirkung von Wasserstoff oder Methan ist nicht bekannt. Daher ist auch kein MAK-Wert (maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration) festgelegt, Atem- oder Hautschutz sind nicht erforderlich. Werden hohe Konzentrationen der Gase eingeatmet, so können durch den Mangel an Sauerstoff ab etwa 30 Vol% in Luft Bewegungsstörungen, Bewusstlosigkeit und Erstickten auftreten.

Maschinenrichtlinie

Die Richtlinie **2006/42/EG** des Europäischen Parlaments und des Rates vom 17. Mai 2006 über Maschinen und zur Änderung der Richtlinie 95/16/EG und der Richtlinie 98/37/EG zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für Maschinen (kurz: Maschinenrichtlinie) wurde am 09.06.2006 veröffentlicht. Sie ist 20 Tage nach ihrer Veröffentlichung in Kraft getreten und musste in den EU-Mitgliedstaaten spätestens 24 Monate danach national umgesetzt werden [33, 40].

Die Maschinenrichtlinie 2006/42/EG legt allgemeingültige Sicherheits- und Gesundheitsanforderungen für Maschinen verbindlich fest. Es werden typische Betriebszustände, bestimmte Arbeitsvorgänge, einzelne Maschinengruppen und die möglichen Gefahren und Risiken an den betrachteten Maschinen und Anlagen behandelt. Kraftfahrzeuge und deren Komponenten, außer auf Fahrzeugen angebrachte Maschinen, sind vom Anwendungsbereich dieser Richtlinie ausgenommen.

Druckgeräterichtlinie

Die Richtlinie **97/23/EG** des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. Mai 1997 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Druckgeräte ist am 29. November 1999 in Kraft getreten. Seit dem 29. Mai 2002 ist die Druckgeräterichtlinie in der gesamten Europäischen Union verbindlich. Mit 18. Juli 2016 erfolgte die Ablöse durch die Richtlinie **2014/68/EU**. Zusammen mit den Richtlinien über einfache Druckbehälter **2014/29/EU**, ortsbewegliche Druckbehälter **2010/35/EU** und Aerosolpackungen **75/324/EEC** wird damit ein angemessener Rechtsrahmen auf europäischer Ebene für Geräte mit Druckrisiken geschaffen. Die nationale Umsetzung der Druckgeräterichtlinie in Deutschland und Österreich erfolgte durch die entsprechenden nationalen Rechtsakte, siehe [34, 38].

Die Druckgeräterichtlinie findet Anwendung für die Auslegung, Fertigung und Konformitätsbewertung von Druckgeräten und Baugruppen, die mit einem maximal zulässigen Druck von über 0,5 bar betrieben werden, und betrifft die Sachgebiete:

- Werkstoffe
- Konstruktion und Bemessung
- Herstellung
- Prüfung und Konformitätsbewertung
- Bewertung und Überwachung von Herstellerbetrieben
- Kennzeichnung und Dokumentation.

Druckgeräte und Baugruppen dürfen in Verkehr gebracht und in Betrieb genommen werden, wenn sie den Anforderungen dieser Verordnung entsprechen. Entsprechend der Druckgeräteverordnung sind Behälter mit einem Maximaldruck zu belasten, der je nach Anwendung einem Vielfachen des maximalen Betriebsdruckes entspricht. Hierbei muss auch die Druckerhöhung bei Erwärmung des Behälters miteinbezogen werden. Des Weiteren müssen Druckbehälter mit Sicherheitsventilen oder Bersteinrichtungen ausgestattet sein, die spätestens beim Erreichen des doppelten Betriebsdrucks ansprechen und eine weitere Druckerhöhung zuverlässig verhindern. Kraftfahrzeuge und deren Komponenten sind vom Anwendungsbereich dieser Richtlinie ausgenommen.

ATEX-Richtlinien

Die Richtlinie **94/9/EG** des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. März 1994 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten für Geräte und Schutzsys-

teme zur bestimmungsgemäßen Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen ist ab dem 1. März 1996 in der gesamten Europäischen Union verbindlich. Die Richtlinie wird auch als ATEX-Produktrichtlinie oder ATEX 95 bezeichnet. Sie gilt für Hersteller von Produkten, die in explosionsfähigen Atmosphären verwendet werden. Mit 20. April 2016 erfolgte die Aufhebung durch die Richtlinie **2014/34/EU**.

Zusätzlich wurde für den Schutz von Arbeitnehmern die ATEX-Betreiberrichtlinie **1999/92/EG** – auch als ATEX 137 bezeichnet – erlassen. Darin sind die Mindestvorschriften zur Verbesserung des Gesundheitsschutzes und der Sicherheit der Arbeitnehmer, die durch explosionsfähige Atmosphären gefährdet werden können, enthalten. Die Richtlinie wurde mit 30. Juni 2003 in der gesamten Europäischen Union umgesetzt.

Diese sogenannten ATEX-Richtlinien („Atmospheres Explosibles“) sollen den sicheren Umgang mit explosionsfähigen Atmosphären gewährleisten [14]. Als explosionsfähige Atmosphäre gilt ein Gemisch aus Luft und brennbaren Gasen unter atmosphärischen Bedingungen, in dem sich der Verbrennungsvorgang nach erfolgter Zündung auf das gesamte unverbrannte Gemisch überträgt. Als explosionsgefährdet gilt ein Bereich, in dem die Atmosphäre aufgrund der örtlichen und betrieblichen Verhältnisse explosionsfähig werden kann. Der Arbeitgeber ist verpflichtet, ein Explosionsschutzdokument zu erstellen, in dem Gefährdungen festgelegt, Risiken bewertet und Maßnahmen zum Schutz der Gesundheit und Sicherheit der Arbeitnehmer definiert sind. Dazu dienen der primäre Explosionsschutz, die Vermeidung der Bildung explosionsfähiger Atmosphären, der sekundäre Explosionsschutz, die Vermeidung von Zündquellen, sowie die Einteilung explosionsgefährdeter Bereiche in Zonen. Kraftfahrzeuge und deren Komponenten außer Fahrzeuge, die in explosionsgefährdeten Bereichen eingesetzt werden, sind vom Anwendungsbereich dieser Richtlinie ausgenommen.

Die Umsetzung in österreichisches Recht erfolgte 2004 durch die Verordnung über explosionsfähige Atmosphären – VEXAT [35] für Arbeitsstätten und Baustellen im Rahmen des ArbeitnehmerInnenschutzgesetzes [36].

Wie jeder Kraftstoff bildet Wasserstoff mit Luft Gemische, die innerhalb der sogenannten **Zündgrenzen** entzündlich sind, wenn eine Energie höher der minimalen **Zündenergie** eingebracht wird. Die Zusammenstellung der Stoffeigenschaften verschiedener Kraftstoffe in Tab. 9.2 zeigt, dass Wasserstoff mit Luft in einem sehr weiten Konzentrationsbereich von 4 bis 75,6 Vol% zündfähige Gemische bildet. Außerdem ist die minimale Zündenergie mit 0,017 mJ um mehr als eine Zehnerpotenz geringer als bei anderen Kraftstoffen. Allerdings liegt die Energie elektrischer oder elektrostatischer Funken in der Größenordnung um 10 mJ und reicht somit für die Entzündung der meisten Kraftstoffgemische aus. Wie im Abschnitt Verbrennung besprochen, kann es außerdem bei Beschleunigung der Flammenfront durch Turbulenzen oder bei der Überlagerung von Stoßwellen durch Reflexion an Wänden zu einer **Detonation** kommen, bei der sich eine Stoßfront mit Überschallgeschwindigkeit ausbildet, die mit einem ausgeprägten Druckstoß verbunden ist. Die Detonationsgrenzen, innerhalb derer es dazu kommen kann, liegen bei Wasserstoff in Luft zwischen 18,3 und 58,9 Vol% [135, 136]. Grundsätzlich darf Wasserstoff nur für Zwecke benutzt werden, die mit keinem anderen Gas erreicht werden können.

Tab. 9.2 Zündungsrelevante Eigenschaften verschiedener Brennstoffe

Stoff (l) ... flüssig, sonst gasförmig	Untere Explosi- ongrenze	Obere Explosi- ongrenze	Flammpunkt	Zündtem- peratur	Minimale Zündener- gie
	[Vol% in Luft]	[Vol% in Luft]	[°C]	[°C]	[mJ]
Acetylen	1,5	82	−136	305	0,019
Ammoniak (l)	15	34	132	651	14
Benzin (l)	0,6	8	> −20	240–500	0,8
Erdgas	4,5	13,5	> −188	600	0,3
Kohlenmonoxid	12,5	75	−191	605	> 0,3
Methan	5	15	−188	595	0,3
Petroleum (l)	0,7	5	55	280	0,25
Propan (l)	2,1	9,5	−104	470	0,25
Wasserstoff	4	75,6	−270,8	585	0,017

Zur Charakterisierung von brennbaren Stoffen werden die folgenden Temperaturen verwendet, die in der Norm ISO 9038: „Prüfung der Weiterbrennbarkeit von Flüssigkeiten“ definiert sind:

Der „**Flammpunkt**“ einer brennbaren Flüssigkeit ist die niedrigste Flüssigkeitstemperatur, bei der sich unter festgelegten Bedingungen Dämpfe in solcher Menge entwickeln, dass über dem Flüssigkeitsspiegel ein durch Fremdentzündung entzündbares Dampf/Luft-Gemisch entsteht. Wird die Zündquelle entfernt, erlöschen die Flammen.

Die „**Zündtemperatur**“ ist die niedrigste Temperatur, bei der eine selbständige Entzündung des Kraftstoffs in einem offenen Gefäß erfolgt.

Um sicherheitsrelevante Eigenschaften von verschiedenen Gasen im geeigneten Maße gerecht zu werden, erfolgt eine Einteilung der Gefährlichkeit dieser Gase in Explosionsgruppen und Temperaturklassen. Weiters wird durch die Definition verschiedener Zonen die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer explosionsfähigen Atmosphäre berücksichtigt, womit je nach Zone adäquate Maßnahmen und Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden können.

Explosionsgefährdete Bereiche für brennbare Gase werden nach Ausmaß, Häufigkeit und Dauer in folgende Zonen eingeteilt:

- **Zone 0:** explosionsfähige Atmosphären sind ständig, über lange Zeiträume oder häufig vorhanden.
- **Zone 1:** explosionsfähige Atmosphären sind gelegentlich vorhanden.
- **Zone 2:** explosionsfähige Atmosphären sind selten und nur kurzzeitig vorhanden.

Explosionsgefährdete Bereiche sind mit dem Warnzeichen „Warnung vor explosionsfähigen Atmosphären“ und dem Verbotssymbol „Feuer, offenes Licht und Rauchen verboten“ zu kennzeichnen, siehe Abb. 9.1.

Abb. 9.1 Kennzeichnung für explosionsgefährdete Bereiche



In Räumen, in denen sich explosionsgefährdete Bereiche befinden, dürfen nur nicht oder schwer brennbare Baumaterialien verwendet werden, Türen und Tore müssen in Fluchtrichtung öffnen und der elektrische Widerstand des Bodens darf nicht mehr als $10^8 \Omega$ betragen.

Beim Umgang mit entzündlichen Stoffen sind folgenden Maßnahmen zu treffen:

- **Primärer Explosionsschutz:** Die Bildung von explosionsfähigen Atmosphären ist möglichst zu verhindern.

Systeme mit entzündlichen Stoffen sind möglichst geschlossen und dicht auszuführen. Behälter und Rohrleitungen sind technisch dicht und aus geeigneten Werkstoffen herzustellen. Bei Rohrverbindungen und Anschlüssen sind möglichst unlösbare Verbindungen durch Schweißen oder Hartlöten vorzusehen, bei lösbaren Verbindungen sind Klemmringverschraubungen gegenüber Schneidringverschraubungen zu bevorzugen. Brandgefährliche Arbeitsstoffe sind zu vermeiden oder auf das Mindestmaß zu begrenzen. Werden entzündliche Stoffe freigesetzt, ist die Bildung explosionsgefährdeter Bereiche durch natürliche oder mechanische Belüftung zu verhindern. Ist die Bildung explosionsgefährdeter Bereiche nicht auszuschließen, sind kontinuierlich messende Einrichtungen zur Überwachung der Konzentration einzusetzen, die bei Erreichen der Warn- und Alarmbedingungen, das sind höchstens 20 % der unteren Explosionsgrenze (UEG), akustisch und evtl. optisch Warnung und Alarm auslösen. Im Falle mechanischer Absaugung oder Lüftung ist diese so früh zu aktivieren, dass 20 % UEG nicht überschritten werden können. Für Untertagearbeiten sind die Warnbedingungen bei höchstens 10 % UEG auszulösen.

- **Sekundärer Explosionsschutz:** Falls die Bildung explosionsfähiger Atmosphären nicht ausgeschlossen werden kann, sind Zündquellen zu vermeiden.

Zu vermeiden sind wirksame Zündquellen wie heiße Oberflächen oder offene Flammen und offenes Licht, mechanisch oder elektrisch erzeugte Funken, elektrische Anlagen, statische Elektrizität, Ultraschall und Strahlung. Als potenzielle Zündquelle können auch die Reibungswärme beim Betätigen eines Ventils, im Stoffstrom mitgerissene Teilchen oder die Erwärmung eines Gases bei einem Druckstoß wirken. Gegenstände und Arbeitsmittel müssen für den Betrieb geeignet sein, elektrische Anlagen sind gemäß der Kategorie 1G, 2G oder 3G gemäß Explosionsschutzverordnung auszuführen („ex-geschützt“).

- Begrenzung möglicher Schäden:** Können Zündquellen nicht ausgeschlossen werden, sind Maßnahmen zur Begrenzung möglicher Schäden im Brandfall zu treffen. Dazu zählen automatische und manuelle Notabschaltvorrichtungen, bei deren Betätigung die Wasserstoffzufuhr unterbrochen wird und alle elektrischen Verbraucher ausgeschaltet werden, Explosionsdruckentlastungen (Explosionsschutzklappen), die den Aufbau von Druckwellen verhindern. Im Störfall oder bei Energieausfall ist sicherzustellen, dass die Betriebseinrichtungen von Gas entleert werden und die Arbeitsmittel in einem sicheren Zustand gehalten werden. Die Unterbindung einer Ausbreitung von Flammen in Rohren kann mittels statischer Flammendurchschlagsicherungen realisiert werden [136, 327]. Diese bringen die Verbrennungsreaktion in engen Spalten oder Kanälen durch Wärmeentzug zum Verlöschen. Die einfachsten Flammensperren sind Gewebe aus Stahldrähten. Die Flammensperre wird durch Aufwickeln von jeweils einem glatten und einem gewellten Metallband gefertigt. Die charakteristische Spaltweite (Wellentiefe) der Filterscheibe ist gut reproduzierbar und kann gut abgestimmt werden, ein Beispiel zeigt Abb. 9.2.

Sollte Wasserstoff in **Brand** geraten, ist der Brand durch Absperren der Wasserstoffzufuhr zu löschen. Der Einsatz eines Löschmittels, speziell Wasser, ist wegen der Explosionsgefahr nicht zulässig. Für den Menschen sind Wasserstoffflammen am Tag fast nicht erkennbar, weil sie im ultravioletten Bereich leuchten. Aufgrund des Fehlens von Kohlenstoffverbindungen ist die Wärmestrahlung nur sehr gering, bei der Verbrennung entstehen kein CO_2 und kein Ruß. Die Flammen haben eine hohe Verbrennungstemperatur und eine hohe Verbrennungsgeschwindigkeit. Wasserstoff/Luft-Gemische an der unteren Zündgrenze besitzen eine ähnliche Dichte wie Luft, sodass

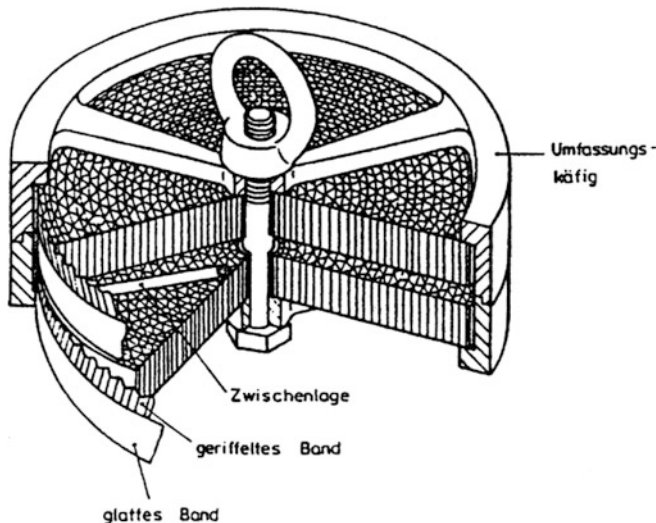


Abb. 9.2 Flammensperre aus Bandwickeln mit Umfassungskäfig [327]

sich das Gemisch auch kurzfristig seitwärts bewegen kann. Wasserstoffflammen breiten sich sehr schnell aus, das Gas steigt auf und das Feuer verpufft rasch. Umliegende gefährdete Objekte wie Druckgasflaschen sollten mit Wasser gekühlt werden.

Zusätzlich zu diesen Maßnahmen sind Konzentrationsmessungen, Prüfungen, Gefahrenanalysen sowie die Unterweisungen der Mitarbeiter in bestimmten Intervallen vorgeschrieben.

9.2.2 Die Genehmigung von Kraftfahrzeugen in der EU

Richtlinien, Einzelrichtlinien und UN/ECE Regelungen

Die Richtlinie **2007/46/EG** des Europäischen Parlaments und des Rates vom 5. September 2007 zur Schaffung eines Rahmens für die Genehmigung von Kraftfahrzeugen und Kraftfahrzeuganhängern sowie von Systemen, Bauteilen und selbstständigen technischen Einheiten für diese Fahrzeuge wurde am 09.10.2007 veröffentlicht. Sie stellt eine Neufassung der Richtlinie 70/156/EWG dar und ist ab dem 29.04.2009 in der gesamten Europäischen Union verbindlich.

Die Rahmenrichtlinie 2007/46/EG regelt die Typengenehmigung und Einzelgenehmigung von Fahrzeugen in der EU, sie „schafft einen harmonisierten Rahmen mit den Verwaltungsvorschriften und allgemeinen technischen Anforderungen für die Genehmigung aller in ihren Geltungsbereich fallenden Neufahrzeuge und der zur Verwendung in diesen Fahrzeugen bestimmten Systeme, Bauteile und selbstständigen technischen Einheiten; damit sollen ihre Zulassung, ihr Verkauf und ihre Inbetriebnahme in der Gemeinschaft erleichtert werden. Diese Richtlinie enthält außerdem die Vorschriften für den Verkauf und die Inbetriebnahme von Teilen und Ausrüstungen für Fahrzeuge, die nach dieser Richtlinie genehmigt wurden“ (Kapitel I, Artikel 1).

Einzelgenehmigungen sind möglich für Fahrzeuge, die für Straßenrennen bestimmt sind, oder für Prototypen, die zur Durchführung bestimmter Tests auf der Straße betrieben werden. Dabei ist zu beachten, dass die Einzelgenehmigung nur für das Hoheitsgebiet des Mitgliedstaates, der sie erteilt hat, gilt.

Die Umsetzung der Richtlinien der EU wird durch **Einzelrichtlinien** der EU geregelt oder durch UN/ECE Regelungen, die in den Anhängen der Richtlinien spezifiziert sind.

In Anhang IV Teil I der Rahmenrichtlinie 2007/46/EG sind 58 Einzelschriften angeführt, in denen die genauen Anforderungen an die einzelnen Systeme und Komponenten beschrieben werden, z. B.:

- Emissionen: 715/2007/EG,
- Lenkanlagen: 1999/7/EG
- Bremsanlage: 661/2009/EG
- Parkleuchten: 1999/16/EG
- Kopfstützen: 661/2009/EG

- CO₂-Emissionen/Kraftstoffverbrauch: 661/2009/EG
- Frontalaufprall: 1999/98/EG
- Wasserstoffsystem: Verordnung (EG) Nr. 79/2009

Die Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa (englisch: United Nations, Economic Commission for Europe, **UN/ECE**) ist eine der fünf regionalen Wirtschaftskommissionen der Vereinten Nationen und wurde 1947 durch den UN Wirtschafts- und Sozialrat (ECOSOC) mit dem Ziel gegründet, die wirtschaftliche Zusammenarbeit der Mitgliedsländer zu fördern. Neben den europäischen Staaten gehören der ECE auch alle nicht-europäischen Nachfolgestaaten der Sowjetunion, die USA, Kanada, die Türkei, Zypern und Israel an. Der Sitz der ECE ist in Genf.

Laut Beschluss 97/836/EG des Rates ist die Europäische Gemeinschaft dem Übereinkommen der UN/ECE über die Annahme einheitlicher technischer Vorschriften für Radfahrzeuge beigetreten. UN/ECE Regelungen gelten daher als Anforderungen oder Alternative für die EG-Typengenehmigung. In Anhang IV Teil II der Rahmenrichtlinie 2007/46/EG sind UN/ECE Regelungen angeführt, die als gleichwertig zu den entsprechenden Einzelvorschriften gelten, z. B.:

- Lenkanlagen: UN/ECE R 79
- Bremsanlage: UN/ECE R 13
- Parkleuchten: UN/ECE R 77
- Frontalaufprall: UN/ECE R 94

Aufgrund ihrer internationalen Bedeutung können ECE Regelungen als Vorstufe zu globalen Richtlinien betrachtet werden. Die aktuellen Versionen der UN/ECE-Regelungen sind im Internet abrufbar [347].

Für die Genehmigung von Fahrzeugen mit **Wasserstoffantrieb** gilt zusätzlich:

- **Regelung Nr. 134** der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa (UN/ECE) vom 15. Juni 2015 über einheitliche Bedingungen für die Genehmigung von Fahrzeugen und Komponenten in wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen.

Für die Genehmigung von Fahrzeugen mit **Erdgasantrieb** und die **Nachrüstung** von Flüssiggas und Erdgas gelten:

- **Regelung Nr. 110** der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa (UN/ECE) vom 18. Dezember 2000 über einheitliche Bedingungen für die Genehmigung I. Spezieller Bauteile von Kraftfahrzeugen, in deren Antriebssystem komprimiertes Erdgas verwendet wird, II. Von Fahrzeugen hinsichtlich des Einbaus spezieller Bauteile eines genehmigten Typs für die Verwendung von komprimiertem Erdgas in ihrem Antriebssystem.

- **Regelung Nr. 115** der Wirtschaftskommission der Vereinten Nationen für Europa (UN/ECE) vom 30. Oktober 2003 über einheitliche Bedingungen für die Genehmigung der I. speziellen Nachrüstsyste für Flüssiggas zum Einbau in Kraftfahrzeuge zur Verwendung von Flüssiggas in ihrem Antriebssystem, II. speziellen Nachrüstsyste für komprimiertes Erdgas zum Einbau in Kraftfahrzeuge zur Verwendung von komprimiertem Erdgas in ihrem Antriebssystem.

Einzelverordnung für wasserstoffbetriebene Kraftfahrzeuge

Die Einzelverordnung (EG) Nr. 79/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 14. Jänner 2009 über die Typengenehmigung von wasserstoffbetriebenen Kraftfahrzeugen und zur Änderung der Richtlinie 2007/46/EG trat per 24. Februar 2009 in Kraft. Sie ist ab dem 24.02.2011 in der gesamten Europäischen Union verbindlich.

Zweck der Verordnung ist die Harmonisierung der technischen Anforderungen für die Typengenehmigung von Fahrzeugen mit Wasserstoffantrieb, von Kraftfahrzeuganhängern sowie von Systemen, Bauteilen und technischen Einheiten für diese Fahrzeuge. Dabei beschäftigt sich die Verordnung mit den grundlegenden Anforderungen, die konkreten Einzelheiten und technische Spezifikationen werden in eigenen Durchführungsmaßnahmen festgelegt. Mit der Festlegung dieser einheitlichen Genehmigungsvorschriften soll das Vertrauen potenzieller Anwender und der Öffentlichkeit in die Wasserstofftechnik gestärkt werden. Außerdem soll die Markteinführung von wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen beschleunigt werden.

In der Einleitung der Einzelverordnung (EG) Nr. 79/2009 wird darauf hingewiesen, dass der Wasserstoffantrieb als sauberer Fahrzeugantrieb der Zukunft gilt, wobei der Wasserstoff auf nachhaltige Weise aus erneuerbaren Energiequellen erzeugt werden sollte. Der Einsatz von Gemischen aus Wasserstoff und Erdgas/Biomethan könnte unter Nutzung der vorhandenen Erdgasinfrastruktur die Einführung von wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen fördern.

Die Verordnung gilt für Kraftfahrzeuge mit mindestens vier Rädern für die Personenbeförderung (Klasse M) und für die Güterbeförderung (Klasse N). Die Verordnung enthält neben Begriffsbestimmungen und allgemeinen Pflichten der Hersteller:

- Allgemeine Vorschriften für Wasserstoff führende Bauteile und Wasserstoffsysteme (Artikel 5). Anhang I enthält eine Liste der Wasserstoff führenden Bauteile, die typengenehmigt sein müssen. Dazu gehören u. a.: Behälter, automatische und händisch bestätigte Ventile, Rückschlag- und Überdruckventile, Druckregler, Kraftstoffleitungen, Sensoren, Armaturen ... Für die Genehmigung sind abhängig vom Bauteil und der Beaufschlagung mit gasförmigem oder flüssigem Wasserstoff die in weiteren Anhängen angeführten Prüfungen positiv zu bestehen.
- Vorschriften für Wasserstoffbehälter für flüssigen Wasserstoff (Artikel 6). Für die Genehmigung sind die in Anhang II angegebenen Prüfungen positiv zu bestehen (Berstprüfung, Feuersicherheitsprüfung, Prüfung des höchsten Füllstands, Druckprüfung und Dichtheitsprüfung).

- Vorschriften für flüssigen Wasserstoff führende Bauteile mit Ausnahme von Behältern (Artikel 7). Für die Genehmigung sind abhängig vom Bauteil die in Anhang III angegebenen Prüfungen positiv zu bestehen wie Druckprüfung, Dichtheitsprüfung, Temperaturzyklusprüfung ...
- Vorschriften für Wasserstoffbehälter für komprimierten (gasförmigen) Wasserstoff (Artikel 8). Für die Genehmigung sind abhängig vom Behältertyp 1 bis 4 die in Anhang IV angegebenen Prüfungen positiv zu bestehen wie Berstprüfung, Druckzyklusprüfung bei Umgebungstemperatur, Leck-vor-Bruch Verhalten, Feuersicherheitsprüfung, Prüfung auf Durchschlagsfestigkeit, Prüfung auf Beständigkeit gegen Chemikalien, Risstoleranzprüfung am Verbundwerkstoff, Fallprüfung, Dichtheitsprüfung, Permeationsprüfung, Verdrehfestigkeitsprüfung für Anschlussstutzen, Wasserstoff-Zyklusprüfung ...
- Vorschriften für komprimierten (gasförmigen) Wasserstoff führende Bauteile mit Ausnahme von Behältern (Artikel 9). Für die Genehmigung sind abhängig vom Bauteil die in Anhang V angegebenen Prüfungen positiv zu bestehen (Werkstoffprüfungen, Prüfungen der Korrosionsbeständigkeit, Dauerprüfung, Druckzyklusprüfung und Prüfung auf innere und äußere Dichtigkeit).
- Allgemeine Vorschriften für den Einbau von Wasserstoff führenden Bauteilen und Wasserstoffsystemen (Artikel 10). Für die Genehmigung sind die in Anhang VI aufgeführten Vorschriften einzuhalten, etwa, dass das Wasserstoffsystem so einzubauen ist, dass es vor Beschädigungen geschützt ist, dass der Fahrgastraum gegen das Wasserstoffsystem abzuschotten ist oder dass Wasserstoff führende Bauteile, aus denen Wasserstoff in einen unbelüfteten Raum im Fahrzeug austreten kann, gasdicht zu kapseln oder auf andere Weise zu sichern sind.

Gemäß Artikel 12 erlässt die Kommission zur Einhaltung der Anforderungen dieser Richtlinie eine Reihe von Durchführungsmaßnahmen, die auf UN/ECE Regelungen sowie auf Normen Bezug nehmen und die ausführliche Regelungen über die Randbedingungen und die genauen Versuchsabläufe enthalten, etwa mit der Verordnung (EU) Nr. **406/2010** vom 26. April 2010.

9.2.3 Normen und technische Regelwerke

In Normen und technischen Regelwerken sind konkrete Anforderungen für die Konstruktion von Produkten, für Abläufe von Prozessen oder die Durchführung von Messungen enthalten. Als Basis für den Inhalt von Normen und technischen Regeln gelten gesicherte Ergebnisse aus der Wissenschaft und Technik. Experten aus verschiedensten Bereichen erstellen, aktualisieren und bearbeiten neue oder bereits vorhandene Normen und technische Regeln. Der Gesetzgeber kann eine Norm oder ein technisches Regelwerk oder Teile davon als Gesetz oder Verordnung für verbindlich erklären. Die Richtlinien der EU enthalten meist Listen mit den relevanten Normen und technischen Regelwerken im Anhang.

ISO Normen für Wasserstofftechnologien

In vielen Ländern erlassen Normungsinstitute nationale Normen. Plattform für die Entwicklung von österreichischen Normen (**ÖNORM**) ist das Österreichische Normungsinstitut (ON) [272]. In Deutschland tragen nationale Normen die Bezeichnung **DIN** und werden vom Deutschen Institut für Normung e. V. erarbeitet [72]. In Japan tragen nationale Normen die Bezeichnung **JIS** (Japanese Industrial Standards) und werden von der Japanese Standards Association (JSA) erarbeitet [196]. In den USA tragen nationale Normen die Bezeichnung **ANSI** (American National Standards Institute) [5].

Europäische Normen (**EN**) sind **verbindlich** in allen Ländern der Europäischen Union. Die europäische Normung erfolgt in Komitees des Europäischen Instituts für Normung (Comité Européen de Normalisation – CEN) [104]. Internationale Normen werden von der Internationalen Organisation für Normung [192] (International Organization for Standardization – **ISO**) erarbeitet und gelten weltweit. ISO-Normen können, müssen aber nicht in das nationale Normenwerk übernommen werden. Im Idealfall sind die nationa-

Tab. 9.3 Liste der veröffentlichten Normen des ISO/TC 197

Norm	Titel
ISO 13984:1999	Liquid hydrogen – Land vehicle fuelling system interface
ISO 13985:2006	Liquid hydrogen – Land vehicle fuel tanks
ISO 14687-1:1999	Hydrogen fuel – Product specification – Part 1: All applications except PEM for fuel cell road vehicles
ISO 14687-2:2012	Hydrogen fuel – Product specification – Part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles
ISO 14687-3:2014	Hydrogen fuel – Product specification – Part 3: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for stationary appliances
ISO/TS 15869:2009	Gaseous hydrogen and hydrogen blends – Land vehicle fuel tanks
ISO/TR 15916:2015	Basic considerations for the safety of hydrogen systems
ISO 16110-1:2007	Hydrogen generators using fuel processing technologies – Part 1: Safety
ISO/FDIS 16110-2:2010	Hydrogen generators using fuel processing technologies – Part 2: Test methods for performance
ISO/TS 16111:2008	Transportable Gas Storage devices – Hydrogen absorbed in reversible metal hydride
ISO 17268:2012	Gaseous hydrogen land vehicle refuelling connection devices
ISO/TS 19880-1:2016	Gaseous hydrogen – Fuelling stations – Part 1: General requirements (hier sind einige Revisionen in Arbeit z. B.: Dispenser, Valves, Hoses, Fuel quality, etc.)
ISO/TS 19883:2017	Safety of pressure swing adsorption system for hydrogen separation and purification
ISO 22734-1:2008	Hydrogen generators using water electrolysis process – Part 1: Industrial and commercial applications
ISO 22734-2:2011	Hydrogen generators using water electrolysis process – Part 2: Residential applications
ISO 26142:2010	Hydrogen detection apparatus – Stationary applications

len und internationalen Normen gleichlautend, oft tragen sie auch gleiche Bezeichnungen wie ISO 7225/ÖNORM EN ISO 7225/DIN EN ISO 7225 „Ortsbewegliche Gasflaschen – Gasflaschen-Kennzeichnung“. Oft unterscheiden sich die nationalen Normen aber in Details, was das Genehmigungsverfahren für Wasserstoffanwendungen auf internationaler Ebene deutlich verkompliziert.

Das **ISO/TC 197** ist das Internationale Technische Komitee (TC) für Wasserstofftechnologien innerhalb der ISO, dessen Zuständigkeitsbereich die Entwicklung von Normen für Wasserstoffkomponenten und -systemen im Bereich Produktion, Speicherung, Transport, Messung und Nutzung ist. Derzeit sind 21 Staaten am Entwurfsprozess beteiligt, die aktuellen Normen sind im Internet angeführt [192]. Bis dato wurden vom ISO/TC 197 die in Tab. 9.3 aufgelisteten Dokumente veröffentlicht.

Regelwerke für wasserstoffbetriebene Fahrzeuge

Technische Regelwerke werden im Unterschied zu Normen ohne Beteiligung von Normungsinstituten etwa durch internationale Institutionen, Hersteller, Lieferanten oder große Anwender erstellt, siehe etwa [65, 271].

Eine umfangreiche Liste von nationalen und internationalen Regelwerken zum Thema Wasserstoff ist im Internet zu finden [181].

Ende 2003 sind unter Federführung der UNECE die Arbeitsgruppen SGS (Subgroup on Safety) und SGE (Subgroup on Environment) mit dem Ziel gegründet worden, binnen maximal 10 Jahren eine Globale Technische Richtlinie (GTR) für Wasserstoffanwendungen für den Fahrzeugsektor zu erarbeiten. Die beiden Arbeitsgruppen wurden dem Arbeitskreis WP. 29 (World Forum for Harmonization of Vehicle Regulations) und den Untergruppen „GRSP“ (Working Party on Passive Safety) und „GRPE“ (Working Party on Pollution and Energy) untergeordnet.

Am 27. Juni 2013 wurde mit der **GTR Nr. 13** (Global technical Regulation) die **globale technische Richtlinie für wasserstoffbetriebene Fahrzeuge** veröffentlicht. Die GTR enthält u. a. sicherheitstechnische Anforderungen für das mit Wasserstoff betriebene Fahrzeug und spezielle Anforderungen für Komponenten und Subsysteme. Sowohl flüssige als auch verdichtete, gasförmige Speicherung im Fahrzeug wird betrachtet [346].

Im Folgenden werden beispielhaft Sicherheitsfragen für einige Anwendungen besprochen, zur Vertiefung sei auf die Literatur verwiesen [176, 178, 182, 255, 327].

9.2.4 Vergleichender Brandversuch für Fahrzeugtanks

Die Bildreihe Abb. 9.3 zeigt einen vergleichenden Brandtest zweier Fahrzeuge mit Wasserstoffdrucktank (links) und konventionellem Benzintank (rechts). An den Tanks beider Fahrzeuge wurde eine 1,6 mm große Öffnung angebracht und der Tank in Brand gesteckt [330]. Die Bilder zeigen folgenden Verlauf des Versuchs:

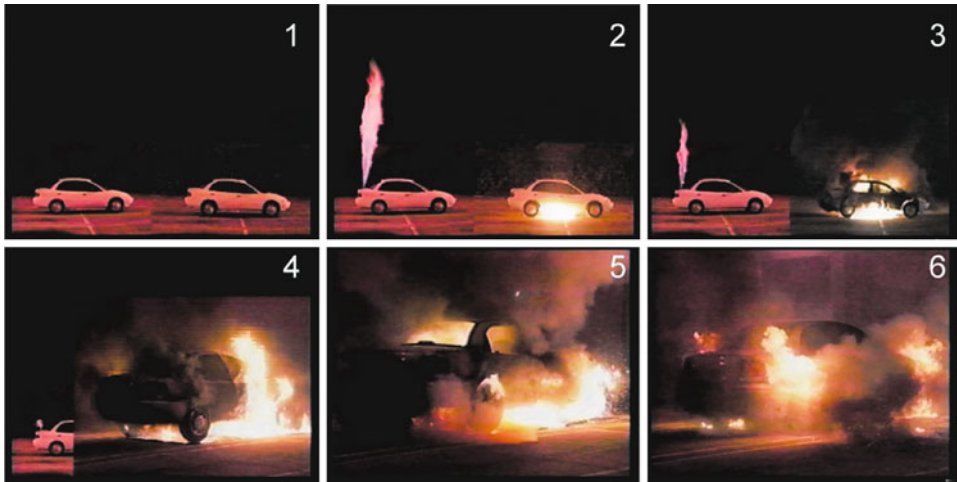


Abb. 9.3 Brandtestreihe mit Tanks für Wasserstoff (*links*) und Benzin (*rechts*) nach 0, 3, 60, 90, 140 und 160 s [330]

1. Bei beiden Fahrzeugen erfolgt die Zündung in unmittelbarer Umgebung des Lecks.
2. Nach 3 s entsteht am Tank des wasserstoffbetriebenen Fahrzeuges durch das mit großem Druck ausströmende Gas eine hohe Stichflamme. Beim benzinbetriebenen Fahrzeug gerät die Benzinlache unter dem Fahrzeug in Brand.
3. Nach 60 s hat der Druck im Wasserstofftank soweit abgenommen, dass die Flamme kleiner wird. Das Benzinfeuer breitet sich aus.
4. Nach 90 s ist der Wasserstoff nahezu vollständig ausgeströmt, die Flamme erlischt. Die Temperatur im Inneren des wasserstoffbetriebenen Fahrzeuges geht nach einem Spitzenwert von 19,4 °C wieder zurück, die Spitzentemperatur der Heckscheibe beträgt 47 °C. Am benzinbetriebenen Fahrzeug entzünden sich Reifen und Kunststoffteile der Karosserie.
5. Nach 140 s ist das Feuer am wasserstoffbetriebenen Fahrzeug vollständig erloschen, das Fahrzeug bleibt bis auf die Umgebung des Lecks unversehrt. Das Benzinfeuer hat auf den Innenraum übergegriffen.
6. Nach 160 s steht das benzinbetriebene Fahrzeug vollständig in Flammen.

9.2.5 Prüfstände für Wasserstoffanwendungen

Vor der Inbetriebnahme oder Befüllung von Wasserstoff führenden **Bauteilen** müssen Luft und Sauerstoff durch Evakuieren oder Spülen vollständig aus dem System entfernt werden. Üblich ist die Druckwechselspülung mit Stickstoff, bei der ein Behälter mehrmals mit Stickstoff unter Druck gefüllt und wieder entleert wird. Bei kryogenen Anwendung ist eine Spülung nur mit Helium sinnvoll, das als einziges Gas einen tieferen Gefrierpunkt

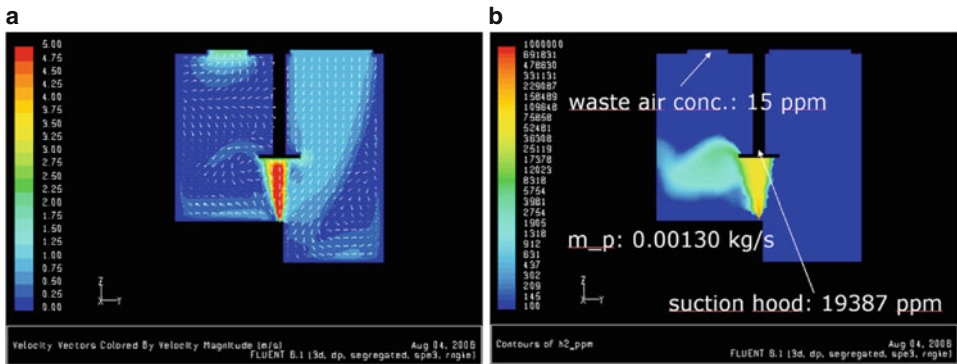


Abb. 9.5 Strömungsgeschwindigkeit (a) und Gaskonzentration (b) H₂ (300 K) [291]

Betrachtet wurde eine Motorenprüfstandszelle mit Frischluft/Abluft (keine Zirkulation) und einem Motor mit Wasserstoffzufuhr. Der Prüfstand verfügt über eine Absaughaube, die genau über dem Prüfmotor positioniert ist, um austretenden Wasserstoff abzusaugen bevor er sich in der gesamten Testzelle ausbreitet. Es wurde ein Gasleck in der Wasserstoffversorgung mit 3 mm Durchmesser nahe dem Testmotor angenommen. Abb. 9.4 zeigt das Modell. Die Simulation erfolgte für drei Varianten für ausströmende Gase mit 7 bar Druck: „Wasserstoff warm“ bei 300 K, „Wasserstoff kalt“ bei 150 K und „Methan warm“ bei 300 K.

Als Ergebnisse der Simulation sind das räumliche Feld für Strömungsgeschwindigkeit und Gaskonzentration in Abb. 9.5 bis 9.7 dargestellt.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Für warmen Wasserstoff ergab sich eine enge Säule entflammaren Gaskemischs mit über 40.000 ppm Wasserstoff. Das Gemisch wurde vollständig von der Absaughaube abgezogen, so dass sich im Prüfraum keine explosive Gaskonzentration bildete.

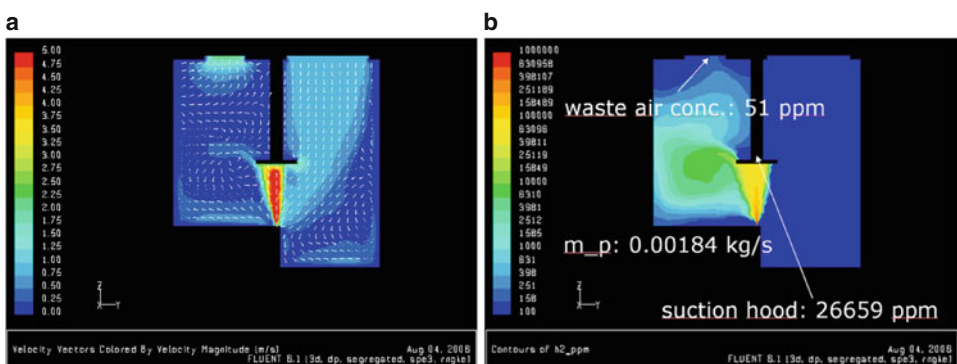


Abb. 9.6 Strömungsgeschwindigkeit (a) und Gaskonzentration (b) H₂ (150 K) [291]

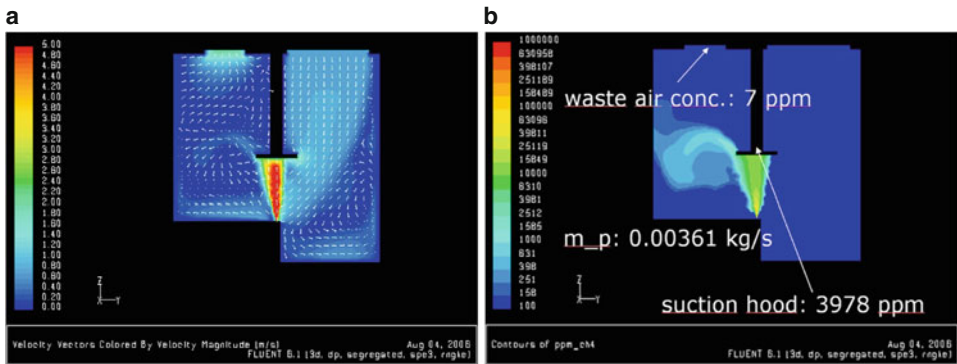


Abb. 9.7 Strömungsgeschw. (a) und Gaskonzentration (b) Methan (300 K) [291]

- Für kalten Wasserstoff wurden sehr ähnliche Resultate gewonnen. Aufgrund der höheren Dichte des eingebrachten Gases war sowohl die eingebrachte Masse als auch die Säule des entflammaren Gasgemischs höher bzw. breiter. Das Gas wurde trotzdem von der Absaughaube abgezogen.
- Für warmes Methan ist die Zone, in der zündfähiges Gemisch ($UEG_{CH_4} = 44.000 \text{ ppm}$) gebildet werden kann, deutlich kleiner. Die Grenze zur Zündfähigkeit wurde während der ganzen Testphase nicht überschritten.

In allen drei Fällen wurde eine hohe Gasgeschwindigkeit im Kern des Leckstrahls beobachtet. Im Falle eines horizontal liegenden Lecks muss davon ausgegangen werden, dass der Großteil des austretenden Gases sich durch den Raum verteilt, bis es an eine Wand trifft. Dieser Effekt tritt umso stärker auf, je höher der Druck der Versorgungsdruckleitung des Wasserstoffs ist.

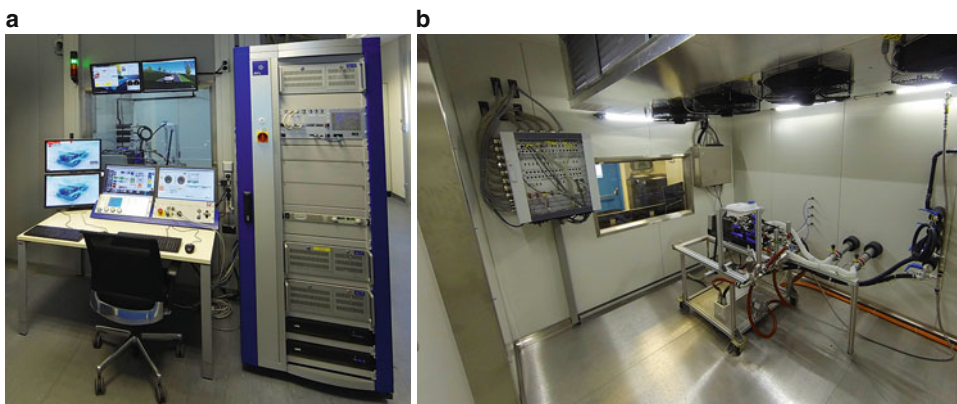


Abb. 9.8 Steuerungswarte und Brennstoffzellenprüfstand HIFAI RSA am HyCentA

Abschließend sei noch erwähnt, dass aufgrund des Masseflusses und der Konzentration das Gefahrenpotential für LPG oder Propan definitiv höher liegt als bei Wasserstoff, da zündfähiges Gemisch schon bei 1,7 Vol% auftritt und aufgrund der höheren Dichte deutlich mehr brennbare Masse aus demselben Leck austritt.

Derartige Simulationen des Strömungsfelds und der Gaskonzentrationsverteilung werden auch für Tunnelanlagen und Parkhäuser durchgeführt.

Im Folgenden werden **Komponenten** eines Wasserstoffprüfstands besprochen, die eine spezielle Modifikation bei der Verwendung von Brenngasen benötigen bzw. zusätzlich aufgebaut werden [291]. Einen ausgeführten Prüfstand zeigt Abb. 9.8.

Konzentrationsmessung

Bei der Messung von Gaskonzentrationen in Prüfständen sind grundsätzlich zwei Anwendungsfälle zu unterscheiden:

- Die Detektierung zur Erfassung von Lecks und für Sicherheitsanwendungen mit einem Messbereich bis etwa zur unteren Explosionsgrenze
- Die Konzentrationsmessung für Steuerungs- und Regelungszwecke mit einem Messbereich von 0 bis 100 Vol% Brenngas in verschiedenen Medien.

In Tab. 9.4 sind häufig eingesetzte Messprinzipien und typische Messbereiche für Sensoren zur Messung von Wasserstoffkonzentrationen aufgelistet, wobei die ersten vier für die Wasserstoffdetektierung eingesetzt werden können, die letzten drei vorwiegend für Steuerungs- und Regelungsaufgaben. Daneben befinden sich weitere Sensoren in Verwendung oder Entwicklung, die andere wasserstoffspezifische Änderungen erfassen, wie etwa optische Eigenschaften, Viskosität u. a., Details siehe Literatur und Hersteller [11, 18, 28, 48, 59, 74, 93, 253, 267].

Im Fall eines Gaslecks muss der Sensor sehr rasch das austretende Gas erfassen, um notwendige Maßnahmen so schnell wie möglich einzuleiten. Die Wahl des Anbringungs-ortes des Sensors ist je nach Art des Gases verschieden. Für Gase mit einer höheren Dichte als Luft sollte der Sensor nahe dem Fußboden liegen. Für Gase mit einer niedrigeren Dichte

Tab. 9.4 Messprinzipien und Messbereiche von Wasserstoffsensoren

Messprinzip	Messbereich [Vol%]	
	Nachweisgrenze	Obere Grenze
Wärmetönung (katalytische Sensoren)	0,003	4
Widerstand von Halbleitermetalloxiden	0,0015	2
Elektrochemisch mit O ₂	0,0015	0,3
Thermoelektrisch	–	10
Elektrochemisch ohne O ₂	<0,01	100
Schallgeschwindigkeit	–	100
Wärmeleitfähigkeit	–	100

te als Luft, wie beispielsweise Wasserstoff, sollte der Sensor an der höchsten Stelle des Raumes angebracht werden. Vorzugsweise sollte dieser Platz nahe dem Motor bzw. dem Lüftungssystem sein. Für Wasserstoffanwendungen sollte man zusätzlich einen Sensor mit höherer Empfindlichkeit (< 1000 ppm) im Abluftsystem anbringen, um so ein Leck zu entdecken, bevor der Prüfstand mit Wasserstoff kontaminiert ist.

Prüfstandsbelüftungssystem

Aufgaben der Prüfstandsbelüftung sind das Verhindern der Ansammlung einer kritischen Konzentration austretender Gase sowie das Abführen der Abwärme und damit Begrenzung der maximalen Oberflächentemperatur (heiße Maschinenteile, Auspufftopf, Kühler).

Durch eine Querbelüftung mit separaten Frischluft- und Abluftventilatoren wird eine Rezirkulation des Brenngases verhindert. Um einen unnötig hohen Energieverbrauch zu verhindern und die Temperatur des Prüfraums zu kontrollieren, wird der Raum mit einem geschwindigkeitsregulierbaren Ventilator belüftet. Die Belüftung wird durch einen Temperatursensor gesteuert, der je nach momentaner Wärmeabgabe des Motors die Belüftung reguliert. Wenn der Gasetektor kritische Konzentrationen an Wasserstoff registriert, wird die Belüftung auf Maximum geschaltet, damit das gebildete Gas so schnell wie möglich entfernt und die Bildung einer explosiven Atmosphäre verhindert wird. Das Durchsatzvolumen der Belüftungsvorrichtung variiert je nach Raumgröße und erwarteter Wärmeabstrahlung des Motors. Um die Bildung explosionsfähiger Gemische zu verhindern, sollte die Lüftung standardmäßig zwischen 50 bis 100 Raumluftwechsel pro Stunde ermöglichen. Je 100 kW Abwärme sollte man ca. $30.000 \text{ m}^3/\text{h}$ Frischluft einbringen [291].

Elektronisches Kontrollsystem

Es gibt wie erwähnt zwei Möglichkeiten, die Gefahr einer Explosion zu verhindern: Die erste Möglichkeit besteht darin, die Bildung von explosiven Atmosphären zu verhindern, die zweite darin, das Auftreten von Zündquellen zu vermeiden.

Muss in einem Prüfstand für Wasserstoffanwendungen im normalen Betrieb mit dem Auftreten explosionsfähiger Atmosphären gerechnet werden, sind alle elektrischen Geräte ex-geschützt auszuführen. Dies bedeutet einen erheblichen finanziellen Aufwand von der Beleuchtung über Mess- und Laborgeräte bis hin zu den elektrischen Einrichtungen.

In Motorprüfständen wird im normalen Betrieb kein Gasaustritt erwartet, dieser stellt einen Störfall dar. Deswegen werden nur elektronische Geräte explosionsgeschützt ausgeführt, die für die Sicherheitsmaßnahmen bei Gasaustritt in Betrieb sind. Alle anderen Installationen sind für normalatmosphärische Bedingungen ausgelegt. Diese Geräte müssen im Störfall bei Detektion von Wasserstoff sofort ausgeschaltet werden. Da ein Motorprüfstand immer Zündquellen besitzt (heiße Oberflächen, etwa am Auspuffrohr bis zu 800°C), ist es nicht möglich, alle Zündquellen aus dem Prüfstand zu entfernen. So ist es notwendig, alle Sicherheitsvorkehrungen auf das Verhindern von zündfähigen Gasgemischen zu fokussieren. Dazu dient ein elektronisches Kontrollsystem zur kontinuierlichen Überwachung von Gas- und Feuerdetektionssystem, Stromversorgung, Treibstoffversorgung und Ventilationssystem. Im Störfall löst das Kontrollsystem Alarm aus und entschei-

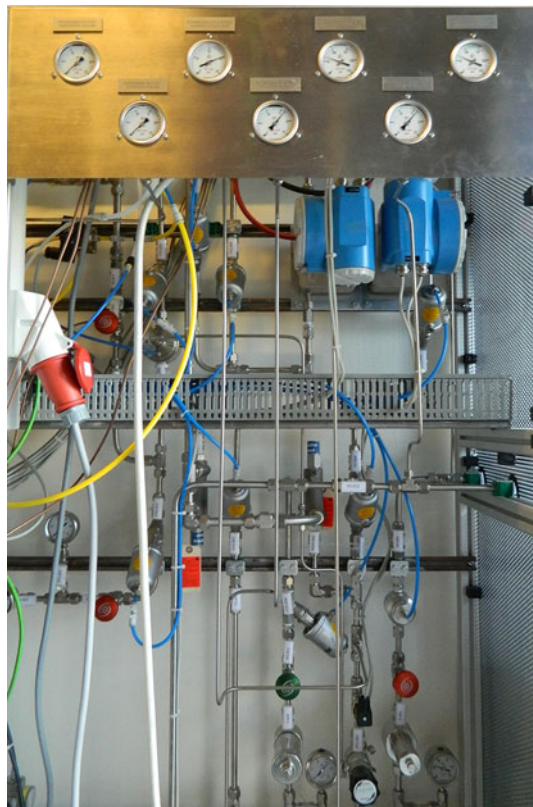
det, wo die Stromversorgung unterbrochen wird, ob das Ventilationssystem auf Maximum geschaltet wird oder ob alle Lüftungen feuersicher verschlossen werden. Die Treibstoffversorgung wird in jedem Fall abgeriegelt [291].

Gasspeicherung und Gasversorgung

Je nach Anwendungsfall wird Wasserstoff zur Prüfstandsversorgung flüssig oder gasförmig in Druckbehältern in einem Nebenraum oder im Freien gespeichert. In einem Druckgaslager wird Wasserstoff in Hochdruckgaszylindern in einem belüfteten Raum in Bündeln zu 12 bis 16 Flaschen gelagert. Sicherheitsstandards schreiben einen minimalen Abstand von Gebäuden und öffentlichen Straßen, explosionssichere Installationen, Beleuchtungen und entsprechende Ventilatoren für den Gasraum vor. Je nach Wasserstoffverbrauch müssen regelmäßig neue Gasflaschen angeliefert werden. Der Wasserstoff wird flüssig oder gasförmig in Leitungen zum Prüfstand geführt. Im Falle tiefkalter Anwendungen sind alle Leitungen vakuumisoliert auszuführen und es ist zu beachten, dass Flüssigwasserstoffsysteme als offene Systeme auszuführen sind. Für die Befüllung sind Rückgasleitungen auszulegen, vgl. Abschnitt Speicherung und Transport. Im Falle flüssi-

Abb. 9.9

Wasserstoffversorgung am
Brennstoffzellenprüfstand



ger Speicherung bei etwa 4 bis 8 bar und gasförmigem Verbrauch wird der Wasserstoff in einem Verdampfer mit Umgebungswärme verdampft und bei Bedarf auf höheren Druck gebracht. Dabei ist es energetisch günstiger, technisch aber aufwändiger, die Verdichtung durch eine Krypumppe vor der Verdampfung durchzuführen, als durch einen Verdichter danach.

Zur Versorgung der Testzelle mit Wasserstoff ist ein Modul erforderlich, das über Sicherheitseinrichtungen verfügt und das mit Inertgas (Stickstoff) durchspült werden kann. Abb. 9.9 zeigt ein Modul mit der entsprechenden Sicherheitseinrichtungen, Massenstrommesser sowie Druck- und Temperatursensorik. Weiters kann Inertgas für Spülzwecke in das Rohrwerk geleitet werden, um die Anlage bei längeren Betriebsunterbrechung oder Wartungsarbeiten zu inertisieren.

Regelung und Standards

Ein Motorenprüfstand unterliegt den lokalen Sicherheitsstandards und Auflagen für Prüfstände. Seit 1995 basieren die Auflagen in Österreich auf den „European Standards“, folgende Normen und Auflagen sind zu erfüllen:

- Standard für Gasversorgungsanlagen
- Richtlinien für die Versorgung mit verflüssigten Gasen
- ÖVGW Richtlinien
- Richtlinien für Arbeitsplätze
- Richtlinien für die Sicherheit von Maschinen
- Standard für Druckgeräte
- Mobile Druckgeräte
- ATEX Standard und VEXAT-Dokument
- Aufstellung technischer und organisatorischer Vorsichtsmaßnahmen und Aktivitäten im Störfall.

9.2.6 Sicherheit am HyCentA

Am Beispiel der Anlage des HyCentA, siehe Abb. 9.10, soll in diesem Abschnitt exemplarisch auf die sicherheitstechnischen Bestimmungen einer gewerblichen Anlage zur Nutzung von Wasserstoff eingegangen werden [180].

Sicherheitsgutachten

Grundlage des Sicherheitskonzepts stellt das von einem unabhängigen Ziviltechniker erstellte **sicherheitstechnische Gutachten** dar. Die folgenden Maßnahmen sind vorgesehen:

- Die Lagerstätte sowie die Förderanlagen und Abgabestellen für Wasserstoff werden durch einen 2,5 m hohen Schutzzaun vor dem Zugriff durch Unbefugte gesichert. Die-



Abb. 9.10 Anlage am HyCentA

ser Schutzzaun ist so angelegt, dass um den Lagerbehälter eine Schutzzone von 5 m gewährleistet ist.

- Definition der Schutzzonen:
 - 0,2 m um die Betankungseinrichtung: Zone 1
 - 2,0 m um die Betankungseinrichtung: Zone 2
 - 0,2 m Kugelradius um die Zapfpistole: Zone 1
 - 5,0 m Kugelradius um das Fahrzeug: Zone 2
 Innerhalb der Schutzzone dürfen sich keine Zündquellen, öffentliche Verkehrswege, Schächte oder Kanaleinläufe, Kellerabgänge und wie immer geartete Lagerungen befinden.

Die Lagerstätte und die Abgabestelle sind entsprechend zu beschildern. Die folgenden Warn- und Verbotstafeln sind vorgesehen, siehe Abb. 9.11.

- Die Abgabestelle sowie die Betankungsfläche sind mit einem Flugdach zum Schutz vor Sonneneinstrahlung und Niederschlägen ausgestattet.
- Die elektrische Beleuchtung der Abgabestelle wird in EX-Schutz-Ausführung (gemäß VEXAT) ausgeführt. Die Ansteuerung erfolgt automatisch in Abhängigkeit vom Tageslicht und gewährleistet eine Mindestlichtstärke von 300 lx.
- Ein Gaswarngerät ist vorgesehen, welches optische und akustische Warnmeldungen bei der Abfüllstelle sowie in der zentralen Warte anzeigt:



Abb. 9.11 Warn- und Verbotsschilder am HyCentA (von *links* nach *rechts*): – Verbotsschilder „Feuer, offenes Licht und Rauchen verboten“ – Verbotsschilder „Mobilfunk verboten“ – Verbotsschilder „Zutritt für Unbefugte verboten“ – Verbotsschilder „Fotografieren verboten“ – Gebotsschilder „Gehörschutz und Augenschutz tragen“ – Warnschilder „Warnung vor explosionsgefährlichen Stoffen“ – Warnschilder „Warnung vor explosionsfähiger Atmosphäre“

WARNUNG: bei Erreichen von 20 % UEG

ALARM: bei Erreichen von 40 % UEG; führt zum Ansprechen der Not-Aus-Routine

- Die Betankungsfläche ist als befestigte Dichtbetonfläche ausgeführt, wobei der Ableitwiderstand einen Wert von $10^5 \Omega$ nicht überschreiten darf, um elektrostatische Aufladungen zu vermeiden.

Not-Aus-Matrix

Die sogenannte Not-Aus-Matrix beschreibt die in der elektronischen Anlagensteuerung implementierten Not-Aus-Kreise sowie deren Verschaltung untereinander. Die Not-Aus-Matrix stellt einen wesentlichen Bestandteil des Sicherheitskonzepts dar. Folgende Not-Aus-Kreise sind am HyCentA installiert:

Haupt Not-Aus Betätigung/Ansprechen:

- Haupt-Not-Aus Taster am Prüfstand
- Not-Aus Taster am Gelände (Eindrückscheibe)
- H_2 -Konzentration 40 % UEG in der Warte

Abschaltungsbereich:

- Leistungselektronik (220 V) der gesamten Anlage
- Versorgungsventile zu
- Verdichter im sicheren Aus-Zustand
- Anlage im sicheren Aus-Zustand
(außer USV, Torantrieb, Sicherheitsleittechnik, Beleuchtung)

Not-Aus H_2 -Tankanlage Betätigung/Ansprechen:

- Not-Aus Taster an der Tankanlage
- Druck-Überwachung LH_2 -Tank
- Erdungs-Problem (bei Betankung)

Abschaltungsbereich:

- Elektrische Anschlüsse an der Tankanlage
- Ventile am Standtank zu

Not-Aus LH₂-Zapfsäule Betätigung/Ansprechen:

- Not-Aus Taster an der Zapfsäule

Abschaltungsbereich:

- LH₂-Zapfsäule: Kaltventil zu
- Konditionierbehälter: Kaltventil zu

Not-Aus rechte und linke Prüfzelle Betätigung/Ansprechen:

- Not-Aus Taster in der Warte
- H₂-Konzentration 40 % UEG an einem der beiden Sensoren in der Prüfzelle

Abschaltungsbereich:

- Alle Versorgungsleitungen zu
- Prüfstelle spannungslos (außer Sensorik, Beleuchtung, Lüftung)
- Querlüftung aktiviert

Not-Aus Verdichter Betätigung/Ansprechen:

- Not-Aus Taster an der GH₂-Zapfsäule
- Not-Aus Taster im Steuerraum des Verdichters
- Kühlttemperaturen > 70 °C
- Gasvordruck zu gering
- Eingangsdruck Zapfsäule
- H₂-Konzentration 40 % UEG an einem der beiden Sensoren im Gasraum

Abschaltungsbereich:

- Alle Ventile am Verdichter zu
- Warnlampe am Verdichter

TÜV

Um die Funktionalität der Anlage sicherzustellen, schreibt der Anlagenerbauer vor, dass die Funktion und die Sicherheit gewisser Komponenten vom TÜV geprüft wird. Diese Komponenten müssen teils periodisch, teils nur einmalig bei der Errichtung kontrolliert werden. Die folgenden Komponenten der Anlage besitzen ein TÜV-Zertifikat:

- **Elektro-TÜV:** Die gesamte Elektrik der Anlage ist periodisch zu überprüfen. Dazu zählen u. a. auch der Blitzschutz und die Messung des Erdungswiderstandes. Die Überprüfung erfolgt abhängig vom Anlagenbereich jährlich bzw. alle drei Jahre.
- **Druck-TÜV:** Druckbehälter sind abhängig vom Gefahrenpotenzial nach unterschiedlichen Zeitintervallen wiederkehrend zu überprüfen. In der Regel erfolgt eine erste äußere Untersuchung nach 2 Jahren, eine innere Untersuchung nach 6 Jahren und eine Druck- und Dichtheitsprüfung nach 12 Jahren. Die Überprüfung der Füllstelle erfolgt alle 3 Jahre.
- **Tor-TÜV:** Auch die Funktion und die Sicherheit des Schiebetors an der Einfahrt auf das Gelände muss sichergestellt werden. Die entsprechende Kontrolle durch den TÜV findet jährlich statt.

CE-Konformitätserklärung

Für die gesamte Anlage bestehend aus Verdichtereinheit, Zapfsäule für gasförmigen Wasserstoff, Prüfcontainer, Konditionierbehälter, Heliumstation, Flüssigtankstelle, Standtanks für flüssigen Wasserstoff und flüssigen Stickstoff sowie den erforderlichen Rohrleitungen und Ausrüstungsteilen gibt es eine **CE-Konformitätserklärung**. Diese nimmt auf die folgenden Richtlinien Bezug:

- Druckgeräte richtlinie
- Maschinenrichtlinie
- Niederspannungsrichtlinie
- Richtlinie für elektromagnetische Verträglichkeit
- Richtlinie für einfache Druckbehälter
- Richtlinie für Explosionsschutz

In der Konformitätserklärung wird bestätigt, dass die Anlage und alle Komponenten den oben genannten Richtlinien entsprechen. Unter anderem sind die folgenden Unterlagen eingeschlossen:

- Eine **Gefährdungsbeurteilung**
(gemäß Betriebssicherheitsverordnung und Arbeitsschutzgesetz)
- Ein gefährdungsbeurteilendes **Explosionsschutzdokument** (gemäß VEXAT)
- Ein **EX-Zonen Plan**

Gewerberechtliche Genehmigung

Aufgrund des vorliegenden Sicherheitskonzepts, der Konformitätserklärung und den TÜV-Zertifikaten wurde der HyCentA Research GmbH gemäß Gewerbeordnung § 81 [39] die **gewerberechtliche Genehmigung** als Wasserstoff-Abgabestelle und Versuchsanlage erteilt.

Literatur

1. Abanades, S.; Charvin, P.; Flamant, G.; Neveu, P.: Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy. *Energy* 31, S. 2805–2822, 2006
2. Akansu, S.; Dulger, Z.; Kahraman, N.; Veziroglu, T.; Internal combustion engines fueled by natural gas-hydrogen mixtures. *Int. J. Hydrogen Energy* 29, S. 1527–1539, 2004
3. Alstom, <http://www.alstom.com/press-centre/2017/03/alstoms-hydrogen-train-coradia-ilint-first-successful-run-at-80-kmh/>, 20.10.2017
4. Althytude Website; www.althytude.info
5. American National Standards Institute – ANSI, <http://www.ansi.org>
6. American Physical Society, <http://www.aps.org>
7. AMS, American Meteorological Association, Kiehl, J. T.; Trenberth K.: Earth's Annual Global Mean Energy Budget. *Bulletin of the American Meteorological Society* 78 (2), S. 197–208, 1997 [http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0477\(1997\)078%3C0197%3AEAGMEB%3E2.0.CO%3B2](http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/1520-0477(1997)078%3C0197%3AEAGMEB%3E2.0.CO%3B2) (24.07.2017)
8. Aral AG, <http://www.aral.de>
9. ARC Ivy Mike ID 558592, <http://www.archives.gov/research/arc/index.html> (14.01.2010)
10. Arianespace, <http://www.arianespace.com/site/index.html> (14.01.2010)
11. Aroutiounian, V. M.: Hydrogen Detectors. *Int. Sc. J. for Alternative Energy and Ecology*, ISJAE 3 (23), S. 21–31, 2005
12. Arpe, H.-J.: *Industrielle Organische Chemie*. 6. Auflage. ISBN 9783527315406 Verlag Wiley-VCH, Weinheim 2007
13. ASTM International Standards Worldwide (American Society for Testing and Materials), <http://www.astm.org>
14. ATEX Richtlinien, Druckgeräte online, <http://www.druckgeraete-online.de/seiten/frame10.htm> (20.10.2017)
15. Atkins, P.; de Paula, J.: *Physikalische Chemie*. 4. Auflage. Verlag Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 9783527315468, 2006
16. Baehr, H.; Kabelac, S.: *Thermodynamik*. 13. Auflage, Springer Verlag Wien New York, ISBN 9783540325130, 2006
17. Barnstedt, K.; Ratzberger, R.; Grabner, P.; Eichlseder, H.: Thermodynamic investigation of different natural gas combustion processes on the basis of a heavy-duty engine. *SAGE International Journal of Engine Research*, 2016, Vol. 17(1), S. 28–34
18. Baselt, D.R.; Fruhberger, B.; Klaassen, E. et al.: Design and performance of a microcantilever-based hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B* 88, S. 120–131, 2003
19. Basshuysen, R. van; Schäfer, F. (Hrsg): *Handbuch Verbrennungsmotor*. 7. Auflage. Springer Fachmedien, Wiesbaden, ISBN 9783658046774, 2015

20. Basshuysen, R. van; Schäfer, F. (Hrsg.): Handbuch Verbrennungsmotor. 5. Auflage. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, ISBN 9783834806994, 2009
21. Barsoukov, E.; Macdonald, J.R. (Hrsg.): Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition, Wiley, ISBN: 978-0-471-64749-2, 2005
22. Beister, U.; Smaling, R.: Verbesserte Verbrennung durch Wasserstoffanreicherung. Motortechnische Zeitschrift MTZ 66 (10), S. 784–791, 2005
23. Bensmann, B.; Hanke-Rauschenbach, R.; Peña Arias, I.; Sundmacher, K.: Energetic evaluation of high pressure PEM electrolyzer systems for intermediate storage of renewable energies, *Electrochimica Acta*, Volume 110, Pages 570–580, 2013
24. Bezmalinovic, D.; Simic, B.; Barbir, F.: Characterization of PEM fuel cell degradation by polarization change curves, *Journal of Power Sources*, Volume 294, 2015, Pages 82–87, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.047> (20.10.2017)
25. Bliem, M. et al: Energie [R]evolution Österreich 2050, Endbericht, Studie im Auftrag von Greenpeace Zentral- und Osteuropa, 2011
26. BMW AG, <http://www.bmw.com>
27. Brandstätter, S., Striednig, M., Aldrian, D., Trattner, A. et al., “Highly Integrated Fuel Cell Analysis Infrastructure for Advanced Research Topics,” SAE Technical Paper 2017-01-1180, 2017, doi:10.4271/2017-01-1180.
28. Bronkhorst High-Tech B.V., <http://www.bronkhorst.com>
29. Brueckner-Kalb, J. R.; Kroesser, M.; Hirsch, C.; Sattelmayer, T.: Emission characteristics of a premixed cyclic-periodical-mixing combustor operated with hydrogen-natural gas fuel mixtures. ASME Turbo Expo: Power for Land, Sea and Air, No. GT2008-51076, Berlin 2008
30. Bundesgesetz zum Schutz vor Immissionen durch Luftschadstoffe (Immissionsschutzgesetz – Luft, IG-L), BGBl. I Nr. 115/1997, BGBl. II Nr. 417/2004 <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=10011027> (24.07.2017)
31. Bundesgesetzblatt der Republik Deutschland [45], Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (ErneuerbareEnergien-Gesetz – EEG 2017)
32. Bundesgesetzblatt der Republik Deutschland [45], Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen, Chemikaliengesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 20. Juni 2002 (BGBl. I S. 2090), zuletzt geändert durch Artikel 231 der V. v. 31. Oktober 2006 (BGBl. I S. 2407)
33. Bundesgesetzblatt der Republik Deutschland [45], Neunte Verordnung zum Geräte- und Produktsicherheitsgesetz (Maschinenverordnung) vom 12. Mai 1993 (BGBl. I S. 704), zuletzt geändert durch Artikel 1 V v. 18. 6. 2008 I 1060
34. Bundesgesetzblatt der Republik Deutschland [45], Vierzehnte Verordnung zum Geräte- und Produktsicherheitsgesetz (Druckgeräteverordnung) (14. GPSGV)
35. Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich [44], BGBl II Nr. 309/2004 Verordnung explosionsfähige Atmosphären 2004 (VEXAT)
36. Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich [44], BGBl Nr. 450/1994 i. d.F. BGBl. I Nr. 159/2001, Arbeitnehmerinnenschutzgesetz 2001 (AschG)
37. Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich [44], BGBl. I Nr. 53/1997 Chemikaliengesetz 1996 (ChemG)
38. Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich [44], BGBl. II Nr. 426/1999 Druckgeräteverordnung 1999 (DGVO)
39. Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich [44], BGBl. Nr. 194/1994 Gewerbeordnung 1994 (GewO)
40. Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich [44], Maschinen-Sicherheitsverordnung 2010 – MSV 2010, BGBl. Nr. 282/2008
41. Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich [44], Ökostromgesetz – ÖSG, BGBl. I Nr. 149/2002, zuletzt geändert durch das Bundesgesetz BGBl. I Nr. 44/2008

42. Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, Schwebverordnungs, BGBl. II Nr. 201/2013
43. Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich. BGBl, II Nr, 417/2004 Änderung der Kraftstoffverordnung 1999, <http://www.ris.bka.gv.at>
44. Bundeskanzleramt Österreich, <http://www.ris.bka.gv.at> (24.07.2017)
45. Bundesministerium für Justiz und Verbraucherschutz (Deutschland), <http://www.gesetze-im-internet.de/> (24.07.2017)
46. Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft: Energie in Österreich, bm.wfw, 2017, <https://www.bmwf.gv.at/EnergieUndBergbau/Energiebericht/Seiten/default.aspx> (24.07.2017)
47. Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie: Technologiekompetenz Verkehr in Österreich. bm.vit 2007
48. Butler, M. A.; Sanchez, R.; Dulleck, G. R.: Fiber Optic Hydrogen Sensor. Sandia National Laboratories, May 1996
49. Bysveen, M.: Engine characteristics of emissions and performance using mixtures of natural gas and hydrogen. Energy 32, S. 482–489, 2007
50. California Fuel Cell Partnership, MEDIUM- & HEAVY-DUTY FUEL CELL ELECTRIC TRUCK ACTION PLAN FOR CALIFORNIA, www.cafcp.org, Oktober 2016
51. CANTERA. Object-oriented open-source software for reacting flows. <http://www.cantera.org>
52. Carter, Robert, et al. “Membrane electrode assemblies (MEAs) degradation mechanisms studies by current distribution measurements”, in: Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications (Eds.: W. Vielstich, H. Yokokawa, H. A. Gasteiger), John Wiley & Sons, Ltd. (Weinheim), vol. 5 (2009): pp. 829.
53. Casaregola L. J., (Stephen F. Skala), U. S. Patent 4,189,916, “Vehicle system for NaK-water-air internal combustion engines”, 26-02-1980
54. CCS Network EU, <http://ccsnetwork.eu/content/ccs-projects> (23.10.2017)
55. Chambers, A.; Park, C.; Terry, R.; Baker, K.: Hydrogen storage in graphite nanofibers. J. Phys. Chem. B. 102, S. 4254–4256, 1998
56. Charvin, P.; Abanades, S.; Flamant, G.; Lemort, F.: Two-step water splitting thermochemical cycle based on iron oxide redox pair for solar hydrogen production. Energy 32, S. 1124–1133, 2007
57. Collier, K.; Mulligan, N.; Shin, D.; Brandon, St.: Emission Results from the New Development of A Dedicated Hydrogen – Enriched Natural Gas Heavy Duty Engine. SAE paper 2005-01-0235, 2005
58. Conference of the Parties, COP 21, Paris 2015, <http://www.cop21paris.org/> (21.07.2017)
59. COSA Instrument, Industrial Instrumentation for Laboratory and Process, <http://www.cosa-instrument.com>
60. Crutzen, P. J.; Mosier, A. R.; Smith, K. A.; Winiwarter, W.: N₂O release from agro-biofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels. Atmos. Chem. Phys. Discuss. 7, S. 11191–11205, 2007
61. Dadiou, A.; Damm, R.; Schmidt, E.: Raketentreibstoffe. Springer Verlag, Wien New York, ISBN 9783211808566, 1968
62. Daimler AG, <http://www.daimler.com>
63. Deutsche Marine, <http://www.marine.de>
64. Das, D.; Veziroglu, T.: Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. IJHE 26, S. 13–28, 2001
65. Deutsche Vereinigung für das Gas- und Wasserfach, <http://www.dvgw.de>
66. Deutsches Museum München, <http://www.deutsches-museum.de>
67. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), <http://www.dlr.de>

68. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), http://www.dlr.de/fb/desktopdefault.aspx/tabid-4859/8069_read-13095/, http://www.dlr.de/dlr/desktopdefault.aspx/tabid-10204/296_read-931/#/gallery/2079 (24.10.2017)
69. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), http://www.dlr.de/dlr/desktopdefault.aspx/tabid-10203/339_read-8244#/gallery/12336 (24.10.2017)
70. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), http://www.dlr.de/dlr/desktopdefault.aspx/tabid-10081/151_read-19469/#/gallery/24480 (24.10.2017)
71. Dimopoulos, P.; Rechsteiner, C.; Soltic, P.; Laemmle, C.; Boulouchos, K.: Increase of passenger car engine efficiency with low engine out emissions using hydrogen natural gas mixtures: A thermodynamic analysis. Int. J. Hydrogen Energy 32, S. 3073–3083, 2007
72. DIN Deutsches Institut für Normung e. V., <http://www.din.de>
73. DOE – Department of Energy USA, DOE Technical Targets for Fuel Cell Systems and Stacks for Transportation Applications, <https://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications> (20.10.2017)
74. Drägersafety, <http://www.draeger.at>
75. Duggan, J.: LS 129 “Hindenburg” – The Complete Story. Zeppelin Study Group, Ickenham, UK, ISBN 9780951411483, 2002
76. Easley, W. L.; Mellor, A. M.; Plee, S. L.: NO formation and decomposition models for DI Diesel engines. SAE paper 2000-01-0582, 2000
77. Ebner, H.; Jaschek, A.: Die Blow-by-Messung – Anforderungen und Messprinzipien. Motor-technische Zeitschrift MTZ 59 (2), S. 90–95, 1998
78. ECHA, European Chemicals Agency, www.echa.europa.eu
79. Edwards, R.; et al: Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context, Well-to-Tank Report Version 4.a, ISBN 978-92-79-33888-5, European Union, 2014
80. Eichlseder, H.: Thermodynamik. Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz, 2009
81. Eichlseder, H.; Grabner, P.; Gerbig, F.; Heller, K.: Advanced Combustion Concepts and Development Methods for Hydrogen IC Engines. FISITA World Automotive Congress, München, Paper F2008-06-103, 2008
82. Eichlseder, H., Grabner, P., Hadl, K., Hepp, C., Luef, R.: Dual-Fuel-Konzepte für mobile Anwendungen. Beitrag zum 34. Internationalen Wiener Motorensymposium, Wien, 25.–26. April 2013
83. Eichlseder, H., Hausberger, S., Wimmer, A.: Zukünftige Otto-DI-Brennverfahren – Thermodynamische Potenziale und Grenzen im Vergleich zum Dieselmotor, 3. Motortechnische Konferenz 2007 „Der Antrieb von Morgen“, Neckarsulm/DE, 22.–23. Mai 2007
84. Eichlseder, H.; Klell, M.; Schaffer, K.; Leitner D.; Sartory M.: Synergiepotential eines Fahrzeugs mit variablem Erdgas/Wasserstoff-Mischbetrieb. Beitrag zur 3. Tagung Gasfahrzeuge, Berlin, 17.–18. September 2008
85. Eichlseder, H.; Klell, M.; Schaffer, K.; Leitner, D.; Sartory, M.: Potential of Synergies in a Vehicle for Variable Mixtures of CNG and Hydrogen. SAE paper 2009-01-1420 in: Hydrogen IC Engines, SP-2251, ISBN 9780768021479, S. 19–28, SAE International 2009
86. Eichlseder, H.; Klütting, M.; Piock, W.: Grundlagen und Technologien des Ottomotors. In der Reihe: List, H. (Hrsg.): Der Fahrzeugantrieb. Springer-Verlag Wien New York, ISBN 9783211257746, 2008
87. Eichlseder, H.; Spuller, C.; Heindl, R.; Gerbig, F.; Heller, K.: Brennverfahrenskonzepte für dieselähnliche Wasserstoffverbrennung. Motortechnische Zeitschrift MTZ 71 (1), S. 60–66, 2010

88. Eichlseder, H.; Wallner, T.; Freymann, R.; Ringler, J.: The Potential of Hydrogen Internal Combustion Engines in a Future Mobility Scenario. SAE – International Future Transportation Technology Conference, SAE paper 2003-01-2267, 2003
89. Eichlseder, H.; Wallner, T.; Gerbig, F.; Fickel, H.: Gemischbildungs- und Verbrennungskonzepte für den Wasserstoff-Verbrennungsmotor. 7. Symposium „Entwicklungstendenzen bei Ottomotoren“. Esslingen, Dezember 2004
90. Eichner, T.: Kryoverdichtung, Erzeugung von Hochdruckwasserstoff. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2005
91. ElringKlinger AG, <https://www.elringklinger.de/de/produkte-technologien/brennstoffzellen> (24.10.2017)
92. Emans, M.; Mori, D.; Krainz G.: Analysis of back-gas behaviour of an automotive liquid hydrogen storage system during refilling at the filling station. Int. J. Hydrogen Energy 32, S. 1961–1968, 2007
93. Endress und Hausner, <http://www.endress.de>
94. Energiesparverband Österreich, http://www.energiesparverband.at/fileadmin/redakteure/ESV/Info_und_Service/Publikationen/Checkliste_Buerogeraete.pdf, (14.08.2017)
95. Energy Economics Group, TU Wien: Szenarien der gesamtwirtschaftlichen Marktchancen verschiedener Technologielinien im Energiebereich. 2. Ausschreibung der Programmlinie Energiesysteme der Zukunft. Wien, 2008
96. Enke, W.; Gruber, M.; Hecht, L.; Staar, B.: Der bivalente V12-Motor des BMW Hydrogen 7. Motortechnische Zeitschrift MTZ 68 (6), S. 446–453, 2007
97. Erren, R. A.: Der Erren-Wasserstoffmotor. Automobiltechnische Zeitschrift ATZ 41, S. 523–524, 1939
98. EU FP6 Integrated Project STORHY, <http://www.storhy.net> (14.10.2017)
99. EU Integrated Project HyFLEET CUTE, <http://www.global-hydrogen-bus-platform.com> (14.10.2017)
100. EUR-Lex – Der Zugang zum EU Recht, <http://eur-lex.europa.eu>
101. Europäische Kommission: Klimapolitik https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_de (24.07.2017)
102. Europäische Kommission: Eurostat: Energy – Yearly statistics 2017. <http://epp.eurostat.ec.europa.eu> (24.07.2017)
103. Europäische Kommission: Energy in figures – Statistical Pocketbook 2016 https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/pocketbook_energy-2016_web-final_final.pdf (24.07.2017)
104. Europäisches Komitee für Normung, Comité Européen de Normalisation CEN, <http://www.cen.eu>
105. Europäisches Zentrum für erneuerbare Energie Güssing GmbH, <http://www.eee-info.net>
106. European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform, http://ec.europa.eu/research/fch/index_en.cfm (14.10.2017)
107. European Network of Transmission System Operators for Electricity, ENTSO Statistical Yearbook 2016, <http://www.entsoe.eu> (24.07.2017)
108. Faaß, R.: Cryoplane, Flugzeuge mit Wasserstoffantrieb. Airbus Deutschland GmbH 2001, http://www.fzt.haw-hamburg.de/pers/Scholz/dglr/hh/text_2001_12_06_Cryoplane.pdf (14.10.2017)
109. Falbe, J.: Chemierohstoffe aus Kohle. Thieme Verlag, Stuttgart 1977
110. FCHEA, <http://www.fchea.org/portable/>, Fuel Cell and Hydrogen Energy Association, (20.10.2017)
111. FCH JU: Fuel Cell Electric Buses – Potential for Sustainable Public Transport in Europe, The Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking, 2015

112. FCH JU: New Bus Refuelling for European Hydrogen Bus Depots, Press Release, www.newbusfuel.eu, 2017
113. Fellinger, T.: Entwicklung eines Simulationsmodells für eine PEM – Hochdruckelektrolyse, Masterarbeit, TU Graz – HyCentA, 2015
114. Fischer, F.; Tropsch, H.: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 59 (4), S. 832–836, 1926
115. Ford Motor Company, <http://www.ford.com>
116. Foust, O. J. (Hrsg.): Sodium-NaK Engineering Handbook. Vol. 1, Gordon and Breach Science Publishers Inc., New York London Paris, ISBN 9780677030203, 1972
117. Francfort, J.; Darner, D.: Hydrogen ICE Vehicle Testing Activities. SAE paper 2006-01-433, 2006
118. Fritsche, U.: Treibhausgasemissionen und Vermeidungskosten der nuklearen, fossilen und erneuerbaren Strombereitstellung. Öko-Institut e. V., Institut für angewandte Ökologie, Darmstadt, 2007, <https://www.oeko.de/oekodoc/318/2007-008-de.pdf> (24.10.2017)
119. Fronius International GmbH, <http://www.fronius.com>
120. Fuel Cell Boat, <http://www.opr-advies.nl/fuelcellboat/efcbabout.html>, <http://www.opr-advies.nl/fuelcellboat/efcbhome.html> (24.10.2017)
121. Fuel Cell Energy, <http://www.fuelcellenergy.com>
122. Furuhashi, S., Kobayashi, Y., Iida, M.: A LH₂ Engine Fuel System on Board – Cold GH₂ Injection into Two-Stroke Engine with LH₂ Pump. ASME publication 81-HT-81, New York, 1981
123. Furuhashi, S.; Fukuma, T.: Liquid Hydrogen Fueled Diesel Automobile with Liquid Hydrogen Pump. Advances in Cryogenic Engineering (31), S. 1047–1056, 1986
124. General Electric Company, http://www.gepower.com/prod_serv/products/gas_turbines_cc/en/h_system/index.htm (14.10.2017)
125. Gerbig, F.; Heller, K.; Ringler, J.; Eichlseder, H.; Grabner, P.: Innovative Brennverfahrenskonzepte für Wasserstoffmotoren. Beitrag zur 11. Tagung – Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors. VKM-THD Mitteilungen, Heft 89, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik der Technischen Universität Graz, 2007
126. Gerbig, F.; Strobl, W.; Eichlseder, H.; Wimmer, A.: Potentials of the Hydrogen Combustion Engine with Innovative Hydrogen-Specific Combustion Processes. FISITA World Automotive Congress, Barcelona 2004
127. Geringer, B.; Tober, W.; Höflinger, J.: Studie zur messtechnischen Analyse von Brennstoffzellenfahrzeugen Hyundai ix35 FCEV, Österreichischer Verein für Kraftfahrzeugtechnik, 2017
128. Glassman, I.: Combustion. 3. Auflage, Academic Press, San Diego, ISBN 9780122858529, 1996
129. Godula-Jopek, A.: Hydrogen Production: by Electrolysis; 1. Auflage, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim, ISBN 978-3-527-33342-4, 2015
130. Göschel, B.: Der Wasserstoff-Verbrennungsmotor als Antrieb für den BMW der Zukunft! 24. Internationales Wiener Motorensymposium, Wien 2003
131. Grabner, P.: Potentiale eines Wasserstoffmotors mit innerer Gemischbildung hinsichtlich Wirkungsgrad, Emissionen und Leistung. Dissertation, Technischen Universität Graz, 2009
132. Grabner, P.; Eichlseder, H.; Gerbig, F.; Gerke, U.: Optimisation of a Hydrogen Internal Combustion Engine with Inner Mixture Formation. Beitrag zum 1st International Symposium on Hydrogen Internal Combustion Engines. VKM-THD Mitteilungen, Heft 88, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik der Technischen Universität Graz, 2006
133. Grabner, P.; Wimmer, A.; Gerbig, F.; Krohmer, A.: Hydrogen as a Fuel for Internal Combustion Engines – Properties, Problems and Chances. 5th International Colloquium FUELS, Ostfildern, 2005

134. Grochala, W.; Edwards, P.: Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen. *Chemical Reviews* 104, No 3, S. 1283–1315, 2004
135. Groethe, M.; Merilo, E.; Colton, J.; Chiba, S.; Sato, Y.; Iwabuchi, H.: Large-scale hydrogen deflagrations and detonations, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, S. 2125–2133, 2007
136. Grossel, S. S.: *Deflagration and Detonation Flame Arresters*. American Institute of Chemical Engineers, New York, ISBN 9780816907915, 2002
137. Grove, W. R.: On a Gaseous Voltaic Battery. *Philosophical Magazine* 21, S. 417–420, 1842
138. Grove, W. R.: On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum. *Philosophical Magazine* 14, S. 127–130, 1839
139. Gstrein, G.; Klell, M.: *Stoffwerte von Wasserstoff*. Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, Technische Universität Graz 2004
140. Gursu, S.; Sherif, S. A.; Veziroglu, T. N.; Sheffield, J. W.: Analysis and Optimization of Thermal Stratification and Self-Pressurization Effects in Liquid hydrogen Storage Systems – Part 1: Model Development. *Journal of Energy Resources Technology* 115, S. 221–227. 1993
141. Gutmann, M.: *Die Entwicklung eines Gemischbildungs- und Verbrennungsverfahrens für Wasserstoffmotoren mit innerer Gemischbildung*. Dissertation Universität Stuttgart, 1984
142. H2Stations, <https://www.netinform.de/H2/H2Stations/Default.aspx>, TÜV Süd (20.10.2017)
143. Haberbush, M.; McNelis, N.: Comparison of the Continuous Freeze Slush Hydrogen Production Technique to the Freeze/Thaw Technique. NASA Technical Memorandum 107324, 1996
144. Hacker, V.: *Brennstoffzellensysteme. Neue Konzepte für Brennstoffzellen und für die Wasserstoffherzeugung*. Habilitationsschrift, Technische Universität Graz 2003
145. Hamann, C. H.; Vielstich W.: *Elektrochemie*. 4. Auflage, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 9783527310685, 2005
146. Hasegawa, T., Imanishi, H., Nada, M., and Ikogi, Y., “Development of the Fuel Cell System in the Mirai FCV,” SAE Technical Paper 2016-01-1185, doi:10.4271/2016-01-1185., 2016
147. Haslacher, R.; Skalla, Ch.; Eichlseder, H.: Einsatz optischer Messmethoden bei der Entwicklung von Brennverfahren für Wasserstoff-Erdgas-Gemische, 6. Dessauer Motoren-Konferenz 2009
148. Heffel, W.; Das, L.M.; Park, S.; Norbeck, M.: An Assessment of Flow Characteristics and Energy Levels from a Gaseous Fuel Injector using Hydrogen and Natural Gas. SAE paper 2001-28-0031, 2001
149. Heffel, W.; Norbeck, J.; Park, Ch.; Scott, P.: Development of a Variable Blend Hydrogen-Natural Gas Internal Combustion Engine. Part 1 – Sensor Development, SAE paper 1999-01-2899, 1999
150. Heindl, R.; Eichlseder, H.; Spuller, C.; Gerbig, F.; Heller, K.: New and Innovative Combustion Systems for the H₂-ICE: Compression Ignition and Combined Processes. SAE paper 2009-01-1421, 2009, *SAE Int. J. Engines* 2 (1), S. 1231–1250, 2009
151. Heitmeir, F.; Jericha, H.: Turbomachinery design for the Graz cycle: an optimized power plant concept for CO₂ retention. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part A: Journal of Power and Energy* 219, S. 147–158, 2005
152. Heitmeir, F.; Sanz, W.; Göttlich, E.; Jericha H.: The Graz Cycle – A Zero Emission Power Plant of Highest Efficiency. 35. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden 2003
153. Helmolt, R. von; Eberle, U.: Fuel cell vehicles: Status 2007. *Journal of Power Sources* 165, S. 833–843, 2007
154. Herdin, G.; Gruber, F.; Klausner, J.; Robitschko, R.: Use of hydrogen and hydrogen mixtures in gas engines. Beitrag zum 1st International Symposium on Hydrogen Internal Combustion Engines. VKM-THD Mitteilungen, Heft 88, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik der Technischen Universität Graz, 2006

155. HEXIS AG, <http://www.hexis.com>
156. Heywood, J. B.: Internal Combustion Engine Fundamentals. McGraw Hill, New York, ISBN 9780070286375, 1988
157. Hiroyasu, H.; Kadota, T.; Arai, M.: Development and use of a spray combustion modeling to predict Diesel engine efficiency and pollutant emissions. Part 1, 2, 3, Bulletin of the JSME, Vol. 26, No. 214, S. 569–591, 1983
158. Hirscher, M. (Hrsg.): Handbook of Hydrogen Storage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, ISBN 9783527322732, 2010
159. Hirscher, M.; Becher, M.: Hydrogen storage in carbon nanotubes. Journal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 3, Numbers 1–2, S. 3–17, 2003
160. Hirsh, St.; Abraham, M.; Singh, J.: Analysis of Hydrogen Penetration in a Developing Market such as India for use as an Alternative Fuel. Beitrag zum 2nd International Hydrogen Energy Congress & Exhibition, Istanbul, Turkey July 13–15 2007
161. Hoekstra, R.; van Blarigan, P.; Mulligan, N.: NO_x-Emissions and Efficiency of Hydrogen, Natural Gas, and Hydrogen/Natural Gas Blended Fuels. SAE paper 961103, 1996
162. Hofmann, Ph.; Panopoulos, K.; Fryda, L.; Schweiger, A.; Ouweltjes J.; Karl, J.: Integrating biomass gasification with solid oxide fuel cells: Effect of real product gas tars, fluctuations and particulates on Ni-GDC anode. Int. J. Hydrogen Energy 33, S. 2834–2844, 2008
163. Holladay, J.D.; Hu, J.; King, D.L.; Wang, Y.: An overview of hydrogen production technologies. Catalysis Today 139, S. 244–260, 2009
164. Holleman, A.; Wiberg, E.; Wiberg N.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 102. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin New York, ISBN 9783110177701, 2007
165. Honda Motor, <http://world.honda.com/FuelCell>; <http://www.honda.de/cars/honda-welt/news-events/2015-10-28-honda-enthueilt-clarity-fuel-cell-auf-der-tokyo-motor.html> (24.07.2017)
166. Hornblower Cruises, <https://hornblowernewyork.com/wp-content/uploads/2014/05/hornblower-hybrid-1.jpg> (23.10.2017)
167. Höflinger, J.; Hofmann, P.; Müller, H.; Limbrunner, M.: FCREEV – A Fuel Cell Range Extended Electric Vehicle. In: MTZworldwide 77 (2017), No. 5, pp. 16–21, 2017
168. HyLift, <http://www.hylift-europe.eu/>, HyLIFT-EUROPE – Large scale demonstration of fuel cell powered material handling vehicles, (20.10.2017)
169. Hyundai Motor Company, <https://www.hyundai.com/worldwide/en/eco/ix35-fuelcell/highlights> (24.07.2017)
170. Hydrogen Council, <http://hydrogencouncil.com/> (20.10.2017)
171. Hydrogenics Corporation, <http://www.hydrogenics.com/hydrogen-products-solutions/fuel-cell-power-systems/stationary-stand-by-power/fuel-cell-megawatt-power-generation-platform/> (20.10.2017)
172. <http://www.diebrennstoffzelle.de>
173. <http://www.initiative-brennstoffzelle.de>
174. Hunag, Z.; Wang J.; Liu, B.; Zeng, M.; Yu, J.; Jiang, D.: Combustion characteristics of a direct-injection engine fueled with natural gas-hydrogen blends under different ignition timings. Fuel 86, S. 381–387, 2007
175. Huynh, H. (Christopher T. Cheng), U. S. Patent 6,834,623 B2, “Portable hydrogen generation using metal emulsion”, 28-12-2004
176. HyApproval – Handbook for Approval of Hydrogen Refuelling Stations, <http://www.hyapproval.org> (14.10.2017)
177. Hydrogen and Fuel Cell Safety, <http://www.hydrogenandfuelcellsafety.info> (14.10.2017)
178. Hydrogen Cars Now, <http://www.hydrogencarsnow.com/index.php/fuel-cells/allis-chalmers-farm-tractor-was-first-fuel-cell-vehicle/> (22.08.2017)
179. Hydrogen Center Austria, HyCentA Research GmbH, <http://www.hycenta.at>

180. Hydrogen Council 2017, <http://hydrogeneurope.eu/wp-content/uploads/2017/01/20170109-HYDROGEN-COUNCIL-Vision-document-FINAL-HR.pdf> (24.07.2017)
181. Hydrogen/Fuel Cell Codes and Standards, <http://www.fuelcellstandards.com/home.html> (22.12.2011)
182. HySafe, Network of Excellence for Hydrogen Safety, <http://www.hysafe.org>
183. hySOLUTIONS GmbH, <http://www.hysolutions-hamburg.de>
184. Idealhy, EU project, <http://www.idealhy.eu/>
185. IHT – Industrie Haute Technologie: <http://www.iht.ch/technologie/electrolysis/industry/high-pressure-electrolysers.html> (24.10.2017)
186. IIFEO: ITER International Fusion Energy Organization, 2017, <http://www.iter.org>
187. Infineon Technologie Austria AG, <http://www.infineon.com>
188. Intelligent Energy, <http://www.intelligent-energy.com/our-products/drones/overview/> (24.10.2017)
189. Intergovernmental Panel on Climate Change. <http://www.ipcc.ch/index.htm> (21.07.2017)
190. International Energy Agency: Key World Energy Statistics 2015. <http://www.iea.org> (21.07.2017)
191. International Energy Agency: Hydrogen Production and Storage, 2006 <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/hydrogen.pdf> (21.07.2017)
192. International Organization for Standardization ISO, <http://www.iso.org>
193. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), <http://www.acdlabs.com/iupac/nomenclature> (14.10.2017)
194. Ishihara, T., Kannou, T., Hiura, S., Yamamoto, N., Yamada, T. (2009) Steam Electrolysis Cell Stack Using LaGaO₃-Based Electrolyte. Präsentation Int. Workshop on High Temperature Electrolysis, Karlsruhe, 9.–10. Juni 2009
195. Jacobsen, R.; Leachman, J.; Penoncello, S.; Lemmon: Current Status of Thermodynamic Properties of Hydrogen. Int. J. Thermophys. 28, S. 758–772, 2007
196. Japanese Standards Association, <http://www.jsa.or.jp>
197. Jury, G.: Potential biologischer und fossiler Treibstoffe im konventionellen und alternativen Motorbetrieb. Diplomarbeit am Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik der Technischen Universität Graz, 2008
198. Kabat, D. M.; Heffel J. W.: Durability implications of neat hydrogen under sonic flow conditions on pulse-width modulated injectors, Int. J. Hydrogen Energy 27, S. 1093–1102, 2002
199. Kaltschmitt, M.; Streicher, W.; Wiese, A.: Erneuerbare Energien – Systemtechnik, Wirtschaftlichkeit, Umweltaspekte, Springer Vieweg, ISBN 978-3-642-03248-6, 2013
200. Kancsar, J.; Striednig, M.; Aldrian, D.; Trattner, A.; Klell, M.; Kügele, Ch.; Jakubek, St.: A novel approach for dynamic gas conditioning for PEMFC stack testing; International Journal of Hydrogen Energy, September 2017
201. Karl, J.; Saule, M.; Hohenwarter, U.; Schweiger, A.: Benchmark Study of Power Cycles Integrating Biomass Gasifier and Solid Oxide Fuel Cell. In: 15th European Biomass Conference & Exhibition ICC International Congress Center, Berlin 2007
202. Ketchen, E.; Wallace, W.: Thermal Properties of the Alkali Metals. II. The Heats of Formation of Some Sodium-Potassium Alloys at 25 °C. J. Am. Chem. Soc. 73 (12), S. 5812–5814, 1951
203. Kilpatrick, M.; Baker, L.; McKinney, C.: Studies of fast reactions which evolve Gases. The Reaction of Sodium-Potassium alloy with water in the presence and absence of oxygen. J. Phys. Chem. 57(4), S. 385–390, 1953
204. Kindermann, H.: Thermodynamik der Wasserstoffspeicherung. Diplomarbeit, HyCentA Graz, Montanuniversität Leoben, 2006
205. Kizaki, M. et al.: Development of New TOYOTA FCHV-adv Fuel Cell System. SAE paper 2009-01-1003, 2009

206. Klebanoff, L. (Hrsgb.): Hydrogen storage technology, materials and applications. CRC Press, ISBN 9781439841075, 2012
207. Klell, M.: Elektronisches System zur exakten Massebestimmung und Dichtheitsüberwachung von Gassystemen. Erfindungsmeldung Nr. 1581007 an die Technische Universität Graz, 25.10.2007
208. Klell, M.: Explosionskraftmaschine mit Wasserstofferzeugung. Erfindungsmeldung Nr. 540905 an die Technische Universität Graz, 14.05.2005
209. Klell, M.: p_i -Messungen und deren Auswertung am VW Golf Dieselmotor sowie am AVL Forschungsmotor. Diplomarbeit am Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, Technische Universität Graz, 1983
210. Klell, M.: Storage of Hydrogen in Pure Form. In: Hirscher, M. (Hrsg.): Handbook of Hydrogen Storage. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, ISBN 9783527322732, 2010
211. Klell, M.: Thermodynamik des Wasserstoffs. Habilitationsschrift, Technische Universität Graz, 2010
212. Klell, M.: Höhere Thermodynamik. Skriptum der Technischen Universität Graz, 2016
213. Klell, M.: Storage of hydrogen in the pure form. In: Hirscher, M. (Editor): Handbook of hydrogen storage, Wiley-VCH Verlag, ISBN 9783527322732, S. 1–37, 2010
214. Klell, M.; Eichlseder, H.; Sartory, M.: Variable Mixtures of Hydrogen and Methane in the Internal Combustion Engine of a Prototype Vehicle – Regulations, Safety and Potential. International Journal of Vehicle Design, Vol. 54, No. 2, S. 137–155, 2010
215. Klell, M.; Eichlseder, H.; Sartory, M.: Mixtures of Hydrogen and Methane in the Internal Combustion Engine – Synergies, Potential and Regulations. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, S. 11531–11540, 2012
216. Klell, M.; Kindermann, H.; Jögl, C.: Thermodynamics of gaseous and liquid hydrogen storage. Beitrag zum 2nd International Hydrogen Energy Congress & Exhibition, Istanbul, Turkey July 13–15, 2007
217. Klell, M.; Zuschrott, M.; Kindermann, H.; Rebernik, M.: Thermodynamics of Hydrogen Storage. 1st International Symposium on Hydrogen Internal Combustion Engines, Report 88, Institute for Internal Combustion Engines and Thermodynamics, Graz University of Technology, Graz 2006
218. Klimafonds, Die Folgeschäden des Klimawandels in Österreich, Wien, 2015
219. Klimafonds, Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie im zukünftigen Energie und Mobilitätssystem, energy innovatio Austria 2/2015, http://www.energy-innovation-austria.at/wp-content/uploads/2015/07/eia_02_15_D_FIN.pdf, 2015
220. Kordesch, K.; Simader, G.: Fuel cells and Their Applications. Verlag Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 3527285792, 1996
221. Kothari, R.; Buddhi, D.; Sawhney, R.: Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods. Renewable and Sustainable Energy Reviews 12, S. 553–563, 2008
222. Kreuer, K.: Fuel Cells, Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Springer Verlag, New York, ISBN 978-1-4614-5784-8, 2012
223. Krewitt, W.; Pehnt, M.; Fishedick, M.; Temming, H.V.: Brennstoffzellen in der Kraft-Wärme-Kopplung. Erich Schmidt Verlag, Berlin, ISBN 9783503078707, 2004
224. Kurzweil, P.: Brennstoffzellentechnik. Vieweg Verlag Wiesbaden, ISBN 978-3-658-00084-4, 2. Auflage, 2012
225. Kurzweil, P.; Dietlmeier, O.: Elektrochemische – Speicher Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen, Springer Vieweg, ISBN 978-3-658-10899-1, 2015

226. Lavoie, G. A.; Heywood, J. B.; Keck, J. C.: Experimental and theoretical study of nitric oxide formation in internal combustion engines. *Combustion science and technology* 1, S. 313–326, 1970
227. Leitner, D.: Umrüstung eines Erdgasmotors auf Wasserstoffbetrieb. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2008
228. Lemmon, E.; Huber, M.; Leachman, J.: Revised Standardized Equation for Hydrogen Gas Densities for Fuel Consumption Applications. *J. Res. Natl. Stand. Technol.* 113, S. 341–350, 2008
229. Léon, A. (Editor): *Hydrogen Technology. Mobile and portable applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 9783540790273, 2008
230. Levin, D.; Pitt, L.; Love, M.: Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *Int. J. Hydrogen Energy* 29, S. 173–185, 2004 <http://www.iesvic.uvic.ca/publications/library/Levin-IJHE2004.pdf> (07.08.2017)
231. Lin, C. S.; Van Dresar, N. T.; Hasan, M.: A Pressure Control Analysis of Cryogenic Storage Systems, *Journal of Propulsion and Power* 20 (3), S. 480–485, 2004
232. Linde Engineering, <http://www.linde-engineering.com>
233. Luef, R., Heher, P., Hepp, C., Schaffer, K., Sporer, H., Eichlseder, H.: Konzeption und Entwicklung eines Wasserstoff-/Benzin-Motors für den Rennsport. Beitrag zur 8. Tagung Gasfahrzeuge, Stuttgart, 22.–23. Oktober 2013
234. Ma, F.; Wang, Yu.; Liu, H.; Li, Y.; Wang, J.; Zhao, S.: Experimental study on thermal efficiency and emission characteristics of a lean burn hydrogen enriched natural gas engine. *Int. J. Hydrogen Energy* 32, S. 5067–5075, 2007
235. Mackay, K. M.: The Element Hydrogen, Ortho- and Para-Hydrogen, Atomic Hydrogen. In: Trotman-Dickenson, A. F. (Hrsg.): *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford, Volume 1, S. 1–22, ISBN 9780080172750, 1973
236. Magna International Inc., <http://www.magna.com/>, <http://www.magna.com/capabilities/vehicle-engineering-contract-manufacturing/innovation-technology/energy-storage-systems/alternative-energy-storage-systems> (9.8.2017)
237. MAN Nutzfahrzeuge, <http://www.man-mn.de>
238. Marks, C.; Rishavy, E.; Wyczalek, F.: Electrovan – A Fuel Cell Powered Vehicle. SAE paper 670176, 1967
239. Matsunaga, M.; Fukushima, T.; Ojima, K.: Advances in the Power train System of Honda FCX Clarity Fuel Cell Vehicle. SAE paper 2009-01-1012, 2009
240. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik: Energieperspektiven. Ausgabe 02/2006: Wasserstoff. http://www.ipp.mpg.de/ippcms/ep/ausgaben/ep200602/0206_algen.html (07.08.2017)
241. Mazda Motor Corporation, <http://www.mazda.com>, <http://www.mazda.com/en/innovation/technology/env/hre/> (14.10.2017)
242. McTaggart-Cowan, G.P.; Jones, H.L.; Rogak, S.N.; Bushe, W.K.; Hill, P.G.; Munshi, S.R.: Direct-Injected Hydrogen-Methane Mixtures in a Heavy-Duty Compression Ignition Engine. SAE paper 2006-01-0653, 2006
243. Mercedes-Benz, <https://www.mercedes-benz.com/de/mercedes-benz/fahrzeuge/personenwagen/glc/der-neue-glc-f-cell/> (20.10.2017)
244. Merker, G.; Schwarz, Ch. (Hrsgb.): *Grundlagen Verbrennungsmotoren. Simulation der Gemischbildung, Verbrennung, Schadstoffbildung und Aufladung*. 4. Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, ISBN 9783834807403, 2009
245. Messner, D.: Wirkungsgradoptimierung von H₂-Verbrennungsmotoren mit innerer Gemischbildung. Dissertation, Technische Universität Graz, 2007
246. Morcos, M.: Auslegung eines HT-PEFC Stacks der 5 kW Klasse, Diplomarbeit am Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, Technische Universität Graz, 2007

247. Munshi, S. R., Nedelcu C., Harris, J., Edwards, T., Williams, J., Lynch, F., Frailey, M., Dixon, G., Wayne, S., Nine, R.: Hydrogen Blended Natural Gas Operation of a Heavy Duty Turbocharged Lean Burn Spark Ignition Engine, SAE Paper No. 2004-01-2956, 2004
248. Munshi, S.: Medium/Heavy duty hydrogen enriched natural gas spark ignition IC-Engine operation. Beitrag zum 1st International Symposium on Hydrogen Internal Combustion Engines. VKM-THD Mitteilungen, Heft 88, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, Technische Universität Graz, 2006
249. Munshi, S.; Nedelcu, C. Harris, J. et. al: Hydrogen Blended Natural Gas Operation of a Heavy Duty Turbocharged Lean Burn Spark Ignition Engine. SAE paper 2004-01-2956, 2004
250. Müller, H.; Bernt, A.; Salman, P.; Trattner, A.: Fuel Cell Range Extended Electric Vehicle FCREEV Long Driving Ranges without Emissions, ATZ worldwide 05|2017, S. 56–60, 2017
251. Müller, K.; Schnitzler, F.; Lozanovski, A.; Skiker, S.; Ojakovoh, M.: Clean Hydrogen in European Cities, D 5.3 – CHIC Final Report, FCH JU, 2017
252. Myhre, Ch. J. et al., (Stephen F. Skala): “Internal combustion engine fueled by NaK”. U. S. Patent 4.020.798. 03-05-1977
253. Nakagawa, H.; Yamamoto, N.; Okazaki, S.; Chinzei, T.; Asakura, S.: A room-temperature operated hydrogen leak sensor. Sensors and Actuators B 93, S. 468–474, 2003
254. Nakhosteen, C. B.: Einfluss von Wasserstoff bei der Verarbeitung und Anwendung metallischer Werkstoffe. Galvanotechnik 94 (8), S. 1921–1926, 2003
255. NASA (National Aeronautics and Space Administration), Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems. Washington D.C., 1997 <http://www.hq.nasa.gov/office/codeq/doctree/canceled/871916.pdf> (14.01.2010)
256. NASA (National Aeronautics and Space Administration), <http://www.nasa.gov>
257. National Fire Protection Agency, <http://www.nfpa.org/Training-and-Events/By-topic/Alternative-Fuel-Vehicle-Safety-Training/Emergency-Response-Guides/Honda>, <http://www.nfpa.org/Training-and-Events/By-topic/Alternative-Fuel-Vehicle-Safety-Training/Emergency-Response-Guides/Hyundai> (24.10.2017)
258. National Institute of Standards and Technology NIST, NIST Chemistry WebBook, <http://www.nist.gov>, <http://webbook.nist.gov/chemistry>
259. National Museum of American History, http://americanhistory.si.edu/collections/search/object/nmah_687671
260. Natkin, R. J.; Denlinger, A.R.; Younkins, M.A.; Weimer, A. Z.; Hashemi, S.; Vaught, A. T.: Ford 6.8L Hydrogen IC Engine for the E-450 Shuttle Van. SAE paper 2007-01-4096, 2007
261. Nikolaides, N.: Sodium Potassium Alloy. In: Paquette, L.A. (Hrsg.): Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. 2. Auflage. John Wiley and Sons, New York, ISBN 9780470017548, 2009
262. NOW, Wasserstoff-Infrastruktur für die Schiene, Ergebnisbericht, NOW GmbH Nationale Organisation Wasserstoff und Brennstoffzellentechnologie, 2016
263. Nöst, M.; Doppler, Ch.; Klell, M.; Trattner, A.: Thermal Management of PEM Fuel Cells in Electric Vehicles, Buchkapitel, Comprehensive Energy Management – Safe Adaptation, Predictive Control and Thermal Management, Seite 93–112, Springer, ISBN 978-3-319-57444-8, 2017
264. OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development, The Cost of Air Pollution, 2014, <http://www.oecd.org/environment/the-cost-of-air-pollution-9789264210448-en.htm> (24.07.2017)
265. Oehmichen, M.: Wasserstoff als Motortreibmittel. Deutsche Kraftfahrzeugforschung Heft 68, VDI-Verlag, 1942
266. Ohira, K.: Development of density and mass flow rate measurement technologies for slush hydrogen. Cryogenics 44, S. 59–68, 2004

267. Okazaki, S.; Nakagawa, H.; Asakura, S.; Tomiuchi Y.; Tsuji, N.; Murayama, H.; Washiya, M.: Sensing characteristics of an optical fiber sensor for hydrogen leak. *Sensors and Actuators B* 93, S. 142–147, 2003
268. OMV AG, <http://www.omv.at>
269. Österreichische Energieagentur – Austrian Energy Agency, Dampfleitfaden, klima:aktiv, <http://www.energyagency.at>, 2011
270. Österreichische Energieagentur – Austrian Energy Agency, Effiziente Beleuchtungssysteme – Leitfaden für Betriebe und Gemeinden, klima:aktiv, <http://www.energyagency.at>, 2012
271. Österreichischen Vereinigung für das Gas- und Wasserfach, <http://www.ovgw.at>
272. Österreichisches Normungsinstitut, <http://www.on-norm.at>
273. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 37: Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers von Sardi Carnot 1824; Die Mechanik der Wärme von Robert Mayer 1842 und 1845; Über die bewegende Kraft der Wärme von Rudolf Clausius 1850. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, ISBN 9783817134113, 2003
274. Otto, A. et al.: Power-to-Steel: Reducing CO₂ through the Integration of Renewable Energy and Hydrogen into the German Steel Industry, *Energies* 2017, 10, 451, MDPI AG, Basel 2017 <http://www.mdpi.com/1996-1073/10/4/451/pdf> (24.07.2017)
275. Petitpas, G.; Benard, P.; Klebanoff, L.; Xiao, J.; Aceves, S.: A comparative analysis of the cryo-compression and cryo-adsorption hydrogen storage methods. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, S. 10564–10584, 2014
276. Peschka, W.: Flüssiger Wasserstoff als Energieträger – Technologie und Anwendung. Springer Verlag, Wien New York, ISBN 9783211817957, 1984
277. Peters, R. (Hrsg.): Brennstoffzellensysteme in der Luftfahrt, Springer Vieweg, ISBN 978-3-662-46797-8, 2015
278. Pischinger, R.; Klell, M.; Sams, Th.: Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine. 3. Auflage. In der Reihe: List, H. (Hrsg.): Der Fahrzeugantrieb. Springer Verlag Wien New York, ISBN 9783211992760, 2009
279. Planck, M.: Vorlesungen über Thermodynamik. 11. Auflage, Verlag de Gruyter, Berlin, ISBN 9783110006827, 1964
280. Prechtl, P.; Dorer, F.: Wasserstoff-Dieselmotor mit Direkteinspritzung, hoher Leistungsdichte and geringer Abgasemission, Teil 2: Untersuchung der Gemischbildung, des Zünd- und des Verbrennungsverhaltens. *Motortechnische Zeitschrift MTZ* 60 (12) S. 830–837, 1999
281. Proton Motor Fuel Cell GmbH, <http://www.proton-motor.de>
282. Quack, H.: Die Schlüsselrolle der Kryotechnik in der Wasserstoff-Energiewirtschaft. *Wissenschaftliche Zeitschrift der Technischen Universität Dresden*, 50 Volume 5/6, S. 112–117, 2001
283. Rabbani, A.; Rokni, M.: Dynamic characteristics of an automotive fuel cell system for transitory load changes, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, Ausgabe 1, Seiten 34–43, Elsevier, 2013
284. Radner, F.: Regelung und Steuerung von PEM-Brennstoffzellensystemen und Vermessung eines Brennstoffzellenfahrzeuges, Bachelorarbeit, TU Graz – HyCentA, 2017
285. REGIO Energy, Regionale Szenarien erneuerbarer Energiepotenziale in den Jahren 2012/2020, Klima- und Energiefonds, Projekt Nr. 815651, Endbericht, 2010
286. Richardson, A.; Gopalakrishnan, R.; Chhaya, T.; Deasy, St.; Kohn, J.: Design Considerations for Hydrogen Management System on Ford Hydrogen Fueled E-450 Shuttle Bus. *SAE paper* 2009-01-1422, 2009
287. Riedel, E.; Janiak, Ch.: *Anorganische Chemie*. 7. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin New York, ISBN 9783110189032, 2007
288. Riedler, J.M.; Klell, M.; Flamant, G.: High Efficiency Solar Reactor for Hydrogen Production Using Iron Oxide, Beitrag zum 9. Symposium Gleisdorf Solar 2008

289. Rifkin, J.: Die H2-Revolution. Campus Verlag, Frankfurt New York, ISBN 9783593370972, 2002
290. Ringler, J.; Gerbig, F.; Eichlseder, H.; Wallner, T.: Einblicke in die Entwicklung eines Wasserstoff-Brennverfahrens mit innerer Gemischbildung. 6. Internationales Symposium für Verbrennungsdiagnostik, Baden Baden 2004
291. Rossegger W.; Posch U.: Design Criteria and Instrumentation of Hydrogen Test Benches. Beitrag zum 1st International Symposium on Hydrogen Internal Combustion Engines, Mitteilungen des Instituts für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, Technische Universität Graz, 2006
292. Rottengruber, H.; Berger, E.; Kiesgen, G.; Klüting, M.: Wasserstoffantriebe für leistungsstarke und effiziente Fahrzeuge. Tagungsbeitrag Haus der Technik Gasfahrzeuge, Dresden 2006
293. Roy, A.; Watson, S.; Infeld, D.: Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. Int. J. Hydrogen Energy 31, S. 1964–1979, 2006
294. Royal Dutch Shell plc, <http://www.shell.com>
295. Ruhr-Universität-Bochum, <http://www.ruhr-uni-bochum.de/pbt> (14.10.2017)
296. SAE, Fueling Protocols for Light Duty Gaseous Hydrogen Surface Vehicles, SAE J2601, Dezember 2016
297. Salchenegger, S.: Emissionen von Wasserstofffahrzeugen. Umweltbundesamt GmbH, 2006, <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0012.pdf> (14.01.2010)
298. Salman, P., Wallnöfer-Ogris, E., Sartory, M., Trattner, A. et al., “Hydrogen-Powered Fuel Cell Range Extender Vehicle – Long Driving Range with Zero-Emissions,” SAE Technical Paper 2017-01-1185, doi:10.4271/2017-01-1185, 2017
299. San Marchi, C.: Technical Reference on Hydrogen Compatibility of Materials, Austenitic Stainless Steels Type 316 (code 2103). Sandia National Laboratories, March 2005 http://www.sandia.gov/matlsTechRef/chapters/2103TechRef_316SS.pdf (14.10.2017)
300. San Marchi, C.: Technical Reference on Hydrogen Compatibility of Materials, Austenitic Stainless Steels A-286 (code 2301). Sandia National Laboratories, May 2005 http://www.sandia.gov/matlsTechRef/chapters/2301TechRef_A286.pdf (14.10.2017)
301. San Marchi, C.: Technical Reference on Hydrogen Compatibility of Materials, Low Alloy Ferritic Steels: Tempered Fe-Cr-Mo Alloys (code 1211). Sandia National Laboratories, December 2005 http://www.sandia.gov/matlsTechRef/chapters/1211TechRef_FeCrMo_T.pdf (14.10.2017)
302. San Marchi, C.: Technical Reference on Hydrogen Compatibility of Materials, Low Alloy Ferritic Steels: Tempered Fe-Ni-Cr-Mo Alloys (code 1212). Sandia National Laboratories, December 2005, (14.10.2017) http://www.sandia.gov/matlsTechRef/chapters/1212TechRef_FeNiCrMo_T.pdf
303. San Marchi, C.; Somerday, B. P.; Robinson, S. L.: Hydrogen Pipeline and Material Compatibility Research at Sandia. Sandia National Laboratories, (14.10.2017) http://www.fitness4service.com/news/pdf_downloads/h2forum_pdfs/SanMarchi-SNL.pdf
304. Sartory, M.; Sartory, M.; Analyse eines skalierbaren Anlagenkonzepts für die dezentrale Wasserstoffversorgung, Dissertation, Technische Universität Graz, 2018
305. Sartory M., Wallnöfer-Ogris E., Salman P., Fellingner Th., Justl M., Trattner A., Klell M. Theoretical and Experimental Analysis of an Asymmetric High Pressure PEM Water Electrolyser up to 155 bar Article Type. International Journal of Hydrogen Energy, 2017
306. Sartory, M., Wallnöfer-Ogris, E., Justl, M., Salman, P., Hervieux, N., Holthaus, L., Trattner, A., Klell, A.; Theoretical and Experimental Analysis of a High Pressure PEM Water Electrolyser for a 100 kW power to gas application. International Journal of Hydrogen Energy 2018; derzeit in Review

307. Sartory, M.; Justl, M.; Salman, P.; Trattner, A.; Klell, M.; Wahlmüller, E.: Modular Concept of a Cost-Effective and Efficient On-Site Hydrogen Production Solution. SAE Technical Paper, 10.4271/2017-01-1287
308. Schlapbach, L.; Züttel, A.: Hydrogen storage-materials for mobile applications. Nature 414, S. 23–31, 2001
309. Schmieder, H.; Henrich, E.; Dinjus, E.: Wasserstoffgewinnung durch Wasserspaltung mit Biomasse und Kohle. Institut für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Bericht FZKA 6556, Karlsruhe 2000 <http://bibliothek.fzk.de/zb/berichte/FZKA6556.pdf> (14.01.2010)
310. SciELO Argentina, Lat.Am.Appl.Res.v.32n.4., (14.01.2010) http://www.scielo.org.ar/scielo.php?pid=S0327-07932002000400005&script=sci_arttext
311. Scurlock, R.: Low-Loss Storage and Handling of Cryogenic Liquids: The Application of Cryogenic Fluid Dynamics. Kryos Publications, Southampton, UK, ISBN 0955216605, 2006
312. SFC Smart Fuel Cell AG, <https://www.efoy-comfort.com/de>
313. Sharma, R. P.: Indian Scenario on the Use of Hydrogen in Internal Combustion Engines. Beitrag zum 1st International Symposium on Hydrogen Internal Combustion Engines, Mitteilungen des Instituts für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, Technische Universität Graz, 2006
314. Shell Deutschland Oil GmbH (Hrsg.): SHELL WASSERSTOFF-STUDIE ENERGIE DER ZUKUNFT? Nachhaltige Mobilität durch Brennstoffzelle und H₂, www.shell.de/wasserstoffstudie (20.10.2017)
315. Shioji, M.; Kitazaki, M.; Mohammadi, A.; Kawasaki, K.; Eguchi, S.: Knock Characteristics and Performance in an SI Engine With Hydrogen and Natural-Gas Blended Fuels. SAE paper 2004-01-1929, 2004
316. Shudoa, T.; Suzuki, H.: Applicability of heat transfer equations to hydrogen combustion. JSAE Rev. 23, S. 303–308, 2002
317. Siemens AG, <http://www.industry.siemens.com/topics/global/de/pem-elektrolyseur/silyzer/Seiten/silyzer.aspx> (24.10.2017)
318. Sierens, R.; Rosseel, E.: Variable Composition Hydrogen/Natural Gas Mixtures for Increased Engine Efficiency and Decreased Emissions. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 122, S. 135–140, 2000
319. Sigma-Aldrich Handels GmbH, <http://www.sigmaaldrich.com>
320. Silbernagl, S.; Despopoulos, A.: Taschenatlas der Physiologie. 7. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart 2007, ISBN 9783135677071
321. Skalla, Ch.; Eichlseder, H.; Haslacher, R.: Fahrzeugkonzepte für Wasserstoff-Mischgase als Brückentechnologie. Beitrag zur 4. Tagung Gasfahrzeuge, 13.–14. Oktober, Stuttgart 2009
322. Smolinka, T.: Wasserstoff aus Elektrolyse – Ein technologischer Vergleich der alkalischen und PEM-Wasserelektrolyse. Fraunhofer Institute for Solar Energy, 2007, (14.10.2017) http://www.fvce.de/fileadmin/publikationen/Workshopbaende/ws2007/ws2007_07.pdf
323. Smolinka, T.; Günther, M.; Garcke, J.: Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien, Fraunhofer, FCBAT, Kurzfassung des Abschlussberichts, NOW-Elektrolysestudie, 2011
324. Spuller, C.; Eichlseder, H.; Gerbig, F.; Heller, K.: Möglichkeiten zur Darstellung dieselmotorischer Brennverfahren mit Wasserstoff. VKM-THD Mitteilungen, Heft 92, Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik der TU Graz, 2009
325. Statistik Austria: Energie – Preise, Steuern. https://www.statistik.at/web_de/statistiken/energie_umwelt_innovation_mobilitaet/energie_und_umwelt/energie/preise_steuern/index.html (16.08.2017)

326. Statistik Austria: Statistische Übersichten 2016. http://www.statistik.at/web_de/statistiken/energie_umwelt_innovation_mobilitaet/energie_und_umwelt/energie/energiebilanzen/index.html (24.07.2017)
327. Steen, H.: Handbuch des Explosionsschutzes, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 9783527298488, 2000
328. Steinmüller, H.; Friedl, Ch.; et al: Power to Gas – eine Systemanalyse. Markt- und Technologiescouting und -analyse, Endbericht, 2014 <http://www.energieinstitut-linz.at/v2/wp-content/uploads/2016/04/KURZFASSUNG-Power-to-Gas-eine-Systemanalyse-2014.pdf> (24.10.2017)
329. Stockhausen, W.; Natkin, R.; Kabat, D.; Reams, L.; Tang, X.; Hashemi, S.; Szwabowski, S.; Zanardelli, V.: Ford P2000 Hydrogen Engine Design and Vehicle Development Program. SAE paper 2002-01-0240, 2002
330. Swain, M. R.: Fuel Leak Simulation. Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review, U. S. Department of Energy, NREL/CP-570-30535, 2001 <https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/30535be.pdf> (14.10.2017)
331. Szwabowski, J.; Hashemi, S.; Stockhausen, F.; Natkin, R.; Reams, L.; Kabat, D.; Potts, C.: Ford Hydrogen Engine Powered P2000 Vehicle. SAE paper 2002-01-0243, 2002
332. Teichmann, D.; Arlt, W.; Schlücker, E.; Wasserscheid, P.: Transport and Storage of Hydrogen via Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) Systems. In: Stolten, D.; Emonts, B. (Hrsgb): Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology. Wiley-VCH Verlag, ISBN 9783527332380, 2016
333. The Lancet Commission on Pollution and Death, 2017 [http://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140-6736\(17\)32345-0/fulltext](http://www.thelancet.com/journals/lancet/article/PIIS0140-6736(17)32345-0/fulltext) (23.10.2017)
334. Töpler, J.; Lehmann, J. (Hrsg.) : Wasserstoff und Brennstoffzelle Technologien und Marktperspektiven, Springer Vieweg, ISBN 978-3-642-37414-2, 2014
335. Toyota Motor, <http://www.toyota.com>, <https://www.toyota.at/new-cars/new-mirai/index.json#1> (20.10.2017)
336. Toyota Motor Corporation, <http://www.toyota-global.com/>, <http://corporatenews.pressroom.toyota.com/releases/toyota+zero+emission+heavyduty+trucking+concept.htm>, (20.10.2017)
337. Tunestål, P.; Christensen, M.; Einewall P.; Andersson, T.; Johansson, B.: Hydrogen Addition For Improved Lean Burn, Capability of Slow and Fast Burning Natural Gas Combustion Chambers. SAE paper 2002-01-2686, 2002
338. Turns, St.: Thermodynamics, Concepts and Applications. Cambridge University Press, USA, ISBN 9780521850421, 2006
339. TÜV SÜD AG, <http://www.netinform.net/h2/H2Mobility> (23.10.2017)
340. U. S. Department of Energy, <http://www.energy.gov>
341. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6th Edition, Verlag Wiley-VCH, Weinheim 2002, ISBN 9783527303854
342. Umweltbundesamt Deutschland, <http://www.umweltbundesamt.de>
343. Umweltbundesamt Österreich, <http://www.umweltbundesamt.at>
344. Umweltbundesamt Österreich, Klima-Zielpfade für Österreich bis 2050 Wege zum 2 °C-Ziel, BMLFUW, 2015
345. UNECE / EUCAR / JRC / CONCAWE: Well-to-Wheels analysis of future automotive fuels and powertrains in the European context, 2007 <http://www.unece.org/trans/doc/2008/wp29grpe/EFV-01-08e.ppt> (14.10.2017)
346. UNECE, Global Technical Regulation No. 13 (Hydrogen and fuel cell vehicles) https://www.unece.org/trans/main/wp29/wp29wgs/wp29gen/wp29glob_registry.html (27.09.2017)
347. United Nations Economic Commission for Europe, UNECE, <http://www.unece.org>

348. United Nations Framework Convention on Climate Change: Kyoto Protocol. http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php (14.10.2017)
349. United Nations Population Division: World Population Prospects: The 2017 Revision. <http://www.un.org/esa/population/unpop.htm> (21.07.2017)
350. United Nations Statistics Division: World Statistics Pocketbook 2016, <http://unstats.un.org/unsd/pubs/gesgrid.asp?mysearch=pocketbook> (24.07.2017)
351. Ursua, A.; Gandia, L.; Sanchis, P.: Hydrogen Production from Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. Proceedings of the IEEE 100, No. 2, S. 410–426, 2012
352. Van Hool, <https://www.vanhool.be/en/public-transport/agamma/hybrid-fuel-cell> (20.10.2017)
353. VdTÜV Merkblatt 757; Hochdruck-Erdgasanlagen (CNG), Anforderungen an Hochdruck-Erdgasanlagen zum Antrieb von Kraftfahrzeugen; Fassung 08.04
354. Verhelst, S.; Wallner, Th.: Hydrogen-fueled internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science (35), S. 490–527, 2009
355. Verhelst, S.; Woolley, R.; Lawes, M.; Sierens, R.: Laminar and unstable burning velocities and Markstein lengths of hydrogen-air mixtures at engine-like conditions. Proceedings of the Combustion Institute 30, S. 209–216, 2005
356. Viessmann, <https://www.viessmann.at/de/wohngebaeude/kraft-waerme-kopplung/mikro-kwk-brennstoffzelle/vitovvalor-300-p.html> (20.10.2017)
357. Vogel, C.: Wasserstoff-Dieselmotor mit Direkteinspritzung, hoher Leistungsdichte und geringer Abgasemission. Teil 1: Konzept, Motortechnische Zeitschrift MTZ 60 (10), S. 704–708, 1999
358. Wakerley, D.; Kuehnle, M.; Orchard, K.; Ly K.; Rosser, T.; Reiser, E.: Solar-driven reforming of lignocellulose to H₂ with a CdS/CdOx photocatalyst. Nature Energy, Volume 2, Issue 4, S. 17021 ff, 2017
359. Wallner, T.: Entwicklung von Brennverfahrenskonzepten für einen PKW-Motor mit Wasserstoffbetrieb. Dissertation, Technische Universität Graz, 2004
360. Wang, J.; Huang, Z.; Fang, Y.; Liu, B.; Zeng, Z.; Miao, H.; Jang, D.: Combustion behaviors of a direct-injection engine operating on various fractions of natural gas-hydrogen blends. Int. J. Hydrogen Energy 32, S. 3555–3564, 2007
361. Warnatz, J.; Maas, U.; Dibble, R. W.: Verbrennung – Physikalisch-Chemische Grundlagen, Modellierung und Simulation, Experimente, Schadstoffentstehung, 3. Aufl. Springer, Berlin Heidelberg New York, ISBN 9783540421283, 2001
362. WEH GmbH Gas Technology, <http://www.weh.de>
363. Weir, S. T.; Mitchell, A. C.; W. J. Nellis, W. J.: Metallization of Fluid Molecular Hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar) Physical Review Letters Vol. 76, Number 11, S. 1860–1863, 1996
364. Weisser, G., Boulouchos, K.: NOEMI – Ein Werkzeug zur Vorabschätzung der Stickoxidemissionen direkt einspritzender Dieselmotoren. 5. Tagung „Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors“, Mitteilungen des Instituts für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, Graz, 1995
365. Westfalen AG, <http://www.westfalen-ag.de>
366. Westport Innovations Inc., www.westport.com
367. White, C.M.; Steeper, R.R.; Lutz, A.E.: The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review. Int. J. Hydrogen Energy 31, S. 1292–1305, 2006
368. WHO, World Health Organisation, Global Causes of Death 2000–2015, 2017 <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs310/en/> (24.07.2017)
369. Willand, J.; Grote, A.; Dingel, O.: Der Volkswagen-Wasserstoff-Verbrennungsmotor für Flurförderzeuge. Autotechnische Zeitschrift ATZ, Sondernummer offhighway, Juni 2008, S. 24–35, 2008

370. Williamson, S.: *Energy Management Strategies for Electric and Plug-in Hybrid Electric Vehicles*, Springer, New York, ISBN 9781461477105, Springer, 2013
371. Wimmer, A.: *Analyse und Simulation des Arbeitsprozesses von Verbrennungsmotoren*. Habilitationsschrift, Technische Universität Graz, 2000
372. Wimmer, A.; Wallner, T.; Ringler, J.; Gerbig, F.: H₂-Direct Injection – A Highly Promising Combustion Concept. SAE paper 05P-117, 2005 SAE World Congress, Detroit, 11.–14. April 2005
373. Winter, C.-J.; Nitsch, J. (Hrsg.): *Wasserstoff als Energieträger: Technik, Systeme, Wirtschaft*. 2. Auflage. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, ISBN 9783540502210, 1989
374. Wolz, A.: *Nanostrukturierte PEM-Brennstoffzellenelektroden aus alternativen Materialien*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2014
375. World Energy Council: *World Energy Resources 2016, World Energy Scenarios 2016*, <http://www.worldenergy.org> (24.07.2017)
376. Xiqiang, Y.; Ming, H.; et al: AC impedance characteristics of a 2kWPEM fuel cell stack under different operating conditions and load changes, *International Journal of Hydrogen Energy* 32, S. 4358–4364, 2007
377. Yamaguchi, J.: Mazda fired up about internal combustion. *Automotive engineering international* 16, S. 16–19, SAE International 2009
378. Yamane, K.; Nakamura, S.; Nosset, T.; Furuhashi, S.: A Study on a Liquid Hydrogen Pump with a Self-Clearance-Adjustment Structure. *Int. J. Hydrogen Energy* 21 (8), S. 717–723, 1996
379. Yang, Ch.; Ogden, J.: Determining the lowest-cost hydrogen delivery mode. *Int. J. Hydrogen Energy* 32, S. 268–286, 2007
380. Yoshizaki, K.; Nishida, T.; Hiroyasu, H.: Approach to low nox and smoke emission engines by using phenomenological simulation. SAE paper 930612, 1993
381. Zeldovich, Y. B.: The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta Physicochimica USSR*, Vol. 21, 1946
382. Zhang, Jingxin, et al. “FC Catalyst Degradation Review”, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (Ed.: J. Garche), Elsevier, vol. 2 (2009): pp. 626.
383. Zhang, Jingxin, et al. “Recoverable Performance Loss Due to Membrane Chemical Degradation in PEM Fuel Cells”, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012): F287–F293.
384. Zils, S.: *Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Elektrodenstrukturen von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen – 3D und in situ –*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2012
385. Züttel, A.: *Materials for hydrogen storage*. Materials today, Elsevier, S. 24–33, 2003
386. Züttel, A.; Borgschulte, A.; Schlapbach, L. (Hrsg.): *Hydrogen as a Future Energy Carrier*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, ISBN 9783527308170, 2008
387. Züttel, A.; Wenger, P.; Rentsch, S.; Sudan, P.; Mauron, Ph.; Emmenegger, Ch.: LiBH₄ a new hydrogen storage material. *Journal of Power Sources* 118, S. 1–7, 2003

Sachverzeichnis

3D-CFD-Simulation, 215

A

Absorption, 137

Adsorption, 136

AFC, 155

Aktivierungsüberspannung, 79, 151

Ammoniaksynthese, 261

Ampere, 76

Anode, 73

ANSI – American National Standards Institute, 285

ATEX-Richtlinien, 277

Atombindung, 60

autotherme Reformierung, 95

Avogadro-Konstante, 77

B

Bakterien, 106

Ballon, 31

Benzinreformierung, 108

Betankung, 117

Betankungsdauer, 121

Betankungsvorgang, 130

Bildungsreaktion, 67

Biogas, 238

Biomoleküle, 61

Biophotolyse, 105

Bipolarplatte, 165

BMW, 227

Boil-Off, 131

Boudouard-Reaktion, 97

Brandtest, 286

Brenndauer, 244

Brennstoffe, 61

Brennstoffzelle, 34, 141, 145

Brennstoffzellen

portable, 190

stationäre, 191

Bruttoreaktionsgleichung, 64

BTL, Biomass to liquid, 263

C

Cavendish, Henry, 31

Challenger, 42

Charles, Jacques, 31

Chemikalienrichtlinie, 274

chemische Wasserspaltung, 101

chemisches Gleichgewicht, 66

Chemisorption, 136

Chlor-Alkali-Elektrolyse, 107

CO₂-Emissionen, 243

cold fill, 117

Coulomb, 76

Cracken, 100

Cryoplane, 270

CTL, Coal to liquid, 263

D

Dampfreformierung, 92

Deflagration, 53

Detonation, 53

Dewar, James, 36

Diffusionsüberspannung, 152

DIN – Deutsches Institut für Normung, 285

Direkteinblasung, 212, 218, 224

DMFC, 156

Döbereiner, Johann, 32

Drosselströmung, 117

Druckaufbau, 131

Druckbehälter, 117

Druckgeräterichtlinie, 276

Druckwechseladsorption, 100

Druckwechselspülung, 287
mit Stickstoff, 287

E

Einblasezeitpunkt, 213
Einfluss des Einblasezeitpunkt, 214
Einzelgenehmigung, 257
Einzelrichtlinie, 281
Eisen-Dampf-Prozess, 101
Electrovan, 40
elektrische Energie, 76
Elektroden, 74
Elektrolyse, 73
Elektrolyseure, 80
Elektrolyt, 74, 164
Elementarladung, 77
ELGASS, 255
Emissionen, 211, 226, 229
Endplatten, 166
Energiebedarf, 18
Energiedichte, 113, 240
Energieverbrauch, 2
EN – Europäische Normen, 285
Enthalpie, 65
Entropie, 65
Entschwefelung, 99, 262
Entstaubung, 98
Enzyme, 105
Erdgas, 282
Erren, Rudolf, 200
Ethen, 108
Evakuieren, 287
Explosions
 gefährdete Bereiche, 278
Explosionsdruckentlastungen, 280
explosionsfähige Atmosphäre, 278
" Explosionsgrenze
 obere, 278
 untere, 278, 288
Explosionsschutz
 primärer, 279
 sekundärer, 279

F

Fahrzeuge
 mit Wasserstoffmotor, 225
Faraday-Konstante, 77
Fermentation, 104, 107

Festigkeitsgrenze
 des Materials, 271
Fischer-Tropsch-Verfahren, 263
Flammendurchschlagsicherungen, 280
Flammengeschwindigkeit, 244
Flammensperren, 280
Flammpunkt
 einer brennbaren Flüssigkeit, 278
Flammpunkt-, 278
Flüssiggas, 283
freie Enthalpie, 65
Frühzündung, 212
Frühzündungen, 247
Fundamentalgleichung, 48
Fusionsreaktor, 43
F-Cell, 182

G

Gasdiffusionsschicht, 165
Gaskonzentration, 289
Gas-Sicherheitssysteme, 256
Gasversorgung, 294
Gasversorgungssystem, 254
Gefahren
 symbol, 274
Gemischbildung, 205
 äußere, 209
 innere, 212
Gemische, 237, 239
Gemischheizwert, 248
Genehmigung von Kraftfahrzeugen, 281
Gibbssche Phasenregel, 46
Gleichgewicht
 chemisches, 66
Gleichgewichtswasserstoff, 56
Grove, 34
Grünalgen, 106
GTL, Gas to liquid, 263

H

Haber-Bosch-Verfahren, 259, 260
Halbleiterindustrie, 265
Hindenburg, 36
Hochdruckspeicherung, 114
Hochtemperaturbrennstoffzellen, 154
HT-PEMFC, 158
hybride Speicherverfahren, 133
HYCAR 1, 258
Hydrid, 59

Hydride, 137
Hydridspeicher, 138
Hydrieranlagen, 262
Hydrocracken, 262
Hydroentschwefelung, 262
Hydrofining, 262
Hydrogenase, 105
Hydrotreating, 262
Hydroxide, 104
HyLOG, 188
Hyperfeinstruktur-Übergang, 57

I

ideales Gas, 47
Injektor, 254
Ionenbindung, 59
ISO – International Standardization
 Organisation, 285
Isotope, 55

J

JIS – Japanese Industrial Standards, 285
Joule-Thomson-Koeffizient, 50, 117
JSA – Japanese Standards Association, 285

K

Kalium, 103
Katalysator, 165
Kathode, 74
Keramiken, 273
Kerbwirkung, 271
Kernfusion, 63
Kirchhoffsches Gesetz, 75
Klemmenspannung, 77
Kohäsionsdruck, 47
Kohlendioxid, 6
Kohlenwasserstoffe, 61
Konformitätserklärung, 298
Konzentrationsmessung, 291
Kordesch, Karl, 40
Kovolumen, 47
Kraftstoffe, 203, 234, 235
kritischer Punkt, 46
Kryospeicher, 126
Kunststoffe, 273

L

Ladungsschichtung, 218, 221
Lavoisier, Antoine, 31
Lebensmittelchemie, 266

Leckage
 äußere, 254
 innere, 254
Lenoir, Etienne, 34
Luftfahrt, 270
Luftverhältnis, 65, 252

M

MAN, 225
Maschinenrichtlinie, 275
Mazda, 229
MCFC, 160
MEA = Membrane Electrode Assembly, 163
Metallbindung, 60
Metallhydride, 100, 138
Metallurgie, 267
Methanol, 264
MLI – Multi Layer Insulation, 126
Motorsteuerung, 251
multivalent, 250

N

NaK, 103
Nanotubes, 136
Natrium, 103
Nebenprodukt, 107
Nernstspannung, 78, 150
Nichteisenmetalle, 273
Niedertemperaturbrennstoffzellen, 154
Normalwasserstoff, 57
Normen, 284
 österreichische, 285
Notabschaltvorrichtungen, 280
Not-Aus-Matrix, 296
NT-PEMFC, 157

O

Ohm, 76
ÖNORM, 285
Orthowasserstoff, 56
Oxidation, 63, 73, 96

P

PAFC, 159
Paracelsus, 31
Parawasserstoff, 56
partielle Oxidation, 94
PEMFC, 156
Photolyse, 104
Physisorption, 136

Pipeline, 119
Polarisationseffekt, 33
Primärenergie, 3
Prüfstände, 288
Prüfstandsbelüftung, 292
Pyrolyse, 96

R

Rahmenrichtlinie, 281
Raketen, 268
Raketenmotor, 38
Rauchgase, 66
Raumfahrt, 268, 270
Reaktionskinetik, 69
Reaktionsüberspannung, 153
Realgasansätze, 47
Realgasfaktor, 48, 49, 256
Reduktion, 73
Reformierung, 91
Regelwerke, 286
Reinigungsverfahren, 98
Ressourcen, 3
Richtlinien, 274
Rivaz, Francios, 32
Rückzündungen, 247

S

Satz von Hess, 75
Sauerstoffträger, 62
Schmierfähigkeit, 272
Schweißen, 267
Shiftreaktion, 92
Sicherheit, 294
Sicherheitsfragen, 286
Sicherheitssystem, 255
Silizium, 102
Slush, 135
SOFC, 161
Spannungsüberhöhungen, 271
Speicherdichte, 110
 gravimetrische, 113
 volumetrische, 111
Speicherung, 109
Spektrallinien, 59
Spin, 56
Spülen, 287
Stähle
 austenitische, 272
 Duplex-, 273

 ferritische, 272
Standardreaktionsenthalpie, 75
Standards
 Japanese Industrial, 285
Standardzustandswerte, 64
Stickoxidbildung, 69
Stickoxide NO_x, 248
Stickstoffdioxid, 69
Stickstoffmonoxid, 69
Stoffeigenschaften, 203, 234, 235
Synthesegas, 92

T

Tankstellen, 120
Tank-to-Wheel, 17
technischen Regelwerke, 284
Teflon – Polytetrafluorethylen, 273
Temperaturwechseladsorption, 100
thermische Spaltung, 73
thermodynamische Analyse, 131
Tieftemperaturversprödung, 272
Treibhauseffekt, 7
Tripelpunkt, 53
Trocknung, 96
Ts-Diagramm, 50, 116, 123
TÜV, 298

U

überkritisches Fluid, 133
UNECE, 286
Unterkühlen, 133
Unterseeboote, 194

V

van der Waals Gleichung, 47
Verbrennung, 63
Verbrennungsanomalien, 247
Verbrennungsdauer, 204
Verbrennungsgeschwindigkeit, 280
Verbrennungsmotor, 199
Verbrennungssteuerung, 221
Verbrennungstemperatur, adiabate, 66
Verbrennungsverhalten, 216
Verdichtung, 115
Vergaser, 97
Vergasung, 95
Verlustanalyse, 218
Verne, Jules, 35
Verordnungen, 274

Vertrennungstemperatur, 68
VEXAT, 277
Virialgleichungen, 48
VisioFlame, 216
VisioKnock, 216
Viton – synthetischer Gummi, 273
Volllastpotential, 208, 253
Volt, 76

W

Wankelmotor, 206, 229
Wärmestrahlung, 280
Wassergas, 92
Wassergasreaktion, 92, 97
Wasserstoff
 Detonationsgrenzen, 277
 Drucktank, 286
 Eigenschaften, 54
 -diffusion, 271
 -versprödung, 272
Wasserstoffbombe, 37
Wasserstoffsensoren, 291
Wasserstoffverflüssigung, 122

Well-to-Wheel, 19
Weltbevölkerung, 3
Werkstoffe, 271
Widerstandsüberspannung, 152
Wirkungsgrad, 219, 247
 Carnotscher, 149
Wobbeindex, 242

Z

Zellenwirkungsgrad, 149
Zellspannung, 150, 151
Zersetzungsspannung, 77
Zündenergie, 245, 277
 minimale, 278
Zündgrenze, 245
Zündgrenzen, 224, 277
Zündtemperatur, 278
Zündverzug, 246
Zündzeitpunkt, 246
Zustandsgrößen
 kalorische, 48
 thermische, 46

Dieses Buch entstand mit freundlicher Unterstützung von:

