

Flüssigwasserstoff für Europa – die Linde-Anlage in Ingolstadt

Reinhard Gross, Wolfgang Otto, Adolf Patzelt, Dr. Manfred Wanner

Zusammenfassung

Im Hinblick auf die wachsende Nachfrage auf dem europäischen Flüssigwasserstoffmarkt errichtete die Linde AG, Werksgruppe Technische Gase, in Ingolstadt eine Reinstwasserstoffanlage mit einer Kapazität von 4,4 t/d, welche seit 1992 in Betrieb ist.

Die Anlage nutzt Raffinerierohgas, welches zunächst gereinigt wird. Anschließend kann das Wasserstoffgas wahlweise verflüssigt oder als Hochdruckgas abgegeben werden. An die Verflüssigung schließen sich eine Speicherung sowie eine Abfüllstation an.

Nachfolgend soll das Engagement der Firma Linde bei der Einführung und Nutzung dieses umweltfreundlichen Energieträgers in Europa dargestellt und die einzelnen Verfahrensschritte sowie die Hauptkomponenten der Reinstwasserstoffanlage näher beschrieben werden.

1. Der Markt für Flüssigwasserstoff

Der klassische Markt für Wasserstoff in der Bundesrepublik umfaßte 1990 128,6 Mio m³ mit einem Anteil von 124 Mio m³ (96,4 %) an gasförmigem Wasserstoff (GH₂) in Flaschen und Trailern und 4,6 Mio m³ (3,6 %) an flüssigem Wasserstoff (LH₂). Hauptverbraucher des gasförmigen Wasserstoffs waren die Metallurgie mit einem Marktanteil von 63,7 Mio m³ (51,4 %) und die Härtung von Fetten mit 36,7 Mio m³ (29,6 %). Der Rest wurde in der chemischen Industrie, in der Elektroindustrie und bei der Glas-Keramik-Herstellung verwendet. Dominierend in dem kleinen Marktsegment des flüssigen Wasserstoffs war die Raumfahrtindustrie mit einem Verbrauch von 3 Mio m³. Die restlichen 1,6 Mio m³ gingen hauptsächlich in Forschungsprojekte, in denen LH₂ als alternativer Treibstoff untersucht wird. Zum ande-

ren Teil substituierten sie GH₂-Lieferungen hoher Reinheit in der Elektronik-Industrie und bei der Reinstmetallproduktion [1].

Der Bedarf großer Mengen an Flüssigwasserstoff für die amerikanische Raumfahrtindustrie führte in den 60er Jahren (Apollo-Programm) zum Bau von Wasserstoff-Verflüssigungsanlagen mit einer Gesamtkapazität von ca. 150 t/d, die noch heute für den Bedarf der Space-shuttle-Flüge Verwendung finden.

Der Einsatz von Wasserstoff als sauberer Energieträger rückt mit zunehmender ökologischer Belastung durch fossile Energieträger immer mehr in das Bewußtsein der Öffentlichkeit. Hinsichtlich der Schadstoffe entstehen bei Wasserstoffmotoren im wesentlichen nur geringe Mengen an Stickoxiden, im Gegensatz zur Verbrennung von fossilen Energieträgern, wo neben CO₂ zusätzlich CO, Rußpartikel sowie krebserregende Kohlenwasserstoffe entstehen, die durch Abgaskatalysatoren erst wieder zu CO₂ und Stickstoff konvertiert werden müssen.

Für die Verwendung von LH₂ als Treibstoff im Kraftfahrzeug haben in Deutschland vor allem die DLR und BMW intensive Forschungsarbeit betrieben. Die Entwicklungsarbeiten dazu wurden bereits 1986 aufgenommen. Mit den neuesten Versuchsfahrzeugen hat BMW den Nachweis erbracht, daß Flüssigwasserstoff als mögliche Alternative zu heutigen fossilen Kraftstoffen in Fahrzeugen sicher und mit gutem Wirkungsgrad einsetzbar ist [2].

2. Wasserstoff-Verflüssigungskapazitäten in Europa

Auf europäischer Seite wurden vor allem für die Entwicklung und Erprobung des Raketentriebwerks „Vulcain“ als Antriebssystem der Trägerrakete ARIANE V für die Testperiode von 1990–1995 mehrere Wasserstoffverflüssigungsanlagen gebaut. Die installierten Kapazitäten decken den Markt in der Gegenwart und der nahen Zukunft ab. Schätzt man den derzeitigen LH₂-Bedarf in Europa auf unter 10 t/d ab, so lassen die Zahlen in *Tabelle 1* erkennen, daß gegenwärtig noch beträchtliche Überkapazitäten vorhanden sind. Diese können erst bei Weiterführung von Forschungs- und Entwicklungsarbeiten bzw. durch zusätzliche technische Anwendungen abgebaut werden.

Eine Anlage zur H₂-Verflüssigung ist jedoch nur ein Teil einer Prozeßkette, die mit der H₂-Herstellung beginnt und beim Verbraucher endet. Linde-Technologien sind in allen Elementen dieser Kette vertreten. In *Bild 1* sind die einzelnen Prozeßschritte erkennbar und die umfangreichen Linde-Aktivitäten auf dem Gebiet der Wasserstofftechnologie ersichtlich.

3. Konzept der Wasserstoffanlage

Die Werksgruppe „Technische Gase“ der Linde AG hat auf dem Gelände der Raffinerie Vohburg Ingolstadt (RVI) eine Rein-

Betreiber	Ort	Inbetriebnahme	Kapazität
Air Products	Holland/Rozenburg	NL 1987	5.0 t/d
L'Air Liquide	Frankreich/Wazier	F 1988	10.5 t/d
Linde	Deutschland/Ingolstadt	D 1992	4.4 t/d
			19.9 t/d

Tabelle 1: Wasserstoffverflüssigungsanlagen in Europa (ohne GUS)

wasserstoffanlage mit einem Gesamtinvestitionsvolumen von über 30 Mio DM errichtet, die 1992 ihren Betrieb aufgenommen hat. Die Anlage wird von der Raffinerie mit einem wasserstoffreichen Rohgas versorgt und produziert in zwei Strängen gasförmigen Hochdruckreinwasserstoff und flüssigen Wasserstoff (Bild 2). Beim Verflüssiger, der eine Tageskapazität von ca. 4,4 Tonnen LH₂ aufweist, handelt es sich um die derzeit größte deutsche Wasserstoffverflüssigungsanlage.

Das in einer Sammelschiene von der Raffinerie angebotene Rohgas hat einen Wasserstoffgehalt von ca. 86 % (Restgaszusammensetzung hauptsächlich C1/C6-Bestandteile) und wird mit einem zwischen 9 und 14 bar schwankenden Leitungsdruck zur Verfügung gestellt. Dieses Gas wird zunächst auf einen Druck von ca. 21 bar

verdichtet und in der anschließenden Druckwechsel-Adsorptionsanlage (PSA) auf eine Endreinheit von kleiner 4 ppm gereinigt. Das bei der Reinigung anfallende Restgas wird an ein anderes Gasnetz der Raffinerie zurückgegeben.

Nach der Gasreinigung erfolgt die Einspeisung wahlweise in den Hochdruckprodukt- oder in den Verflüssigungs-Strang. Ein paralleler Teilbetrieb beider Verfahrenswege ist ebenfalls vorgesehen, so daß auf die jeweilige Marktsituation (GH₂/LH₂) flexibel reagiert werden kann.

Beim Hochdruckprodukt-Strang wird der gasförmige Wasserstoff auf ca. 225 bar verdichtet und in GH₂-Trailer abgefüllt, die diesen zum Kunden transportieren.

Beim Verflüssigungs-Strang wird der gasförmige Wasserstoff zunächst einer Tief-

temperaturreinigung (kleiner 1 ppm Fremddanteile) unterzogen und anschließend unter gleichzeitiger Umwandlung in Para-Wasserstoff verflüssigt. Für die Vorkühlung des zu verflüssigenden Wasserstoffs mit flüssigem Stickstoff (LN₂) ist neben dem Verflüssiger ein Speichertank mit 100.000 Liter Fassungsvermögen installiert. Der aus dem Verflüssiger austretende flüssige Wasserstoff mit einem Para-Gehalt von größer 95 % wird in einen LH₂-Lager-tank mit 270.000 Liter Speicherkapazität eingespeist. Aufgrund der geringen Isolationsverluste des LH₂-Tanks kann der flüssige Wasserstoff problemlos über mehrere Wochen zwischengespeichert werden. Die LH₂-Tankfahrzeuge, die die Kunden mit flüssigem Wasserstoff beliefern, werden aus diesem Speichertank mittels Bedrückungstechnik betankt. Als Option ist zu einem späteren Zeitpunkt der Einsatz einer LH₂-Pumpe möglich. Einen allgemeinen Überblick über die Anlage gibt Bild 3.

Durch eine angeschlossene Hochdruckverdampfung wird die Verfügbarkeit der Wasserstoffanlage Ingolstadt weiter erhöht. In diesem Fall kann flüssiger Wasserstoff aus dem Vorratstank direkt mittels Flüssigkeitskolbenpumpen auf 220 bar verdichtet werden und anschließend in einem luftbeheizten Wärmetauscher auf Umgebungstemperatur angewärmt und in das Hochdrucknetz eingespeist werden.

Die Reinwasserstoffanlage weist einen Flächenbedarf von ca. 3000 m² auf. Die Verdichter für die einzelnen Prozessschritte sind in einem zentralen Maschinenhaus untergebracht, das daneben noch die Expansionsturbinen sowie die Vakuumpumpen für die Verflüssigungsanlage enthält. Die gesamte Anlage wird mit Hilfe eines zentralen Prozessleitsystems (PLS) betrieben und überwacht. Aufgrund der besonderen Lage auf dem Raffineriegelände wurde bei der Auslegung und Konstruktion der Anlage der Sicherheitstechnik hohe Priorität beigemessen.

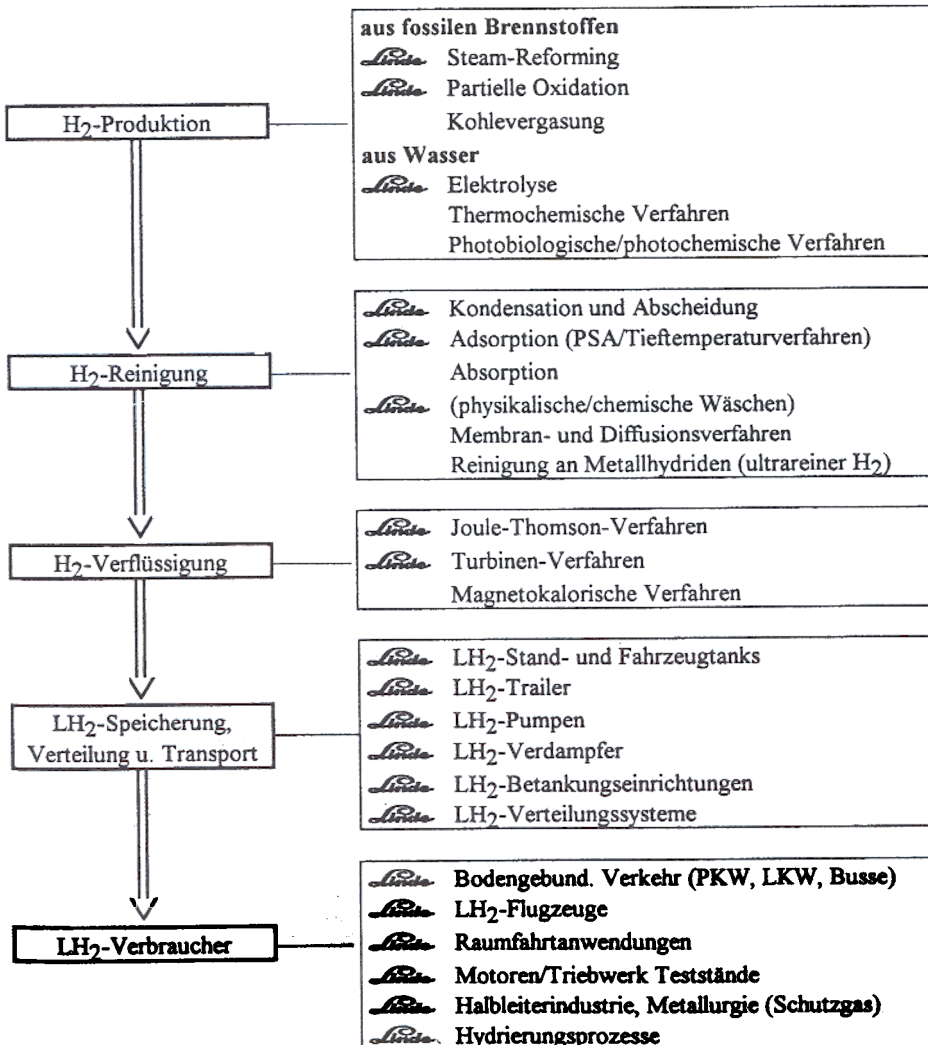


Bild 1 H₂-Prozessschritte von der Produktion zum Verbrauch — Bereiche mit Linde-Aktivitäten oder Linde-Beteiligungen sind gekennzeichnet

4. Prozeßbeschreibung und Komponenten

4.1 PSA-Reinigung

Aufgrund der gegebenen Randbedingungen wurde eine PSA-Reinigung als wirtschaftlichste Lösung ausgewählt. Sie vereint die Vorzüge eines wartungsfreien Betriebs, einfachen Aufbaus und der Wiederverwertbarkeit des Restgases.

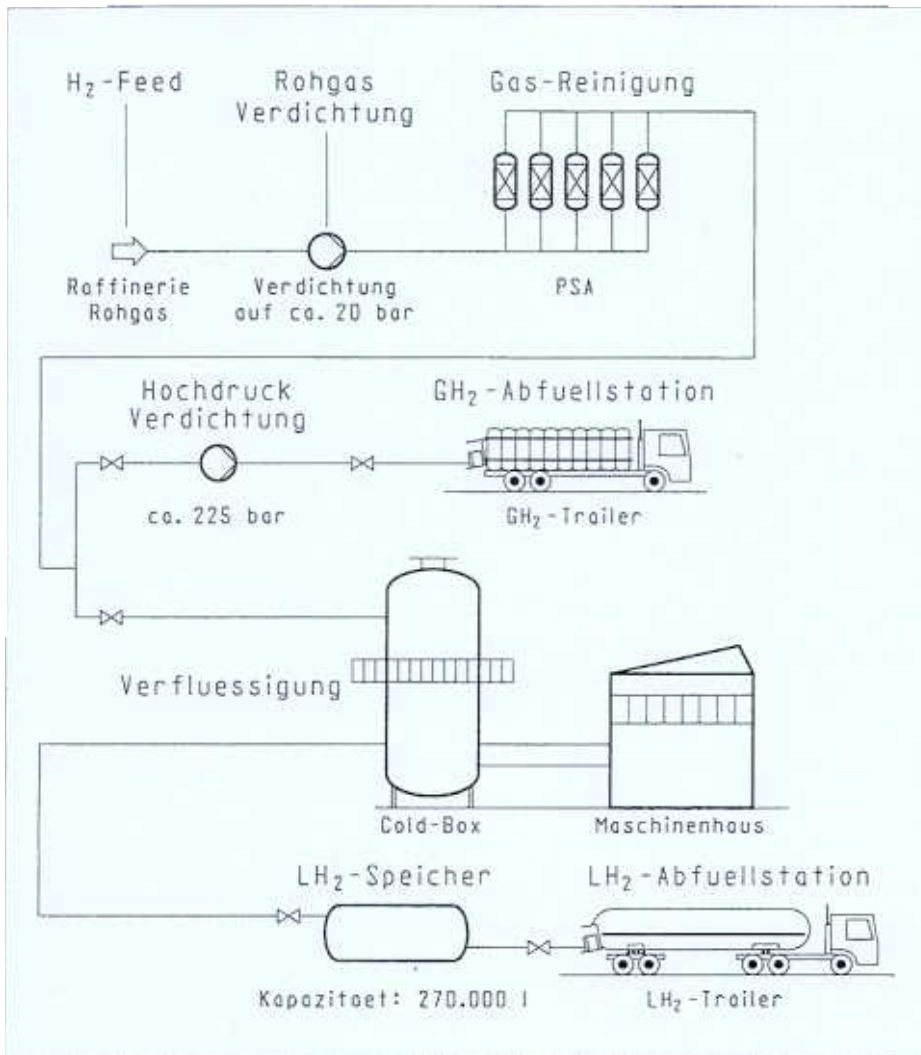


Bild 2 Allgemeines Anlagenkonzept

Das eingesetzte 5-Bett-System bietet nicht nur Vorteile im Hinblick auf hohe H₂-Ausbeute, sondern erlaubt auch die kontinuierliche Produktion mit 4 Betten bei Ausfall eines Adsorbers.

Das Regenerier- und Spülgas der PSA-Anlage enthält neben den Verunreinigungen einen gewissen Prozentsatz Wasserstoff. Es wird im Restgas-Pufferbehälter gemischt, um auf der Raffinerieseite Konzentrations- und Druckschwankungen im Rohgas auszugleichen. Die Restgasmenge beträgt ca. 33 % der Einsatzgasmenge und wird mit einem Druck von ca. 4,7 bar zur Raffinerie zurückgeführt.

Die PSA-Anlage besteht aus den Komponenten:

- Rohgasverdichter
- Restgasverdichter

- Restgas-Pufferbehälter
- Druckwechseladsorber

Das aus der Raffinerie kommende H₂-reiche Gas wird mit den Rohgasverdichtern auf den Arbeitsdruck der PSA-Anlage von ca. 21 bar verdichtet. Zum Einsatz kommen zwei einstufige, wassergekühlte, trockenlaufende Kolbenverdichter mit drehzahlregeltem Motor. Die Fördermenge wird über die Drehzahl automatisch erhöht, wenn der Austrittsdruck absinkt.

Die Restgas-Verdichter sind zweistufige, wassergekühlte, trockenlaufende Kolbenverdichter. Bei 100 % Last sind beide Verdichter in Betrieb, bei 50 % Last entsprechend nur einer. Der Restgas-Pufferbehälter ist ein stehender Druckbehälter mit einem Volumen von ca. 83 m³. Er hat eine Höhe von ca. 18 m bei einem Durchmesser von 2,6 m.

Die fünf Adsorber des PSA-Systems sind schichtweise mit Silicagel, Aktivkohle und Molsieb gefüllt. Die stehenden Behälter werden von unten nach oben vom Prozeßgas durchströmt. Dabei werden die Verunreinigungen selektiv mit Hilfe der folgenden Adsorbentien bis auf eine Restverunreinigung kleiner 4 ppm entfernt:

- schwere Kohlenwasserstoffe mit Silicagel
- leichte Kohlenwasserstoffe mit Aktivkohle
- Stickstoff und Methan mit Molekularsieb



Bild 3 Gesamtansicht der Wasserstoffanlage mit Blick auf das Maschinenhaus, die PSA-Anlage, Verflüssiger Coldbox, LN₂-Speicher und den LH₂-Speicher

Wenn die Adsorptionskapazität eines Adsorbers erschöpft ist, wird auf einen regenerierten umgeschaltet.

Die Regenerierung der Adsorber erfolgt bei Umgebungstemperatur durch Druckabsenken und Spülen mit Wasserstoff. Während des Normalbetriebs ist immer einer der fünf Adsorber im Adsorptionsbetrieb, während die anderen vier Adsorber verschiedene Regenerierstufen durchlaufen (Entspannen, Spülen, Druckaufbau).

Das bei der Entspannung der einzelnen Adsorber anfallende Gas wird jeweils zum Druckaufbau und für Spülvorgänge der anderen Adsorber verwendet.

Die PSA-Anlage läuft normalerweise im 5-Bett-Betrieb. Sie kann jedoch auch im 4-Bett-Betrieb arbeiten, wenn entweder das Betriebspersonal oder die Steuerung (z. B. bei Auftreten eines Ventilfehlers) einen Adsorber außer Betrieb genommen hat.

Die Steuerung der PSA-Anlage einschließlich etwaiger Umschaltungen der Betriebsweisen erfolgt automatisch mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung.

4.2 Hochdruck-Abfüllung

Der aus der PSA kommende gereinigte Wasserstoff wird in zwei Hochdruckverdichtern auf den Abfülldruck von max. 225 bar verdichtet und in die Druckgasbehälter der Trailerfahrzeuge gefüllt.

Die Hochdruck-Abfüllung besteht dabei aus den Komponenten:

- Hochdruckverdichter
- Abfüllrampen

Zum Einsatz kommen zwei dreistufige, wassergekühlte, trockenlaufende Kolbenverdichter. Je nach Lastfall (100 % bzw. 50 %) sind wiederum beide oder nur ein Verdichter in Betrieb. Der Start der Verdichter erfolgt automatisch zusammen mit dem Start der PSA-Anlage bei Anmeldung eines Trailers.

Das verdichtete reine Wasserstoffgas wird über eine ca. 800 m lange Hochdruckleitung zu den vier Abfüllrampen mit je zwei Trailerstellplätzen gefördert. Dort erfolgt die Abfüllung in GH₂-Hochdruck-Trailer.

Die Steuerung des Abfüllvorgangs erfolgt über das zentrale Prozeßleitsystem, die Verwaltung der Abfülldaten über einen Personalcomputer und die eigentliche Be-

dienung („Anmeldung“) über einen Meldeblick durch den Trailerfahrer an der jeweiligen Abfüllstation.

Vor Freigabe der Abfüllung wird das H₂-Produkt analysiert, um die geforderte Reinheit sicherzustellen. Entsprechend der Zahl der angemeldeten Trailer wird die Befüllung automatisch abgeschlossen bzw. auf den nächsten Trailer umgeschaltet.

4.3 Verflüssigung

Der Verflüssiger, ausgelegt für eine Kapazität von 2000 Nm³/h, basiert auf dem Claude-Prozeß. Die für den Prozeß erforderliche Kälte wird auf drei Temperaturniveaus durch Flüssigstickstoff (80 K), Expansionsturbinen (80–30 K) und eine

Joule-Thomson-Entspannung (30–20 K) erzeugt. Der Gesamtprozeß ist in einem Prozeßfließschema in Bild 4 dargestellt.

Das Feedgas, welches aus der PSA-Anlage mit einem Druck von 21 bar in die Coldbox eintritt, wird unabhängig vom Hauptkältekreislauf in separaten Passagen der Wärmetauscher abgekühlt und verflüssigt. Auf diese Weise werden die Abmessungen der Adsorber und Katalysatoren möglichst klein gehalten.

Obwohl die Reinheit des Wasserstoffs aus der PSA-Anlage bereits sehr hoch ist, muß für die Verflüssigung eine weitere Reinigung auf kleiner 1 ppm durchgeführt werden. Hierzu wird das Feedgas über einen Tieftemperaturadsorber bei LN₂-Tempera-

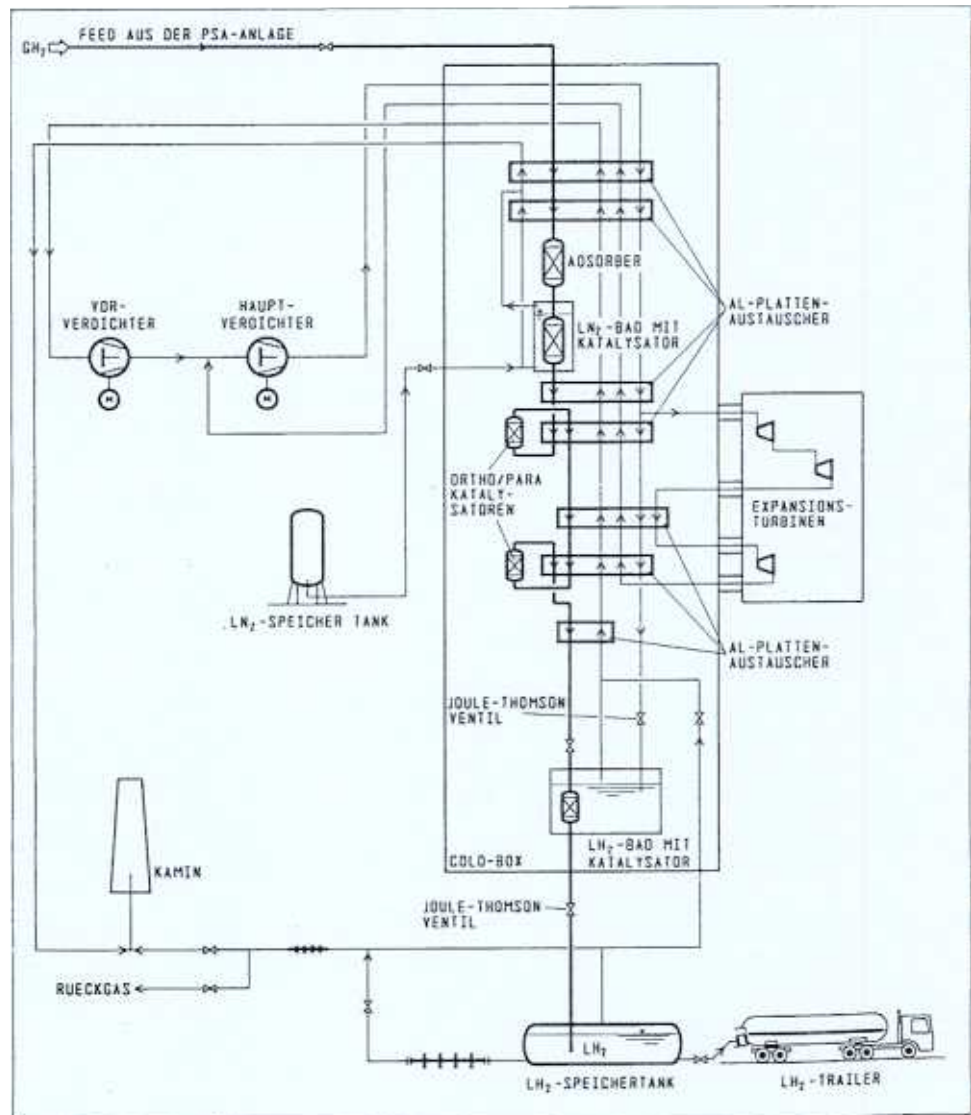


Bild 4 — Fließschema des Verflüssigungsprozesses

den. In diesem Betriebsfall wird das Temperaturprofil über den großen ersten Wärmeaustauscher durch LN₂-Kühlung und einen kleinen zirkulierenden H₂-Strom aufrechterhalten. Der Tiefsttemperaturteil der Anlage wird weiterhin durch verdampfenden Wasserstoff aus dem Unterkühlungswärmetauscher kalt gehalten. Aufgrund der hohen Güte der Isolation der Coldbox bleibt die Anlage auf diese Weise bis zu einer Woche nahe Betriebstemperatur. Aus diesem Stand-by-Modus kann die Anlage dann wiederum automatisch innerhalb 2 Stunden auf Produktion gebracht werden.

5. Sicherheitsaspekte

Wasserstoff wird bereits seit Jahrzehnten sowohl als Gas wie auch als Flüssigkeit sicher in Wissenschaft und Industrie angewandt. Das Gefahrenpotential von Wasserstoff geht unter anderem von den weiten Zündgrenzen, der geringen Zündenergie, der hohen Verbrennungsgeschwindigkeit und der großen Durchschlagfähigkeit in engen Geometrien aus. Bei Flüssigwasserstoff kommen die geringe Verdampfungswärme und die tiefkalte Temperatur als weitere Gefahrenquellen hinzu. Unter Beachtung der umfangreichen, einschlägigen Verordnungen und Regelwerke wurden eine Reihe sicherheitstechnischer Analysen durchgeführt, um entsprechende Sicherheitseinrichtungen und Maßnahmen bei Auslegung, Konstruktion, Bau und Betrieb vorzusehen.

Im Rahmen des erforderlichen Genehmigungsverfahrens war für die Wahl des Standorts auf dem Raffineriegelände Ingolstadt mit entscheidend, daß auf einem bereits erschlossenen Areal gebaut und somit die bereits vorhandene Infrastruktur genutzt und auf dem hohen Sicherheitsstandard aufgebaut werden konnte.

Die Wasserstoffanlage unterliegt der Störfallverordnung. Mit dem max. 16 t umfassenden Flüssiginventar wird die Mengenschwelle A überschritten.

Ein wesentlicher Teil des Ende 1989 von der Linde-Werksgruppe Technische Gase zusammen mit der Raffinerie gestellten Genehmigungsantrags nach § 15 BImSchG war eine ausführliche, vom TÜV begutachtete Sicherheitsanalyse.

Über diese Sicherheitsanalyse hinaus wurde eine systematische Sicherheitsstudie in Anlehnung an das HAZOP-PAAG-Verfah-

ren erstellt. Als wesentliche Störfallszenarien wurden dabei angenommen:

- Riß im Bereich der Hochdruckabfüllung mit einem Öffnungsquerschnitt von 100 mm²
- Fehlerhaftes Ankuppeln während der Flüssigverladung
- Vakuumzusammenbruch im Isolierraum des LH₂-Vorratstanks mit Abblasen des Sicherheitsventils über die Abgasleitung und den 22 m hohen Kamin, der für tiefkaltes Gas ausgelegt ist.

Begleitend wurde eine Ausbreitungs- und Explosionsrechnung für die hypothetische Zündung einer entsprechenden freigesetzten Wasserstoffwolke durchgeführt.

Als eine weitere Auflage mußte im Rahmen des Genehmigungsverfahrens nachgewiesen werden, daß der LH₂-Vorratstank einer möglichen Druckwelle der Stärke 20 kN/m² aus dem Raffineriegelände standhält. Während der Tank selbst aufgrund seiner Elastizität diesem nur kurzzeitig auftretenden Impuls ohne Sondermaßnahmen gewachsen ist, mußten seine Halterungen und Fundamente erheblich verstärkt werden.

Innerhalb der Anlage wurden neben den üblichen Maßnahmen gemäß Ex-Verordnungs-Schutzzone 1 und 2 insbesondere folgende mechanischen und elektrischen Aspekte berücksichtigt:

Um ein Eindringen von Luft in das H₂-System zu verhindern, stehen alle Systeme unter Überdruck. Konsequente Dichtheitsprüfungen und ein Minimum an lösbaren Verbindungen reduzieren das Leckagerisiko nach außen. Die Kamine sind für das Abblasen von Kaltgas ausgelegt und mit H₂-zugelassenen Flammensperren ausgerüstet, die ein Rückschlagen einer etwaigen H₂-Flamme in das System sicher verhindern.

Durch umfangreiche Analysensysteme wird die Reinheit des Wasserstoffkreislaufs kontinuierlich kontrolliert und werden etwaige Gasleckagen im Maschinenraum überwacht.

Die Prozeßleitsystemsteuerung der Wasserstoffanlage ist redundant und „fail safe“. Alle sicherheitstechnisch relevanten Meßwerte werden in die Meßwarte übertragen und führen bei Überschreitung der Grenzwerte zu einem optischen und akustischen Alarm. Wird nicht korrigierend eingegriffen, so werden die Abschaltvorrichtungen wirksam. Die Einrichtungen sind als hartverdrahtete unabhängige Schaltungen ausgeführt.

6. Ausblick

Die neue Linde-Wasserstoffanlage mit ihrem 4,4-t/d-Verflüssiger ist ein strategisches



Bild 5 LH₂-Treibstofftank in einem BMW 735

Feedgas-Spezifikation	Druck	21 bar
	Temperatur	< 308 K
	Verunreinigungen	< 4 ppm
Produkt-Spezifikation	Para-Gehalt	25 %
	Druck	1,3 bar
	Temperatur	21 K
LN ₂ -Vorkühlung	Durchsatz	180 kg/h
	Verunreinigungen	> 1 ppm
	Para-Gehalt	> 95 %
Vorverdichter	Durchsatz	1750 kg/h
	Drücke	1 — > 3 bar
Hauptverdichter	Elektr. Leistung	57 kW
	Druck	3 — > 22 bar
Spezifische Produktdaten	Durchsatz	16000 Nm ³ /h
	Elektr. Leistung	1500 kW
	Verflüssigungsenergie	0,950 kWh/l
	Thermodynamischer Wirkungsgrad	33 %

Tabelle 2: Technische Daten des Verflüssigers

tur geleitet. Die Auslegung des Adsorbens erlaubt einen 8000stündigen Betrieb (Jahresbetrieb).

Die Umwandlung des Normalwasserstoffs (75 % ortho, 25 % para) in die bei tiefen Temperaturen stabile Paramodifikation wird auf thermodynamisch ökonomische Weise bei vier Temperaturen mittels Fe(OH)₃-Katalysatoren durchgeführt. Wie man an dem Fließbild (Bild 4) erkennt, arbeiten zwei dieser Katalysatoren adiabatisch. Die anderen beiden Katalysatoren tauschen die bei der Ortho-Para-Umwandlung anfallende Wärme bei konstanten Temperaturen mit dem LN₂- bzw. dem LH₂-Bad aus. Auf diese Weise stehen nach der abschließenden Entspannung auf einen Druck von 1,3 bar 2600 l/h Flüssigwasserstoff mit einem Para-Gehalt von größer 95 % im LH₂-Speichertank zur Verfügung.

Der geringe Gasanteil während der Joule Thomson-Entspannung wird zusammen mit dem Verdrängungsgas aus dem Speichertank am kalten Ende des Prozesses zurückgeführt, um die fühlbare Wärme des Gases für die Vorkühlung zu nutzen.

Der Austritt des Joule-Thomson-Ventils und der Turbinen befindet sich auf verschiedenen Druckniveaus. Das Joule-Thomson-Ventil entspannt von ca. 21 bar auf 1,3 bar, entsprechend einer Siedetemperatur des Flüssigwasserstoffs von 21 K. Demgegenüber arbeiten die Turbinen normalerweise zwischen 22 bar und 3 bar. Diese druckmäßige Entkopplung des Verflüssigungskreises vom Kältekreis ermöglicht einen ef-

fizienten Teillastbetrieb, wobei bei konstantem Druckverhältnis des Kältekreises lediglich der Eintrittsdruck in die erste Turbine abgesenkt wird.

Als Konsequenz dieser Verfahrensführung wird das Rückgas des Joule-Thomson-Kältekreises zunächst in einem einstufigen trockenlaufenden Kolbenverdichter von 1,3 auf ca. 3 bar verdichtet und dann dem Hauptkreislaufverdichter zugeführt. Die Hauptverdichtung erfolgt in einem ebenfalls trockenlaufenden Kolbenverdichter mit einem Durchsatz von 16.000 Nm³ von 3 auf 22 bar in zwei Stufen.

Alle kalten Apparate und Ventile sind in einer vakuum-vielschichtisolierten Coldbox untergebracht. Die Turbinen befinden sich in ebenfalls vakuumisolierten Satellitenboxen und sind mittels flexibler Rohrleitungen mit der Coldbox verbunden. Der Wärmeaustausch zwischen Hoch- und Niederdruckgas erfolgt in vakuumgelöteten Aluminium-Plattentauschern. Lediglich für den isothermen Wärmeübergang im Zweiphasenbereich des Flüssigstickstoff- und Flüssigwasserstoffbades werden Spiralrohrwärmeaustauscher eingesetzt.

Die arbeitsleistende Entspannung des Kreislaufgases erfolgt in drei hintereinandergeschalteten Expansionsturbinen. Die robusten Expander besitzen ein Ölsystem sowohl für die Lagerung wie auch für die Leistungsabfuhr und werden bei typischen Drehzahlen von 70.000 upm betrieben. Die Kälteleistung der einzelnen Turbinen liegt im Bereich zwischen 20 und 30 kW.

Ca. 1750 kg/h LN₂ werden dem Vorkühler in der Coldbox bei einem Druck von 1,4 bar zugeführt. Der Stickstoff wird im Gegenstrom zum Hochdruckwasserstoff verdampft, angewärmt und schließlich über einen Kamin abgeblasen.

Eine Zusammenfassung der technischen Daten des Verflüssigers ist in *Tabelle 2* dargestellt.

Die spezifische Verflüssigungsenergie pro Liter Wasserstoff beträgt 0,95 kWh und berücksichtigt die gesamte Verflüssigungskette. Bei dieser Betrachtung wurde eine spezifische Verflüssigungsenergie von 0,4 kWh pro Liter LN₂ angesetzt. Im Vergleich zu einem idealen Carnot-Prozeß mit 4-stufiger Ortho-Para-Umwandlung besitzt der Prozeß somit einen günstigen thermodynamischen Wirkungsgrad von 33 %.

4.4 Betriebsweisen

Die Steuerung und Regelung der Gesamtanlage erfolgt durch ein Prozeßleitsystem. Das gelegentliche Kaltfahren von Umgebungs- auf Stickstofftemperatur erfolgt halbautomatisch innerhalb von 5 Stunden. Nachdem die Anlage LN₂-Temperatur erreicht hat, können wahlweise die Betriebsweisen 100 % LH₂ oder 50 % LH₂ am Bildschirm angewählt werden, worauf das Prozeßleitsystem automatisch die entsprechende Kaltfahrprozedur startet. Nach weiteren 3 Stunden erreicht die Anlage stationäre Verflüssigungsbedingungen. Die Regelung der Verflüssigungskapazität erfolgt nach Maßgabe der Austrittstemperatur der 3. Turbine durch entsprechende Öffnung des Joule-Thomson-Ventils.

Bei Teillastbetrieb (50 %) wird der Saugdruck des Hauptkreislaufkompressors von 3 bar auf ca. 1,7 bar reduziert, wodurch der Massenstrom und der Enddruck des Prozesses absinken. In gleichem Maß reduziert sich dadurch die Kälteleistung der Turbinen. Um unter den geänderten Bedingungen wiederum die Austrittstemperatur der 3. Turbine konstant zu halten, wird die Stellung des Joule-Thomson-Ventils nachgeführt, wobei sich automatisch der Feedgasstrom den geänderten Betriebsverhältnissen anpaßt.

Soll die Flüssigwasserstoffproduktion aus wirtschaftlichen Gründen an den Niedrigstromtarif angepaßt werden, so kann die Anlage zwischenzeitlich in einem sogenannten Stand-by-Modus gehalten wer-

Element in der gegenwärtigen und zukünftigen Versorgung des europäischen Wasserstoffmarktes.

Unter den vorhersehbaren Weltmarktbedingungen, gekennzeichnet durch ein Überangebot an preisgünstigen fossilen Energieträgern, hat eine Wasserstoffenergiewirtschaft nur langfristig eine Chance. Dies könnte sich jedoch ändern, wenn der Kohlendioxidausstoß aus ökologischen Gesichtspunkten drastisch reduziert werden müßte oder wenn das System der fossilen Energieträger durch hohe Abgaben stark verteuert würde. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Wasserstoff, der aus fossilen Energieträgern wie Kohle, Erdgas und Erdöl erzeugt wird, die Umwelt hinsichtlich Gesamtschadstoff- und Energiebilanz nicht entlasten würde.

Erst wenn Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff angewendet werden, die nicht auf solche Energieträger angewiesen sind, könnte ein Beitrag zum Umweltschutz geleistet werden. Mit diesem Ziel wird im Rahmen einer deutsch-arabischen Kooperation die solare Erzeugung und Nutzung von Wasserstoff im arabischen Raum untersucht (Hysolar-Programm). Das Hauptaugenmerk gilt dabei der Kopplung der alkalischen Elektrolyse mit einem photovoltaischen Stromgenerator. Teilprogramme dazu sind photoelektrochemische Wasserspaltung und Nutzung von H_2 in Brennstoffzellen. Eine deutsche Initiative ist das Solar-Wasserstoff-Projekt Bayern (SWB) in Neunburg vorm Wald. Dabei werden unter klimatischen Bedingungen Mitteleuropas in über 6000 Solar-Modulen ca. 430 kW elektrische Energie gewonnen. Eine Membranelektrolyse und Wasserstoff/Sauerstoff-Druckspeicherung schließt sich an.

Für die Wasserstoffnutzung werden alkalische und saure Brennstoffzellen erprobt. Die Anlage befindet sich im fortgeschrittenen Ausbau und in der Versuchsphase [3].

In einer gemeinsamen Initiative der Europäischen Union und der Regierung von Quebec ist in Zusammenarbeit mit der Industrie ein 100-MWe-Projekt geplant. Bei diesem „Euro-Quebec-Hydro-Hydrogen-

Pilot-Project“ (EQHHPP) soll überschüssige Wasserkraft in Kanada mittels Elektrolyseure in Wasserstoff umgewandelt werden. Nach der Verflüssigung und dem Transport in Spezialtankschiffen wären in Hamburg jährlich 14.600 t für unterschiedliche Anwendungsgebiete verfügbar [4].

Aus der Sicht des Anlagenbaus werden im großtechnischen Einsatz von Wasserstoff keine unbeherrschbaren Risiken erwartet. Die Entwicklungsvorhaben konzentrieren sich deshalb gegenwärtig auf Teilgebiete und Sicherheitsaspekte. Neben den anfangs bereits beschriebenen Entwicklungsarbeiten von BMW zur Verwendung von LH_2 zum Antrieb von PKWs laufen bei MAN Entwicklungen zum Einsatz eines mit Flüssigwasserstoff betriebenen Omnibusses im Nahverkehr. Der Einsatz von Omnibussen mit diesem Antriebssystem soll in Nürnberg zur Reduktion der innerstädtischen Emissionen führen.

Als Vorbereitung für die flächendeckende Einführung dieses sauberen Treibstoffs müssen jedoch die notwendigen Betankungs- und Speichereinrichtungen sowie die sichere Handhabung des neuen Treibstoffs rechtzeitig entwickelt und demonstriert werden. Linde engagierte sich auch auf diesem Sektor durch die Entwicklung und den Bau einer teilautomatisierten Flüssigwasserstofftankstelle.

Als Abschluß der Kette von der Wasserstoffherzeugung bis zum Verbraucher ist in Bild 5 ein ebenfalls von Linde entwickelter LH_2 -Treibstofftank dargestellt, welcher einen modifizierten BMW 735 versorgt. Dieses Tanksystem weist eine überaus geringe Verdampfungsrate von nur 1,3 % pro Tag auf und bewährt sich seit 1992 im Straßenverkehr [5].

Der Bedarf an Flüssigwasserstoff würde stark steigen, wenn Wasserstoff als Treibstoff für Flugzeuge verwendet würde. Bei den großen Flugzeugherstellern sind wasserstoffbetriebene Versionen in der Planung. Die Deutsche Airbus plant den ersten Flug eines neuen wasserstoffgetriebenen Airbus etwa Ende dieses Jahrhunderts [6]. Die Entwicklung dieses „Cryoplane“ wird gemeinsam mit russischen

Partnern durchgeführt, die mit einer modifizierten „Tupolev“ erstmals ein Passagierflugzeug mit Wasserstoffantrieb im Versuchsbetrieb getestet haben. Neben der Flugzeugentwicklung muß auch die erforderliche Wasserstoffinfrastruktur am Flughafen aufgebaut werden. Das Marktpotential derartiger Projekte wird deutlich, wenn man bedenkt, daß ein einziger mit Flüssigwasserstoff betriebener Airbus im Linienbetrieb die gesamte derzeit in Europa installierte Verflüssigungskapazität verbrauchen würde.

Linde ist mit seiner umfassenden Produktpalette von der Wasserstoffherzeugung und Reinigung über die Verflüssigung und Tanks bis hin zu Verteilsystemen als Anbieter für diesen zukünftigen Markt gut gerüstet.

Literatur

- [1] Dr. Hanak, Entwicklung des Marktes für Flüssigwasserstoff in der BRD bis zum Jahre 2000, Dez. 1991
- [2] D. Reister, W. Strobl, Current Development and Outlook for the Hydrogen Fuelled Car, Hydrogen Energy Progress IX, p. 1201 (1992)
- [3] A. Szyska, Demonstration Plant, Neunburg vorm Wald, Germany; to investigate and test Solar-Hydrogen Technology; Int. J. Hydrogen Energy Vol. 17, p. 485 (1992)
- [4] G. Giacomazzi, J. Graetz, Euro-Quebec Hydro-Hydrogen Project (EQHHPP): a Challenge to Cryogenic Technology Cryogenics Vol. 33, p. 767 (1993)
- [5] H. Rüdiger, Design Characteristic and Performance of a liquid Hydrogen Tank System for Motor Cars, Cryogenics Vol. 32, p. 327 (1992)
- [6] H. W. Pohl, Einsatz von Flüssigwasserstoff im Luftverkehr; DKV-Jahrestagung, p. 113 (1992)