

Wasserstoff: Verflüssigung

warum Wasserstoff überhaupt verflüssigen? Motivation?

⇒ da in flüssiger Phase am besten zu speichern und zu transportieren

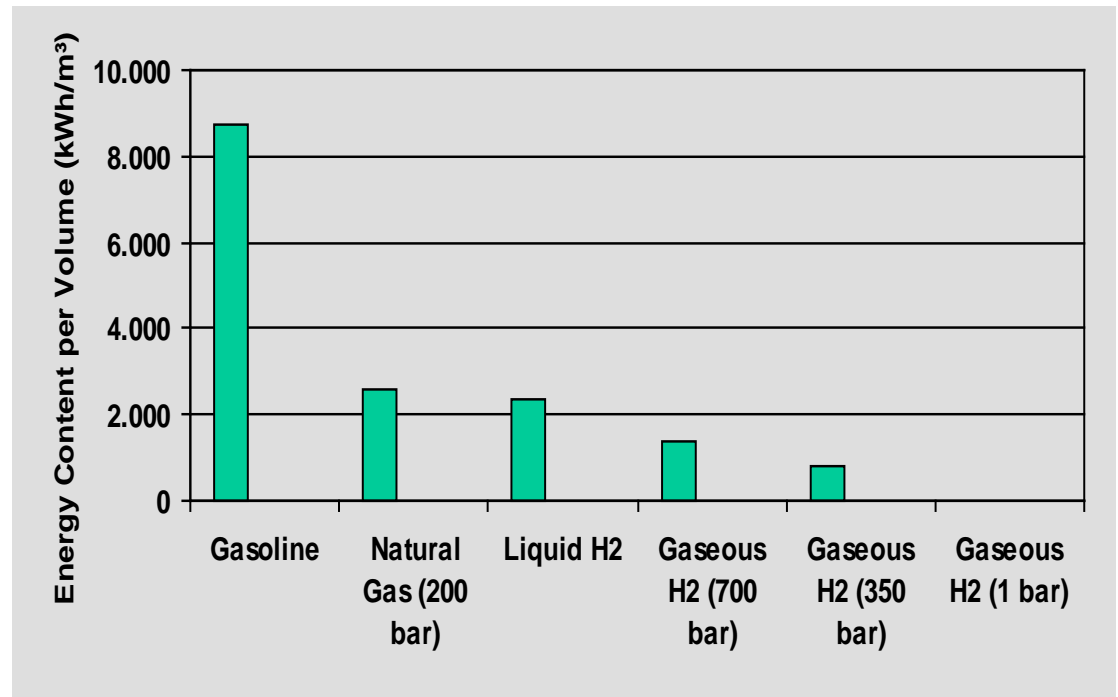
Wasserstoff, 1 kg:

@ 15°C, 1 bar: 12 000 l

@ 15°C, 350 bar: 43 l

@ 15°C, 700 bar: 25 l

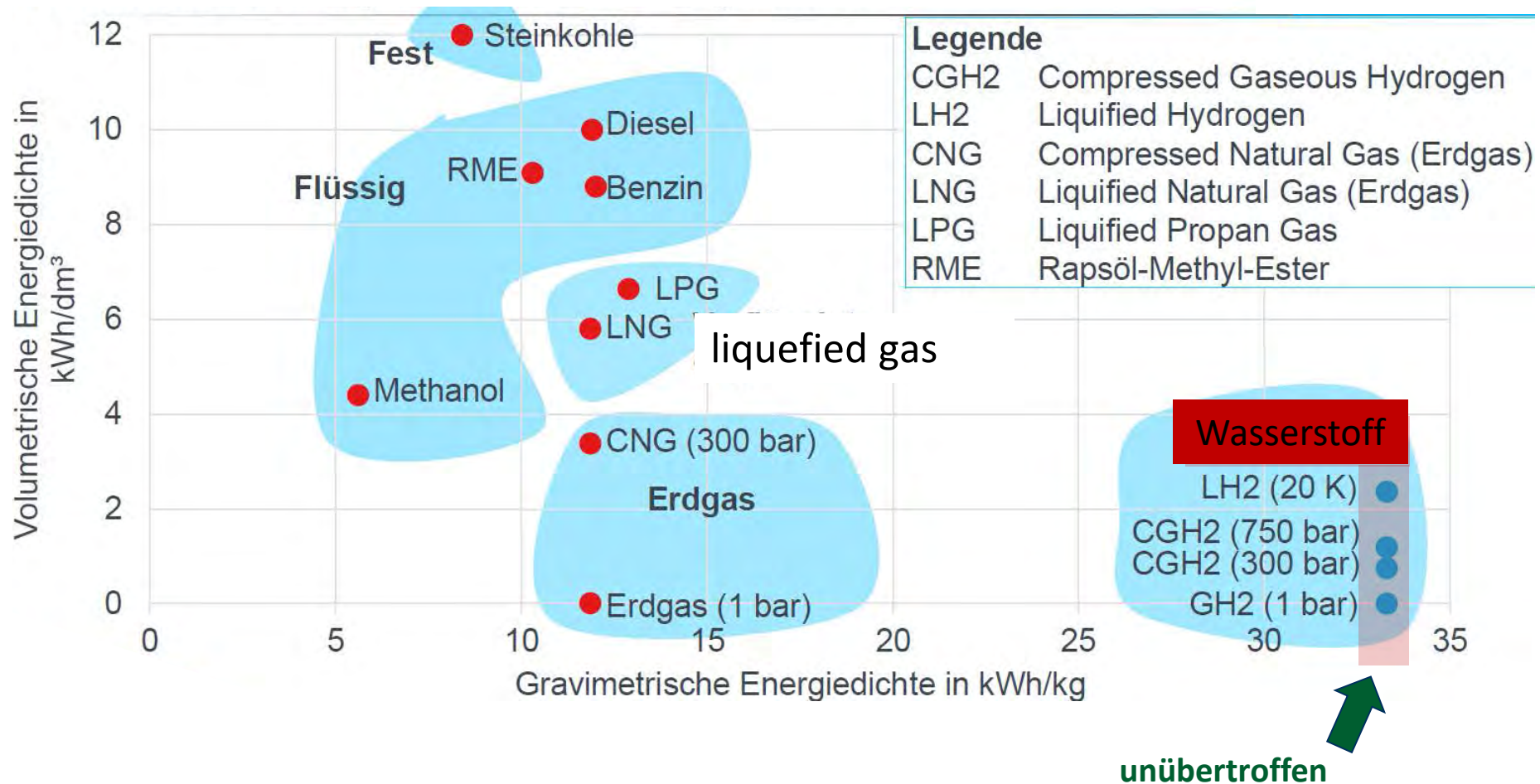
flüssig @ 20 K: 14 l



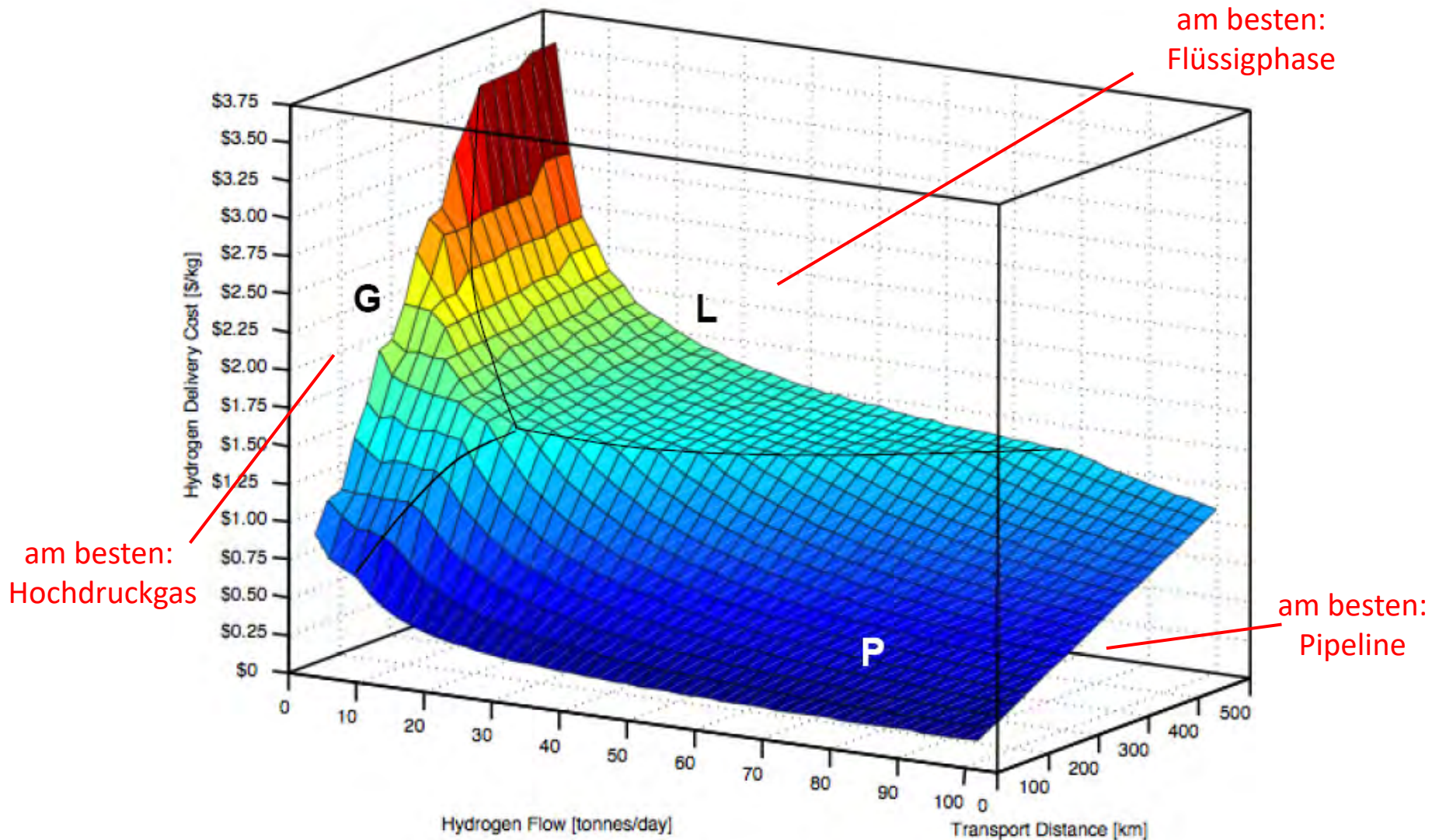
Darstellung: Linde

Wasserstoff: Verflüssigung

volumetrische vs gravimetrische Energiedichte (netto)

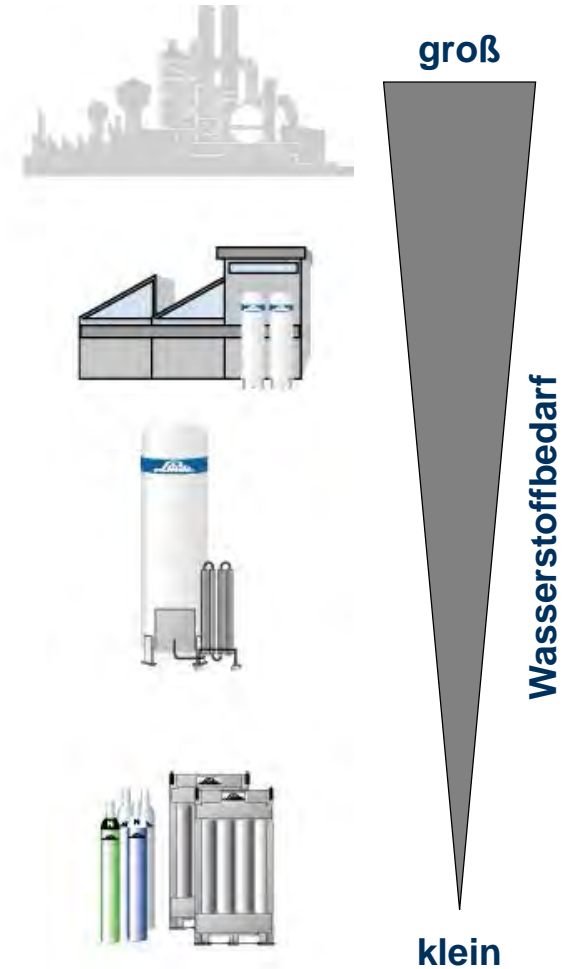
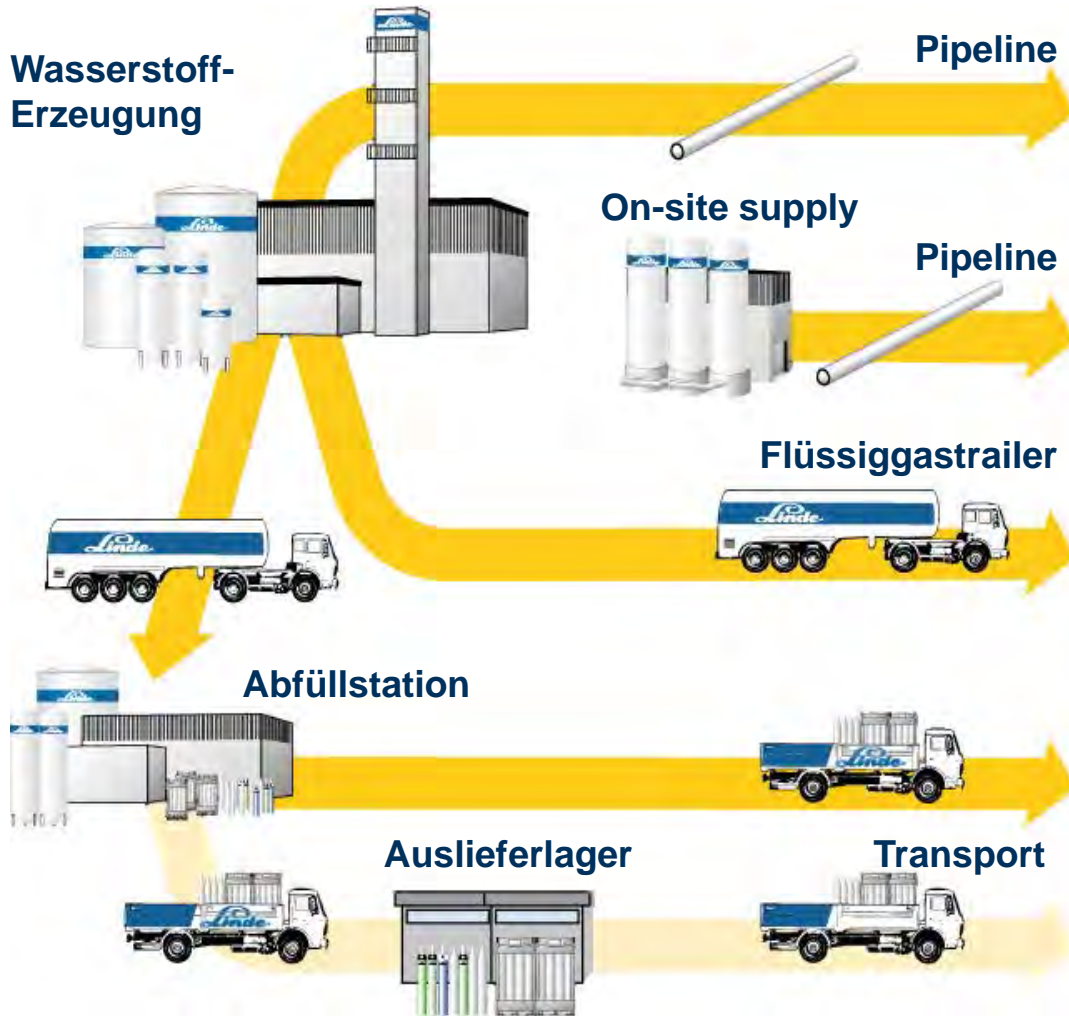


Wasserstoff: Transport und Logistik



Yang and Ogden, IJHE, 2005

Wasserstoff: Transport und Logistik



Darstellung : Prof. Belloni, Linde / TUD

Wasserstoff: Transport und Logistik

Flüssigtrailer (im Einsatz)

- Gesamtmasse: 32 500 kg
- Füllmenge: **3 500 kg**
- Druck: 1,3 bar_{abs.}



200 bar - Flaschentrailer (im Einsatz)

- Gesamtmasse : 33 500 kg
- Füllmenge: **max. 570 kg**
- Druck: 200 bar
- CfK / GfK – verstärkte Behälter



500 bar Hochdrucktrailer (neu)

- Gesamtmasse : ~33 500 kg
- Füllmenge: **> 1 100 kg**
- Druck: 500 bar
- 100 x PP-Liner, kohlefaserverstärkt



Ersteinsatz:
19./20.07.2012 in Leuna

Quelle: Prof. Belloni, Linde / TUD

Flüssigwasserstoff-Transport



LH₂-Transportcontainer

Nennkapazität 2500 – 4000 kg LH₂

1 4 12,75 bar_{abs.}

meist ohne LN₂-Schildkühlung

➤ 50 Tage Druckaufbau ohne Abblasen

optional mit LN₂-Schildkühlung

> 200 Tage Druckaufbau ohne Abblasen
(abhängig von Füllstand)

Chart Industries – 47 m³ ⇒ 3000 kg LH₂ @ 90 % Füllstand
max. 10 bar, Masse 15 t, Maße 12,2 x 2,4 x 2,6 m³,
verlustfreie Haltezeit > 30 Tage

Hersteller:

Linde

Chart

Air Products / Gardner

MAN Cryo (Gothenburg Schweden)

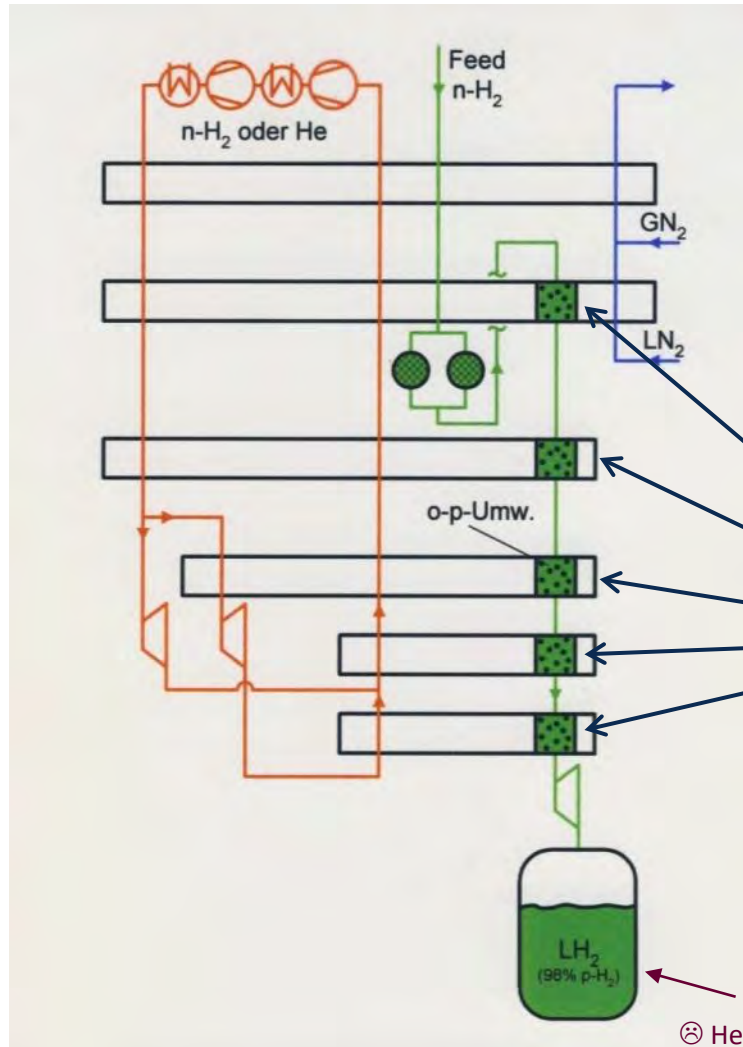
CAPEX: ca. 1 Mio €



Linde

2615 kg LH₂ @ 90 % Füllstand

Wasserstoff: Verflüssigung



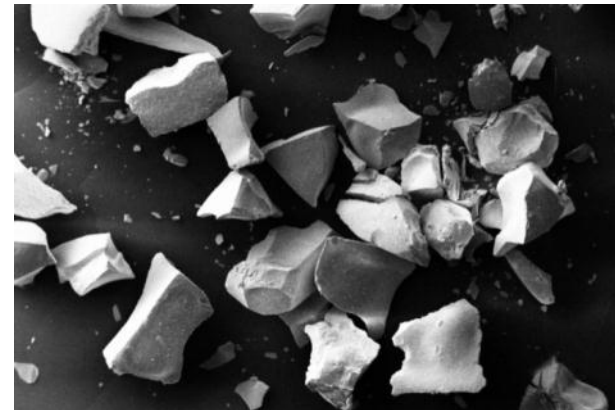
LN₂-Vorkühlung

Brayton-Prozess (maßgeschneidert)

- separater He-Kreislauf (sicher, ineffizienter)
- H₂-Kühlkreislauf (hohe Sicherheitsanforderungen)

Feed-Prozessierung

- Adsorber (umschaltbar f. Regeneration)
- Katalysator früher bzw. heutige sehr große Verfl.:
separate Behälter zw. WÜ;
heutige Standard-Verfl.: direkt in WÜ eingefüllt

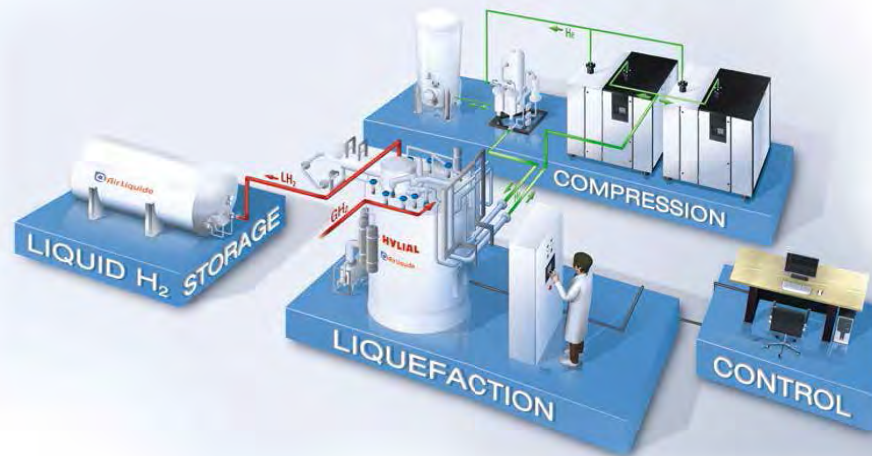


IONEX o-p – Katalysator Fe₂O₃

interessantes Detail:

- ⊗ Hersteller (Gaselieferant)
kann p-Gehalt nicht messen
- ⊗ Kunde kann p-Gehalt nicht messen

Wasserstoff: Verflüssiger 20 600 l/h (1,5 ... 42 kg/h)



Coldbox und typ. H₂-Verflüssigeraufbau Baureihe HYLIAL (Darstellung Fa. Air Liquide)

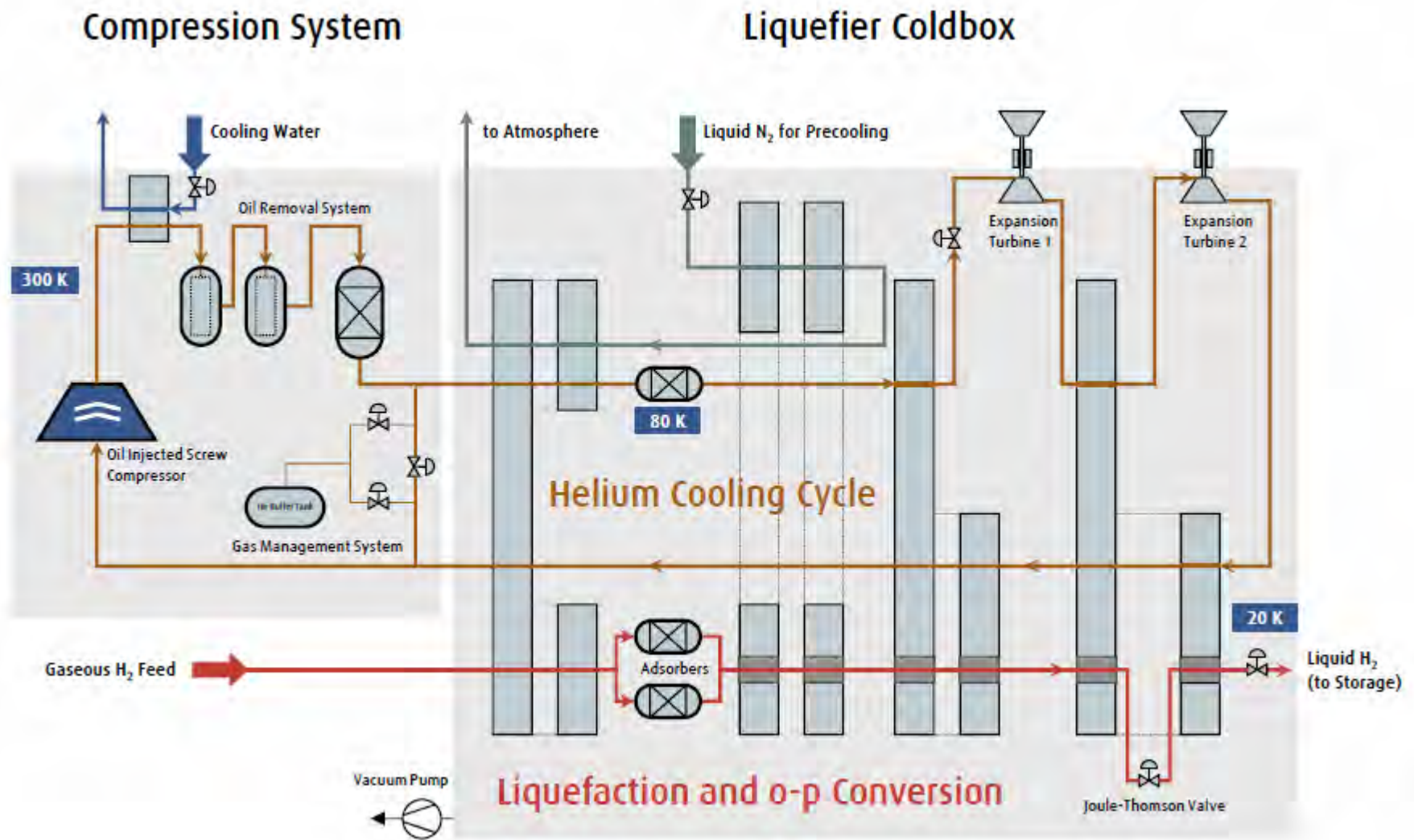
Modell	Verflüssigungsleistung	elektr. Antriebsleistung	Coldbox inkl. Steuerung und Durchgang (L x B x H)
Hylial 600	600 I _{LH2} /h = 1 tpd	550 kW	8,1 m x 4,8 m x 5,5 m
Hylial 800	800 I _{LH2} /h = 1,36 tpd	690 kW	8,1 m x 4,8 m x 5,5 m
Hylial 1500	1500 I _{LH2} /h = 2,55 tpd	1260 kW	9 m x 4,5 m x 5,5 m

+ LN₂-Bedarf ca.
0,4 I LN₂/I_{LH2}

- Kaltfahrzeit: 6 ... 12 Std.
- Investkosten: 3 – 5 M€

16,7 kWh/kg_{LH2} = 60 MJ/kg ≈ 0,5 H_u (inkl. LN₂)

Wasserstoff: industrielle Verflüssiger – Bsp. einfacher Aufbau

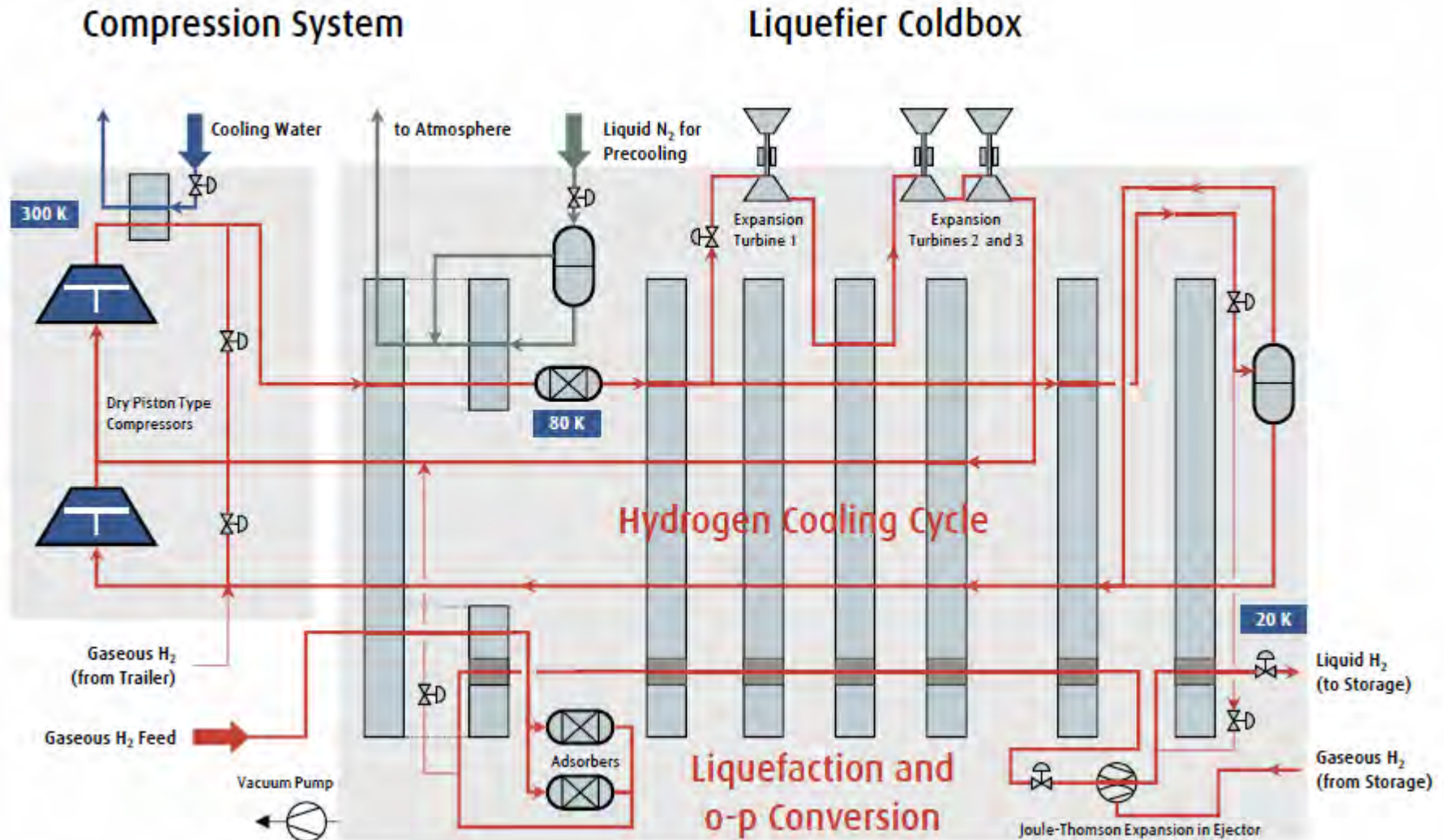


Source: K. Ohlig, Linde Pfungen / CH

Wasserstoff: industrielle Verflüssiger – Bsp. Aufbau komplexer, effizienter

ca. 5 ... 10 tpd

- Kaltfahrzeit: 3 ... 5 Tage
- Investkosten: 22 – 30 M€



Source: K. Ohlig, Linde Pfungen / CH

Wasserstoff: industrielle Verflüssiger

	Helium as Refrigerant	Hydrogen as Refrigerant	
Compressor Type	Oil Injected Screw	Piston Compressor	
Liquefaction Capacity, liter/h	$\leq 2,000$	1,500 to 8,000	8,000 to 30,000
Refrigerant Pressure, bar	10 to 15	15 to 20	20 to 25
H ₂ Inlet Pressure, bar	10 to 25	15 to 25	15 to 25
Specific Power Input, kWh/liter _{H₂} (excl. feedgas compression and LN ₂ precooling)	0.57 to 0.67	0.45 to 0.59	0.42 to 0.45
Specific Power Consumption, kWh/liter _{H₂} (incl. feedgas compression and LN ₂ precooling)	0.87 to 0.95	0.77 to 0.90	0.55 to 0.77
General Conclusion	low CAPEX high OPEX	medium CAPEX medium OPEX	high CAPEX low OPEX

Source: K. Ohlig, Linde Pfungen / CH

Wasserstoff: industrielle Verflüssiger



Chempark Leuna (nahe Leipzig), Wasserstoffinstallationen Fa. Linde

- Dampfreformer (H_2 -Herstellung aus Erdgas)
- H_2 -Pipelinennetz (ca. 100 km)
- H_2 - Verflüssigerhalle
- LH_2 -Speichertanks (2 x 250 000 l)
- LH_2 -Trailerabfüllung

2019 - 2021:

Aufbau zweiter Verflüssiger
(nochmals 5 tpd +
3. LH_2 -Speichertank)



L. Decker / Linde,
DKV Ulm, 2008

Wasserstoff: industrielle Verflüssiger



Wasserstoffverflüssiger Leuna

Kolben-Kompressoren
Coldbox offen, mit WÜ
Coldbox komplett

Bilder: Fa. Linde



Wasserstoff: industrielle Verflüssiger

Key component: Expansion turbines

rotational speed $\approx 6000 \text{ s}^{-1}$; $\eta_s \approx 65 \text{ } 75 \text{ } 80 \dots 85\%$

↑ nötig wg. niedriger Molmasse

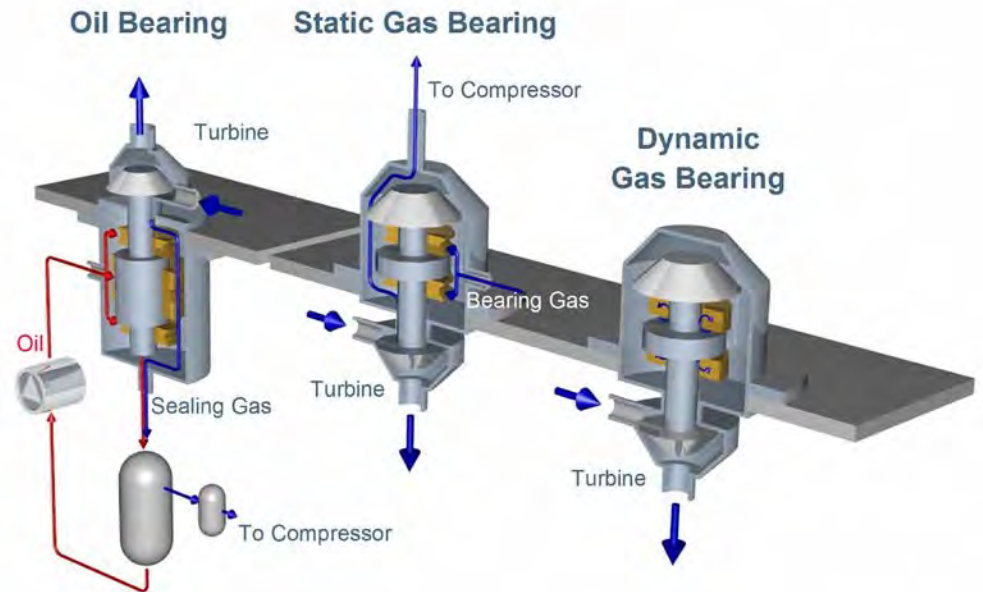
OIL-BEARING TURBOEXPANDERS FOR HELIUM AND HYDROGEN



standard: oil bearing turbines;
demanding oil cycle and oil conditioning



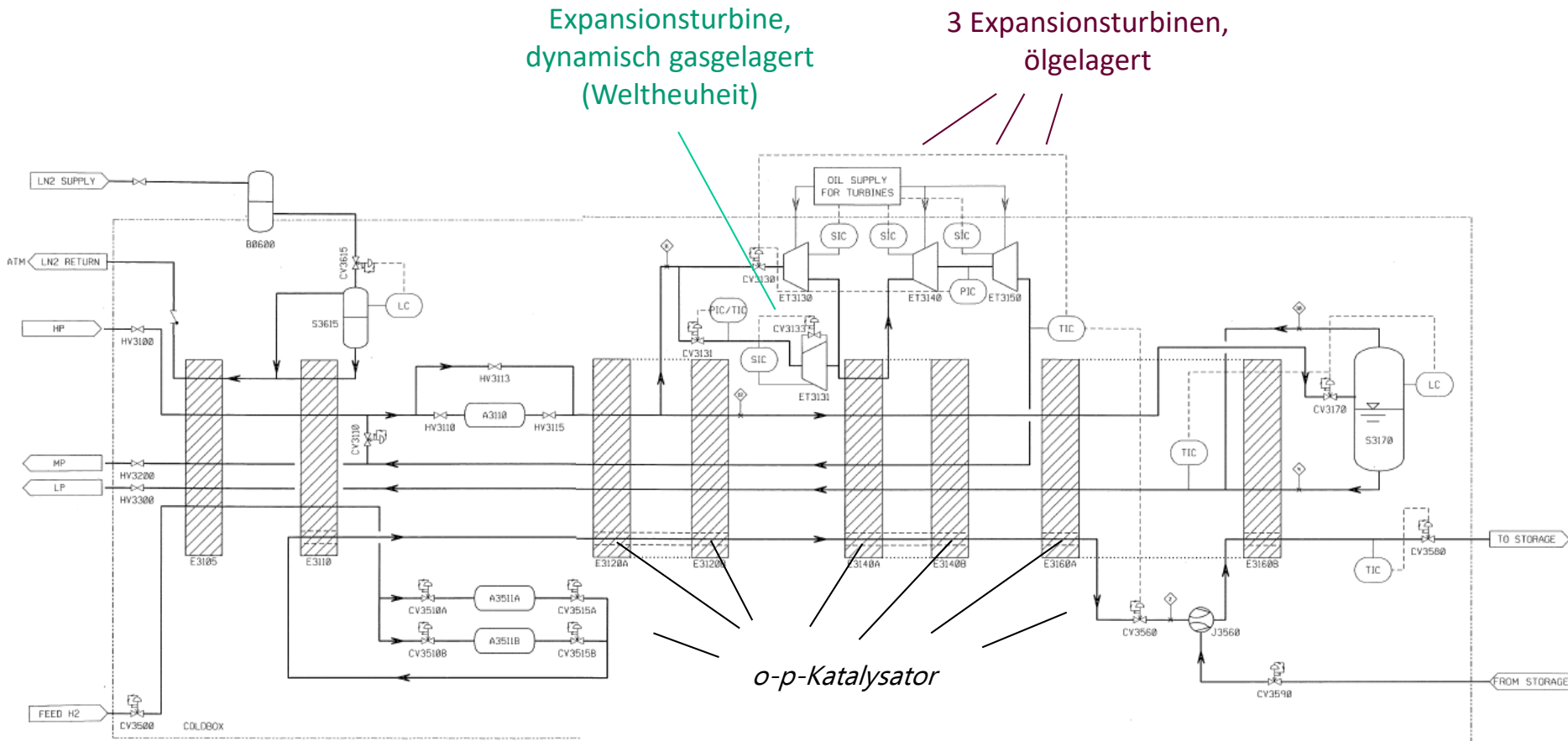
nur wer eine Turbine hat,
kann einen Verflüssiger bauen
(Linde; Air Liquide; Chart? ...?)



Linde/Leuna:
first dynamic gas bearing
turbines for H_2
(more simple, more efficient,
more reliable)



Wasserstoff: industrielle Verflüssiger



L. Decker, VDI Karlsruhe, 2009

Fließbild Wasserstoffverflüssiger Leuna

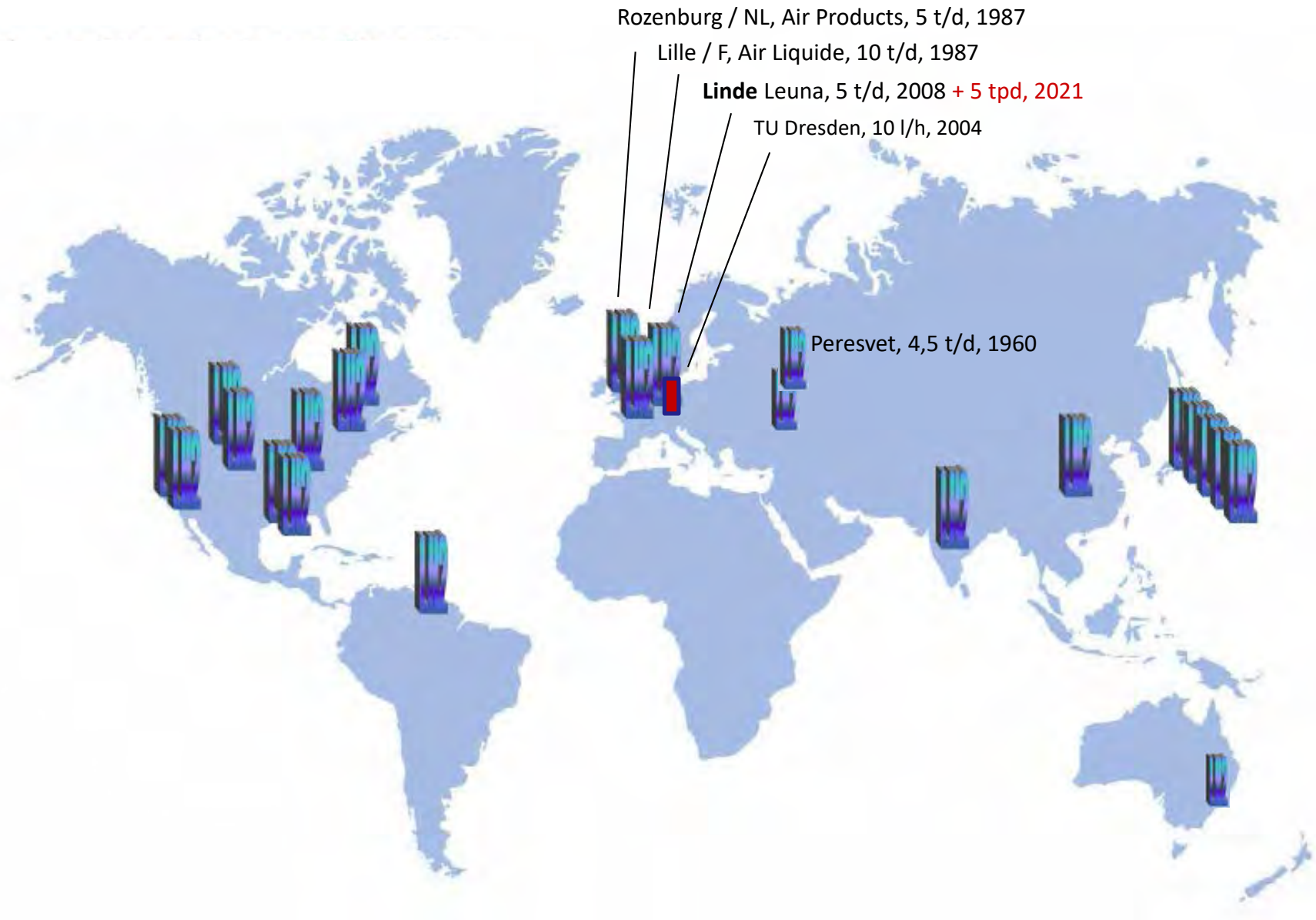
Wasserstoff: industrielle Verflüssiger



Wasserstoffverflüssiger Leuna: H₂-Testlauf Gaslagerturbine

L. Decker / Linde,
DKV Ulm, 2008

Wasserstoff: Verflüssigungsanlagen weltweit



Wasserstoff: Verflüssigungsanlagen weltweit

Nordamerika:

45 % Air Liquide

45 % Air Products

Air Products:

- 4 Verflüssiger,

ca. 110 tpd LH₂

- über 100 LH₂-Trailer

1 metric ton = 1 Tonne =
1000 kg

1 tpd \approx 600 l_{LH₂}/h



USA: 1 ton = 1 short ton
= 2000 pound \approx 907,2 kg

1 tpd \approx 534 l_{LH₂}/h

Standort	Betreiber	Kapazität	Baujahr
Painsville, OH / USA	Air Products	3 tpd	1957 *
West Palm Beach, FL / USA	Air Products	3,2 tpd	1957 *
	Air Products	27 tpd	1959 *
Long Beach, CA / USA	Air Products	30 tpd	1958
Mississippi (Test Fac.)	Air Products	> 36 tpd	1960 *
Ontario, CA / US	Praxair	20 tpd	1962 *
Sacramento, CA / USA	Union Carbide, Linde Div.	(54) 60 tpd	1966 *
	Air Products	6 tpd	1986
New Orleans, LA / USA	Air Products	34 tpd	1977 (1963)
	Air Products	34 tpd	1978
Niagra Falls, NY / USA	Praxair	18 (40?) tpd	1981
Pace, FL / USA	Air Products	30 tpd	1994 *
McIntosh, AL / USA	Praxair	24 (29?) tpd	1995
East Chicago, IN / USA	Praxair	30 tpd	1997
Sarnia, Ontario / Canada	Air Products	30 tpd	1982
Montreal, Canada	Air Liquide Canada Inc.	10 tpd	1986
Bécancour, Quebec /Canada	Air Liquide	12 tpd	1988
Magog, Quebec /Canada	(BOC) Linde	15 tpd	1989
Kourou, Franz. Guayana	Air Liquide	5 tpd	1990
Lille (Wazier), Frankreich	Air Liquide	10,5 tpd	1985
Rozenburg, Niederlande	Air Products	5 tpd	1986
Ingolstadt	Linde	4,4 tpd	1992 *
Leuna (nähe Leipzig)	Linde	5 tpd	2008
	Linde	5 tpd	2021
Dresden	TUD	10 l/h	2004

* nicht mehr in Betrieb

Wasserstoff: Verflüssigungsanlagen weltweit

ankündigt:

Amerika + 46 %

Fernost + 360 %

Verflüssigungskapazität
2022 - 2025

Standort	Betreiber	Kapazität	Baujahr
Amagashi, Japan	Iwatani	1,2 tpd	1978 *
Tashiro, Japan	Mitsubishi Heavy Industr.	0,6 tpd	1984 *
Ooita, Japan	Pacific Hydrogen Co, Jpn.	1,4 tpd	1986
Tane-Ga-Shima, Japan	Jpn Liquid Hydrogen	1,4 tpd	1986
Minamitane, Japan	Jpn Liquid Hydrogen	2,2 tpd	1987
Kimitsu, Japan	Nippon Steel Corp. (Air Products?)	0,2 (0,3?) tpd	2004
Sakai, Japan	Iwatani Gas	1,1 tpd	2006
Osaka, Japan	Iwatani (Hydro Edge)	11,3 tpd	2006
Chiba (Tokio), Japan	Iwatani (built by Linde)	10 (5?) tpd	2008
Yamaguchi, West-Japan	Iwatani (built by Linde)	5 tpd	2008
KHI Akashi, Japan	Eigenentwicklung Kawasaki Heavy Industries	(5 tpd Prototypanlage)	2015
Indien	Asiatic Oxygen	1,2 tpd	k.A.
Mahendragiri, Indien	ISRO	0,3 tpd	1992
Beijing, China	CALT	0,6 tpd	1995

* nicht mehr in Betrieb

moreover:

+ 2 Large Plants Texas/USA (30 tpd)

+ 2 Large Plants California

+ 1 existing liquefier Australia 0.25 tpd (KHI)

+ 1 Liquefier (AL, 30 tpd) south-east China, on-stream from 2022

+ 1 Liquefier (AL, 5 tpd) Doosan Premises Korea, operating from 2023

+ 1 Liquefier (Linde, > 30 tpd), South Korea, ??? (Details not revealed)

+ ...

zusätzlich:

- China, AL-Verflüssiger 1 ... 2,55 tpd (Bj. 2007 – 2012)

- Kleinstverflüssiger 1 ... 3 kg_{LH2}/h

Wasserstoff: Verflüssigungsanlagen weltweit

Heizwert $H_u = 119,95 \text{ MJ/kg}$

Brennwert $H_o = 141,79 \text{ MJ/kg}$

Verflüssigung	Energieaufwand Verflüssigung, inkl. o-p-Konvers.	spez. Energieaufwand pro l_{fl}	entspricht ... % des unteren Brennwerts
theoretisches Minimum	14,2 MJ/kg	0,279 kWh/ l_{fl}	11,8 %
Machbarkeits- studie	22,4 MJ/kg	0,441 kWh/ l_{fl}	18,7 %
Stand derzeitige Verflüssiger	43 ... 54 MJ/kg	0,85 ... 1 kWh/ l_{fl}	36 ... 45 %

intolerabel!

heutiger Standard

Hydrogen: industrial size liquefiers (ca. 5 ... 10 tpd)

- cycle compressor (drive): two-stage, dry (not oil lubricated), optionally variable speed
- part load ability e.g.: 100 70%
- H₂ inlet (feed) pressure: 20 ... 25 bar
- spec. energy demand (incl. LN₂ penalty):

Example: first Leuna plan: $11.9 \text{ kWh/kg}_{\text{LH}_2} = 42.8 \text{ MJ/kg} \approx 0.36 H_u$

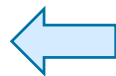
plant Leuna II (on-stream 2021): $10 \text{ kWh/kg}_{\text{LH}_2} = 36 \text{ MJ/kg} \approx 0.30 H_u$

(\Rightarrow state-of-the-art: 8 ... 9 kWh/kg_{LH2})

overall characteristic: CAPEX low; OPEX intermediate

- cool-down period: 3 ... 5 days
controlled shut-down: ½ day

- Invest costs: 22 – 30 M€



scaling factor:
 $\approx (\text{capacity})^{2/3}$

generell:

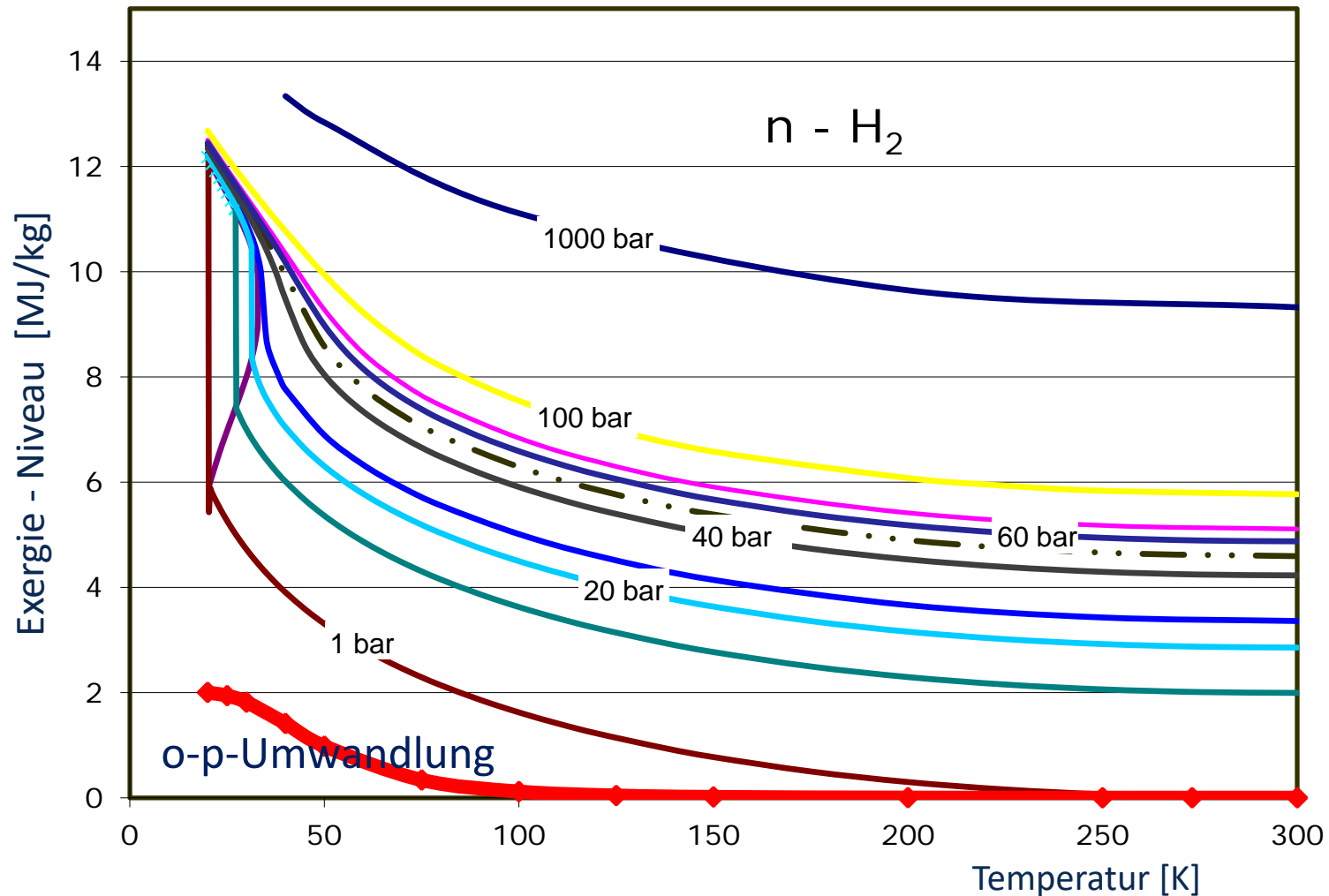
CAPEX 3-5 €/kg

OPEX 0.8 – 1.2 €/kg

\Rightarrow es ist derzeit wirtschaftlicher, eine simple Anlage mit schlechtem η zu bauen!

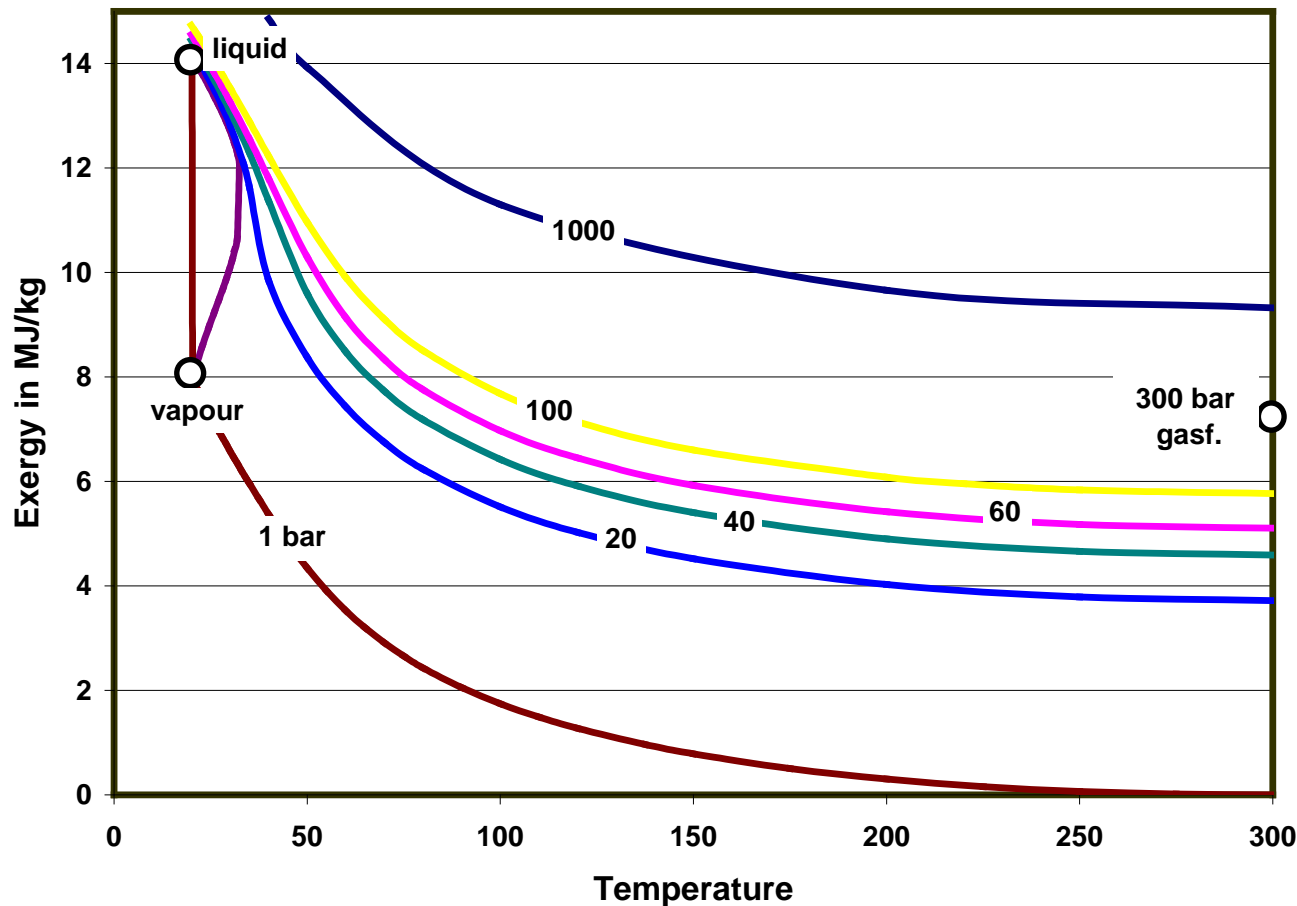
Wasserstoff: Mindestenergieeinsatz f. Verflüssigung

Exergiebetrachtung: $e = h_{T,p} - h_{300\text{ K}, 1\text{ bar}} - 300\text{ K} \cdot (s_{T,p} - s_{300\text{ K}, 1\text{ bar}})$



Wasserstoff: Mindestenergieeinsatz f. Verflüssigung

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



Exergiediagramm Wasserstoffverflüssigung (e-H₂)

Industrieverflüssiger,
typ. Randbedingungen:

H ₂ feed	20 bar / 293 K / 99,99 % purity
LH ₂ - Abgabe	2 bar / 22,8 K / > 98 % para

⇒ Vorkühlung nur
bedingt hilfreich
besser: hoher
Eingangsdruck (Feed)

Wasserstoff: Mindestenergieeinsatz f. Verflüssigung

Table 3. Minimum work of liquefaction of different gases

Gas	Boiling point(K)	Minimum work (kWh/kg)		
		Cooling	Condensation	Total
Methane	111.8	0.0769	0.2417	0.3186
Nitrogen	77.3	0.0547	0.1611	0.2158
Hydrogen ^a	20.4	1.5894	1.6777	3.27
Hydrogen ^b	20.3	2.2423	1.6777	3.92
Helium	4.2	1.9169	0.4133	2.3302

^a Normal H₂, ^b at ortho-para equilibrium.

Umrechnungsfaktoren: 1 kWh = 3,6 MJ

1 kg LH₂ = 14,1 l LH₂

Ankündigung: Labor-Kleinverflüssiger ~~2 3 l/h (~ 5 kg/Tag)~~ 5,3 l/h (~ 9 kg/Tag)

ab 2025
ab 2026



basieren auf Cryocooler
Wirkungsgrad: unterirdisch
aber immerhin...

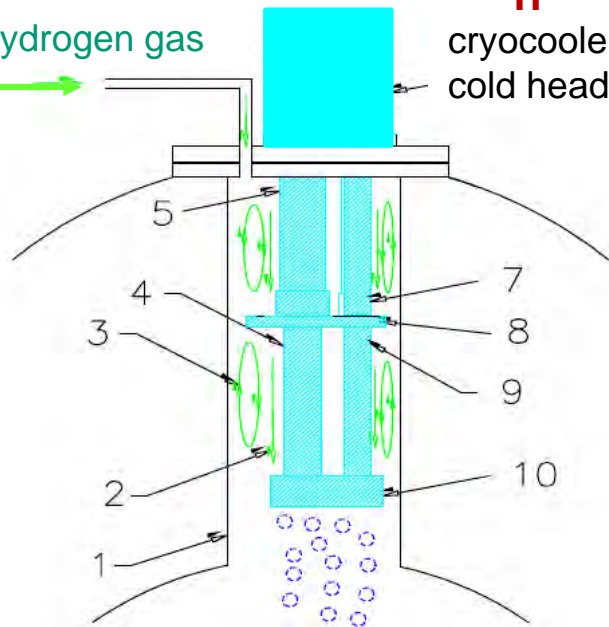
LN2-Vorkühlung
+ Kompressor
(7 kW)



hydrogen gas



cryocooler
cold head



cryoworld
advanced cryogenics

**Lab scale
liquefier**

HYQUE L50

DO YOU NEED SMALL QUANTITIES OF LIQUID HYDROGEN?

**Choose for the HYQUE L50,
Cryoworld's lab scale liquefier**

The HYQUE L50 allows to

- produce your own green liquid hydrogen
- become independent of LH₂ supply logistics
- use your own wind or solar power

LH₂

Liquefaction capacity 5 kg/day

Storage capacity 500 L, larger upon request

Compliant with EU regulations

Connects to LH₂ storage tank, movable lab dewar, distribution systems, filling station etc.

Wasserstoff: Laborverflüssiger TU Dresden

Kapazität ca. 10 l/h LH₂

Diplomarbeit Th. Eisel; Bau: D. Kirsten

Kälteversorgung
mittels LHe

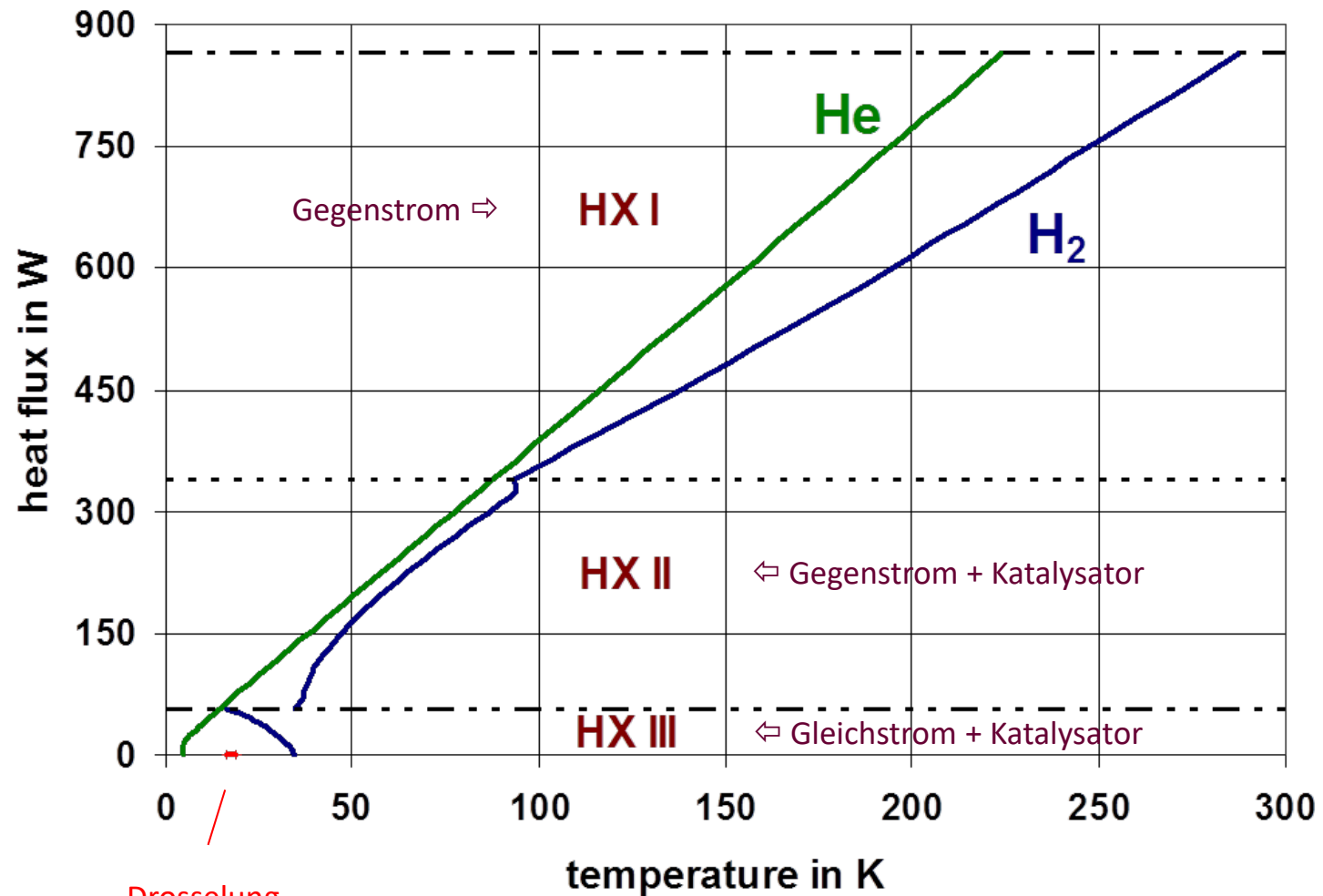
ca. 2 l LHe pro 1 l LH₂

Rohr-in-Rohr-
Wärmeübertrager

- Gegenstrom
- Gegenstrom + Kat.
- Gleichstrom + Kat.
- Joule-Thomson- Drosselung



Wasserstoff: Laborverflüssiger TU Dresden



Drosselung
neg. J-T-Effekt = Erwärmung