

# Wasserstoff: Verflüssigung

warum Wasserstoff überhaupt verflüssigen? Motivation?

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

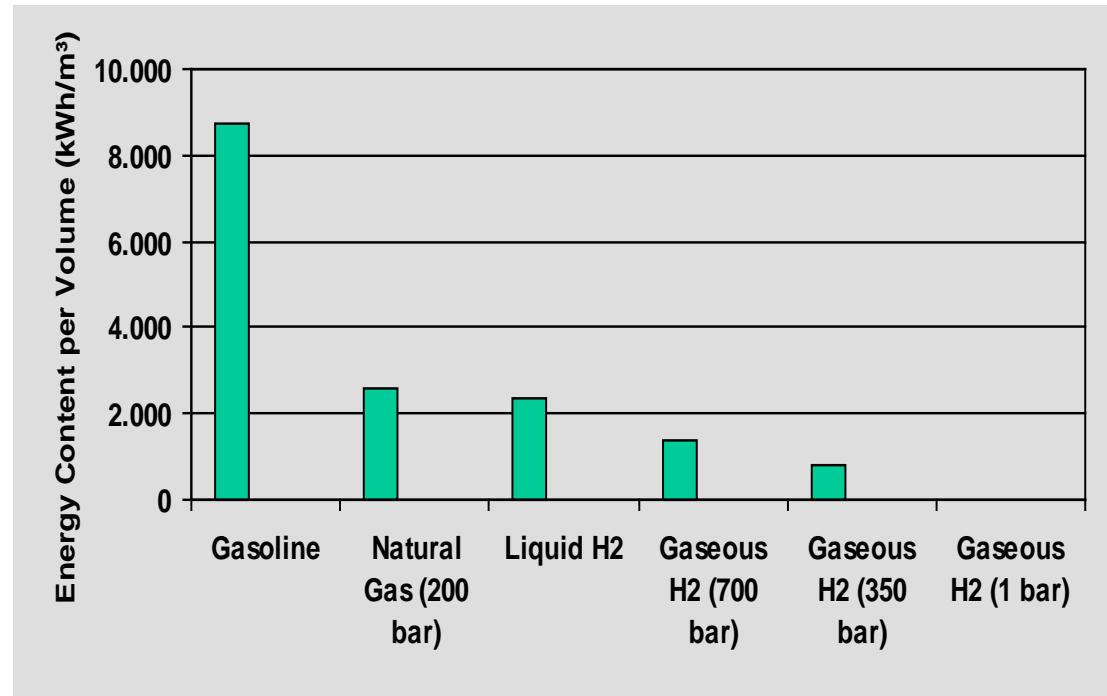
Wasserstoff, 1 kg:

@ 15°C, 1 bar: 12 000 l

@ 15°C, 350 bar: 43 l

@ 15°C, 700 bar: 25 l

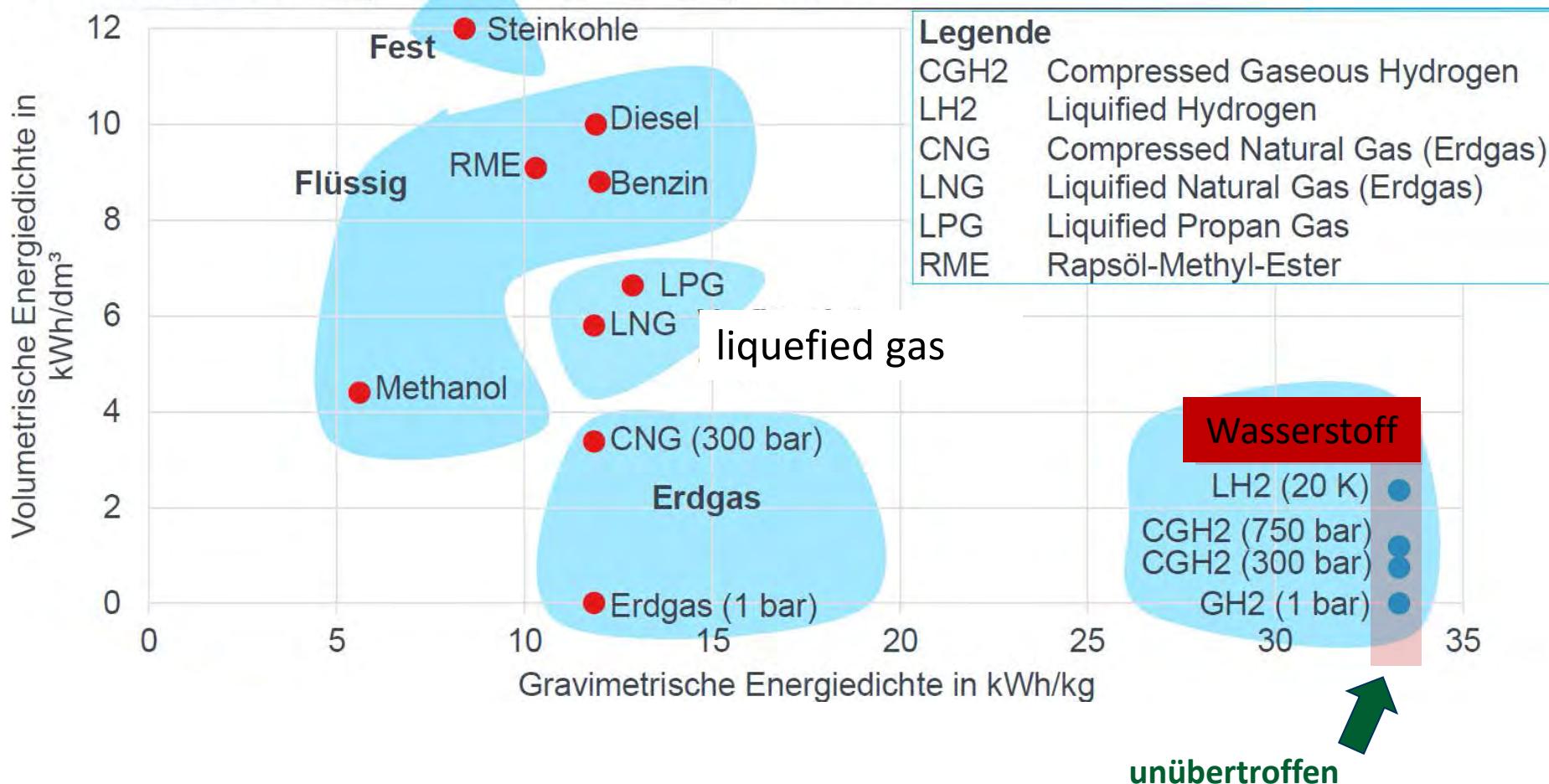
flüssig @ 20 K: 14 l



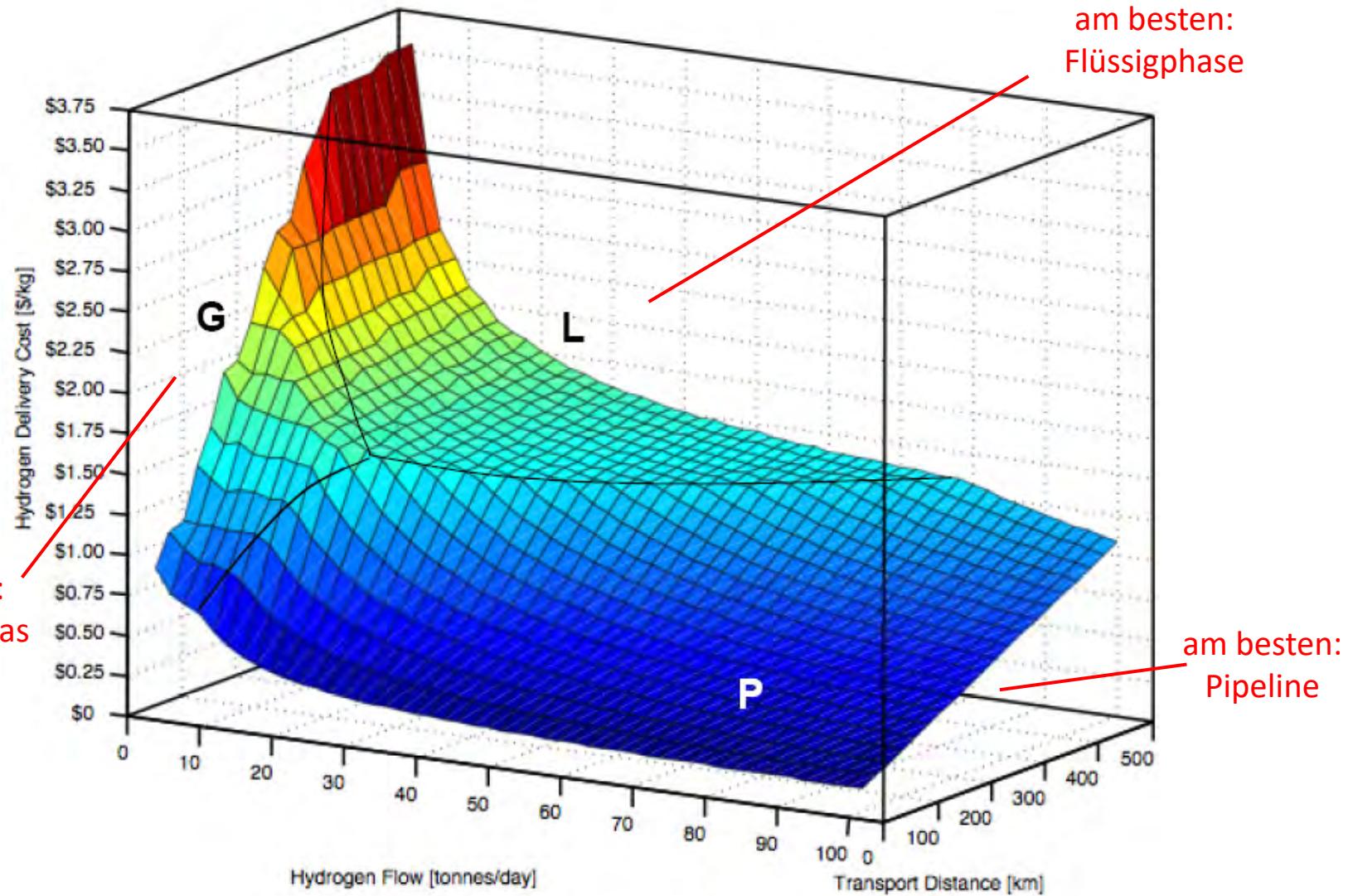
Darstellung: Linde

# Wasserstoff: Verflüssigung

## volumetrische vs gravimetrische Energiedichte (netto)

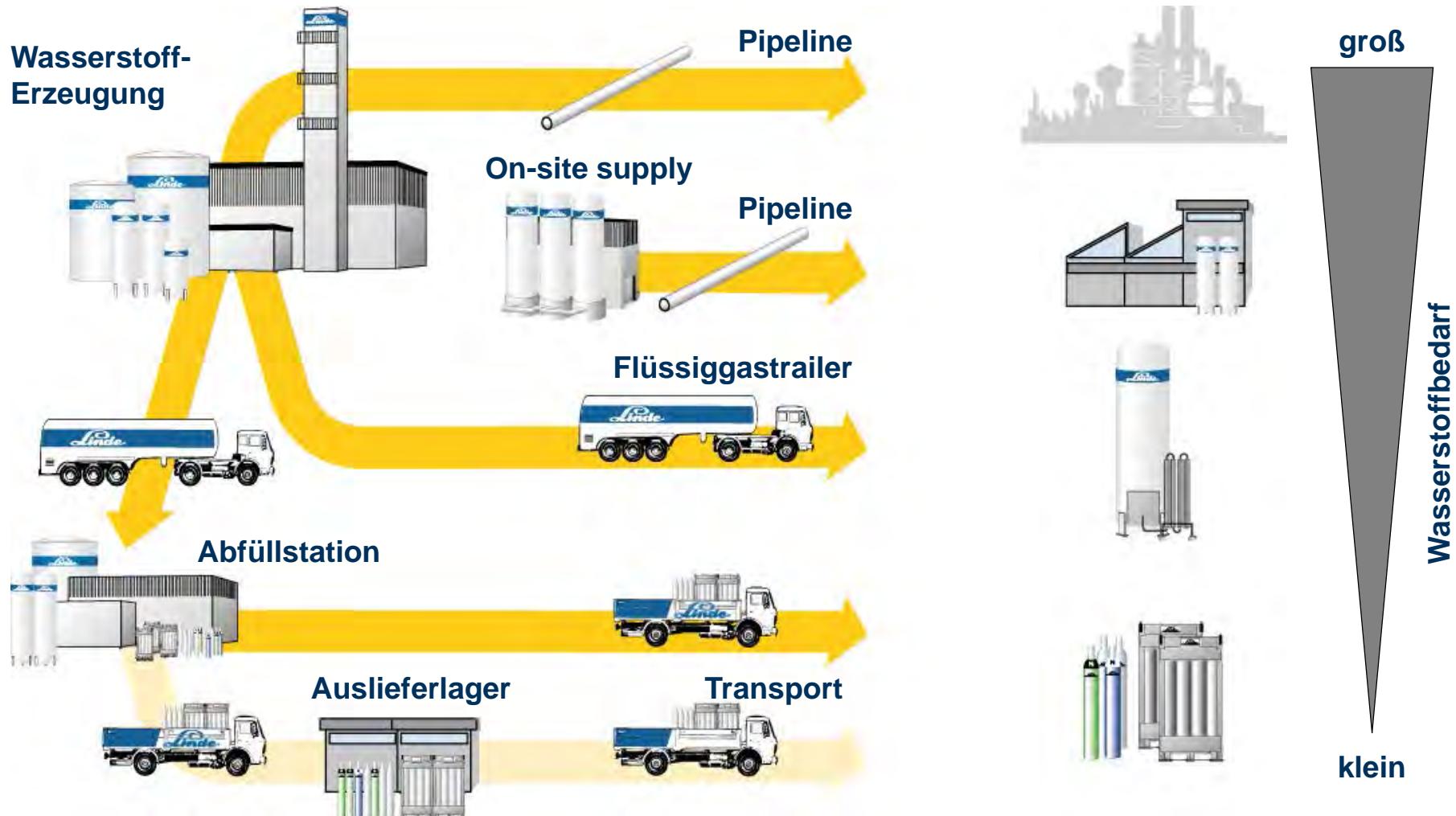


# Wasserstoff: Transport und Logistik



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<sub>abs.</sub>



## 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, kohlefaser verstärkt



Quelle: Prof. Belloni, Linde / TUD

# Flüssigwasserstoff-Transport



## LH<sub>2</sub>-Transportcontainer

Nennkapazität 2500 – 4000 kg LH<sub>2</sub>  
1 .... 4 .... 12,75 bar<sub>abs.</sub>

meist ohne LN<sub>2</sub>-Schildkühlung

➤ 50 Tage Druckaufbau ohne Abblasen

optional mit LN<sub>2</sub>-Schildkühlung

> 200 Tage Druckaufbau ohne Abblasen  
(abhängig von Füllstand)

Chart Industries – 47 m<sup>3</sup> ⇒ 3000 kg LH<sub>2</sub> @ 90 % Füllstand

max. 10 bar, Masse 15 t, Maße 12,2 x 2,4 x 2,6 m<sup>3</sup>,  
verlustfreie Haltezeit > 30 Tage

### Hersteller:

Linde

Chart

Air Products / Gardner

MAN Cryo (Gothenburg Schweden)

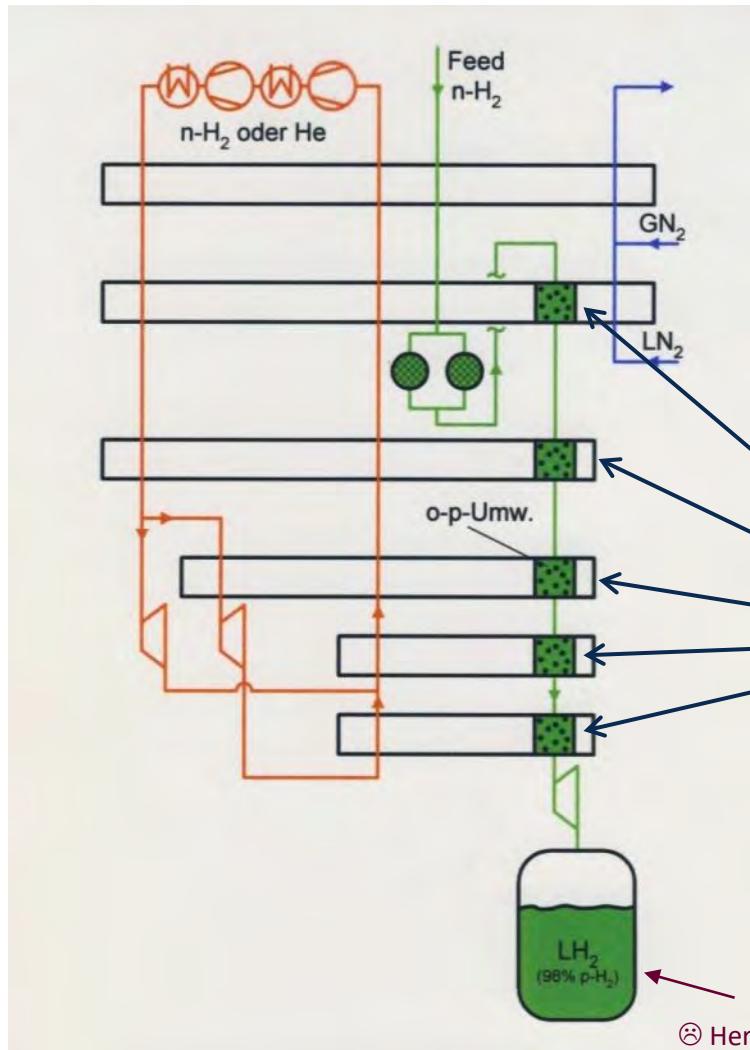
CAPEX: ca. 1 Mio €

Linde

2615 kg LH<sub>2</sub> @ 90 % Füllstand



# Wasserstoff: Verflüssigung



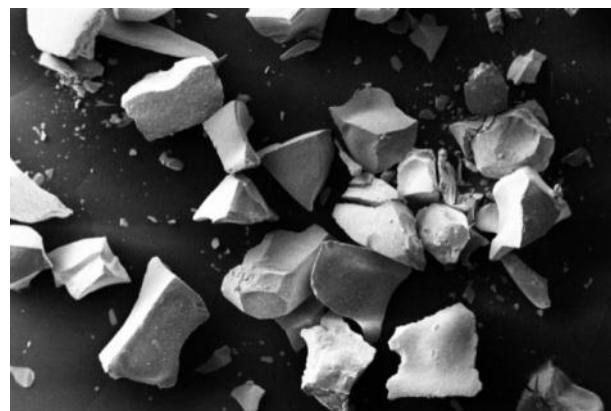
## LN<sub>2</sub>-Vorkühlung

### Brayton-Prozess (maßgeschneidert)

- separater He-Kreislauf (sicher, ineffizienter)
- H<sub>2</sub>-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



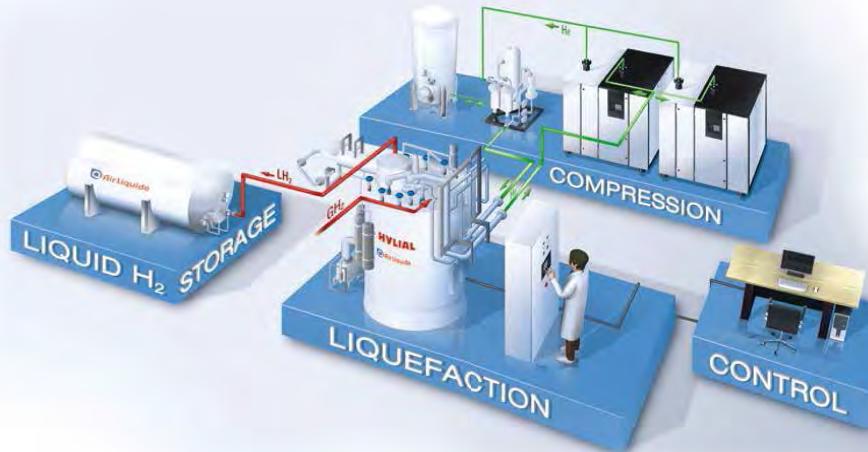
IONEX o-p – Katalysator Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 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)

$\varnothing 3,00-3,80$



Coldbox und typ. H<sub>2</sub>-Verflüssigeraufbau Baureihe HYLIAL (Darstellung Fa. Air Liquide)

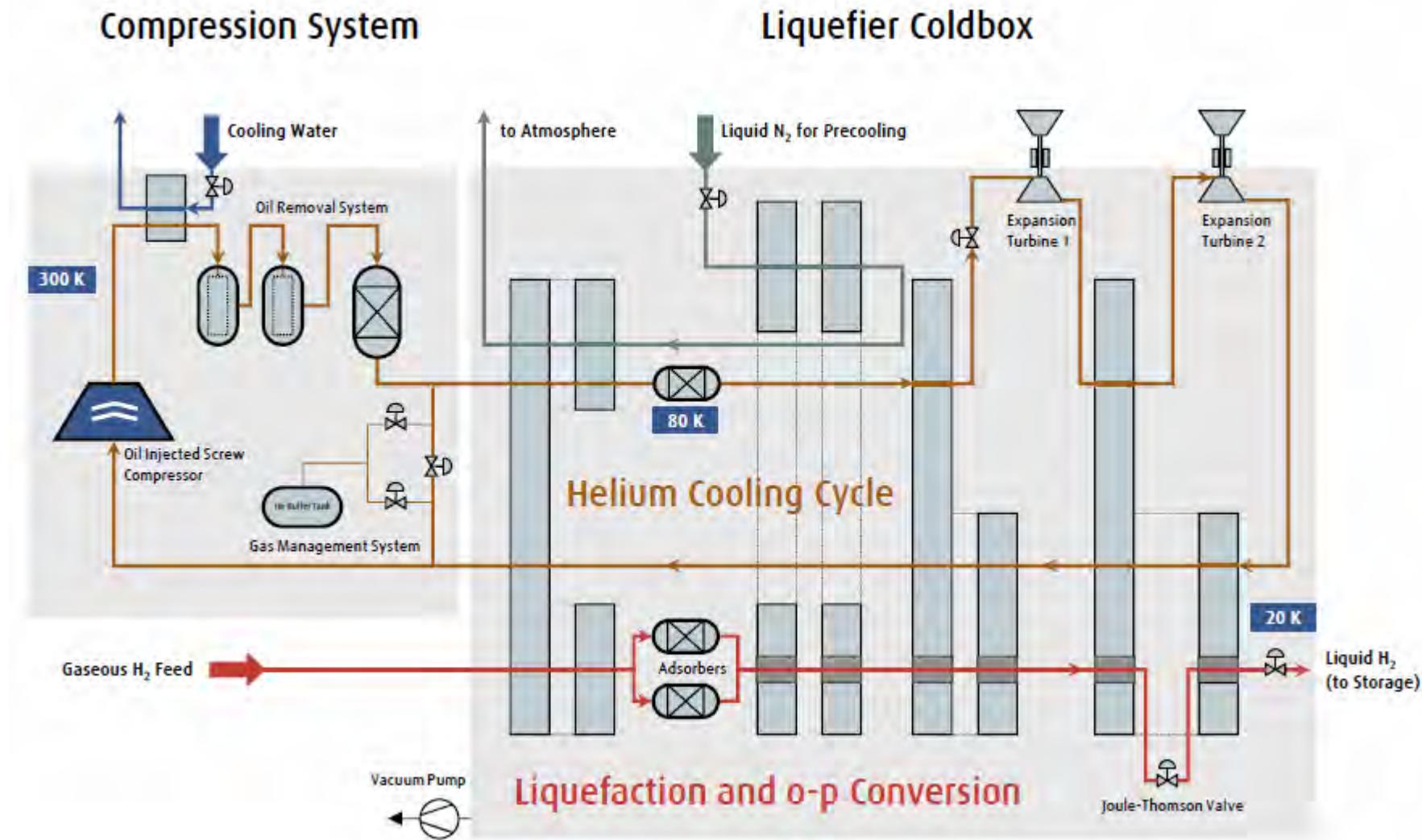
Modell	Verflüssigungsleistung	elektr. Antriebsleistung	Coldbox inkl. Steuerung und Durchgang (L x B x H)
<b>Hylial 600</b>	600 l <sub>LH2</sub> /h = 1 tpd	550 kW	8,1 m x 4,8 m x 5,5 m
<b>Hylial 800</b>	800 l <sub>LH2</sub> /h = 1,36 tpd	690 kW	8,1 m x 4,8 m x 5,5 m
<b>Hylial 1500</b>	1500 l <sub>LH2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

+ LN<sub>2</sub>-Bedarf ca.  
0,4 l LN<sub>2</sub>/l<sub>LH2</sub>

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

$16,7 \text{ kWh/kg}_{\text{LH}_2} = 60 \text{ MJ/kg} \approx 0,5 \text{ H}_u \text{ (inkl. LN}_2\text{)}$

# Wasserstoff: industrielle Verflüssiger – Bsp. einfacher Aufbau



Source: K. Ohlig, Linde Pfungen / CH

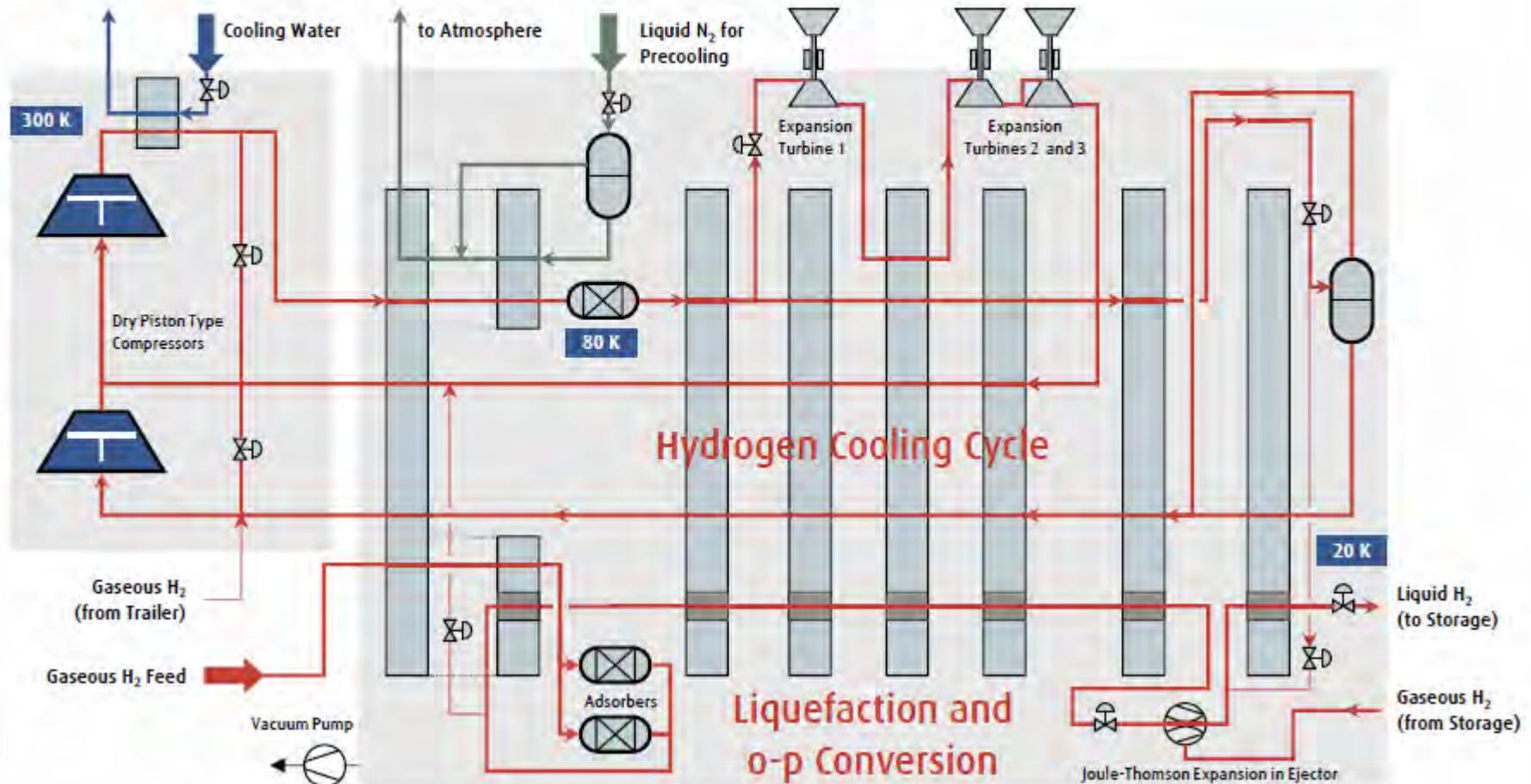
# Wasserstoff: industrielle Verflüssiger – Bsp. Aufbau komplexer, effizienter

## ca. 5 ... 10 tpd

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

Compression System

Liquefier Coldbox



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	≤ 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 <sub>2</sub> Inlet Pressure, bar	10 to 25	15 to 25	15 to 25
Specific Power Input, kWh/liter <sub>H<sub>2</sub></sub> (excl. feedgas compression and LN <sub>2</sub> precooling)	0.57 to 0.67	0.45 to 0.59	0.42 to 0.45
Specific Power Consumption, kWh/liter <sub>H<sub>2</sub></sub> (incl. feedgas compression and LN <sub>2</sub> 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



2019 - 2021:  
Aufbau zweiter Verflüssiger  
(nochmals 5 tpd +  
3. LH<sub>2</sub>-Speichertank)

L. Decker / Linde,  
DKV Ulm, 2008



## Chemiepark Leuna (nahe Leipzig), Wasserstoffinstallationen Fa. Linde

- Dampfreformer (H<sub>2</sub>-Herstellung aus Erdgas)
- H<sub>2</sub>-Pipelinenetz (ca. 100 km)
- H<sub>2</sub>- Verflüssigerhalle
- LH<sub>2</sub>-Speichertanks (2 x 250 000 l)
- LH<sub>2</sub>-Trailerabfüllung

# Wasserstoff: industrielle Verflüssiger



## Wasserstoffverflüssiger Leuna

Kolben-Kompressoren  
Coldbox offen, mit WÜ  
Coldbox komplett

Bilder: Fa. Linde



# Wasserstoff: industrielle Verflüssiger

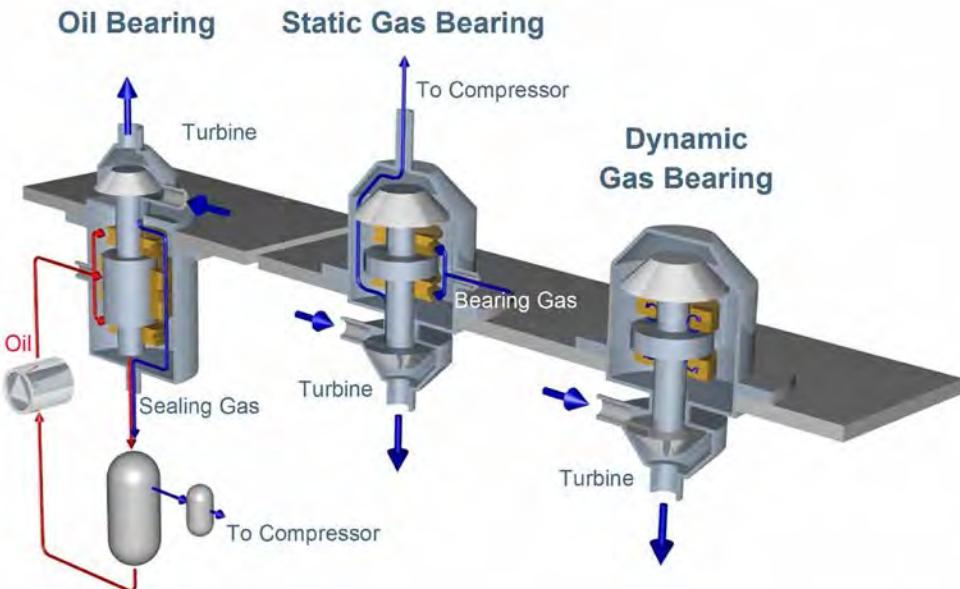
## Key component: Expansion turbines

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

↑ nötig wg. niedriger Molmasse



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



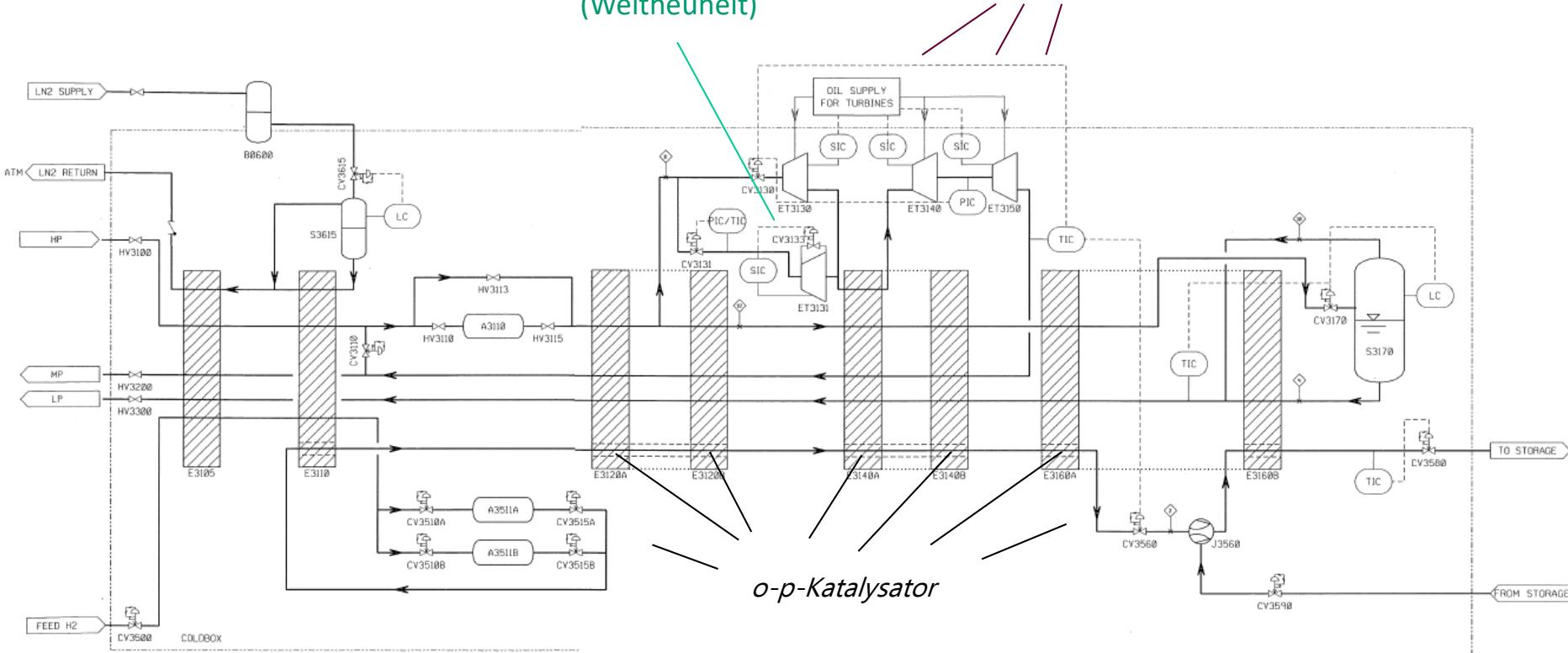
Linde/Leuna:  
first dynamic gas bearing  
turbines for H<sub>2</sub>  
(more simple, more  
efficient, more reliable)



# Wasserstoff: industrielle Verflüssiger

Expansionsturbine,  
dynamisch gasgelagert  
(Weltheuheit)

3 Expansionsturbinen,  
ölgelagert



L. Decker, VDI Karlsruhe, 2009

## Fließbild Wasserstoffverflüssiger Leuna

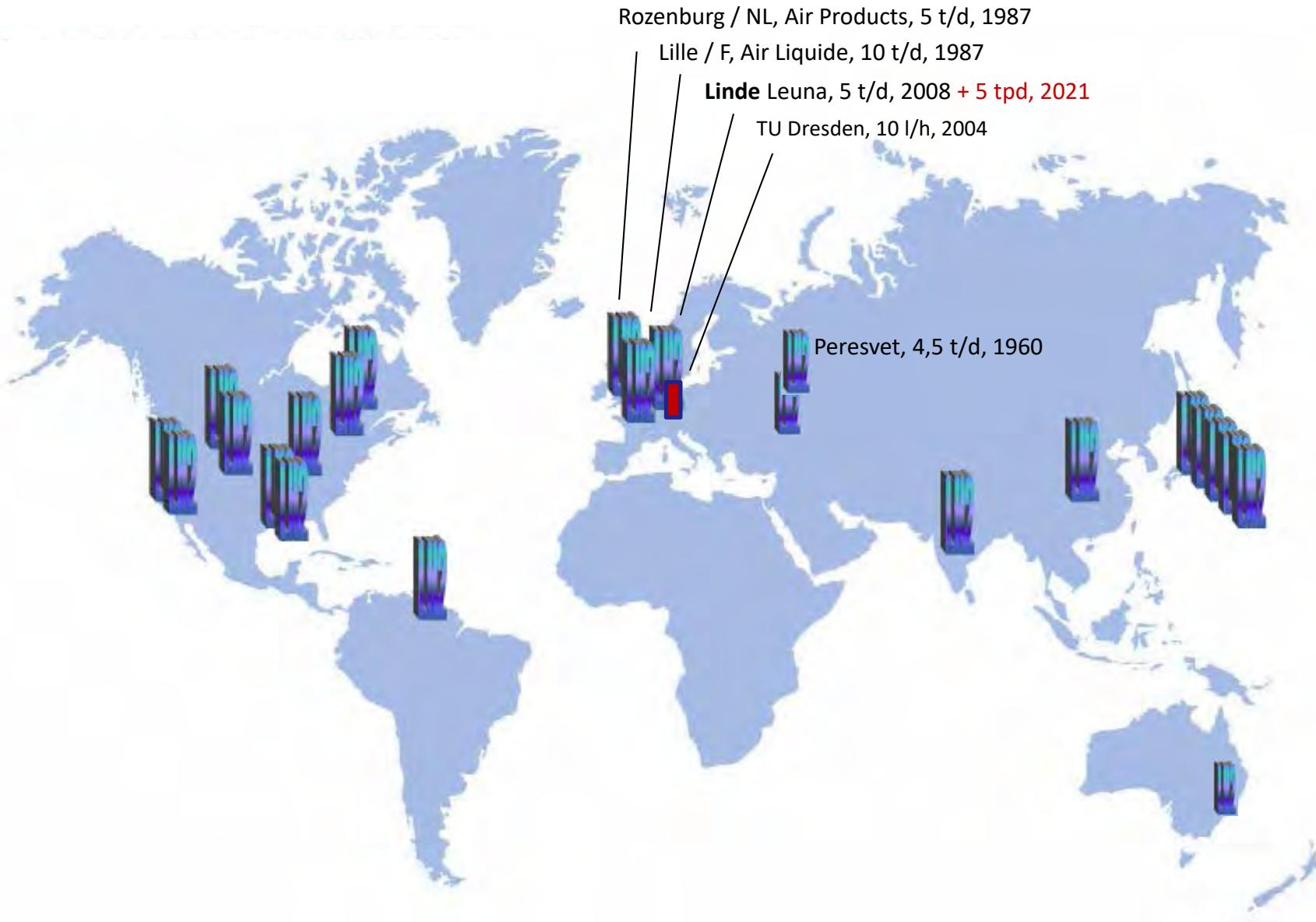
# Wasserstoff: industrielle Verflüssiger



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 LH<sub>2</sub>  
- über 100 LH<sub>2</sub>-Trailer

1 metric ton = 1 Tonne =  
1000 kg

1 tpd ≈ 600 l<sub>LH<sub>2</sub></sub>/h



USA: 1 ton = 1 short ton  
= 2000 pound ≈ 907,2 kg  
1 tpd ≈ 534 l<sub>LH<sub>2</sub></sub>/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)
- + ...

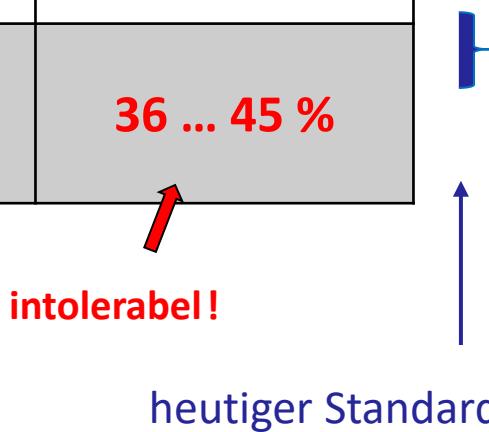
**zusätzlich:**

- China, AL-Verflüssiger 1 ... 2,55 tpd (Bj. 2007 – 2012)
- Kleinstverflüssiger 1 ... 3 kg<sub>LH<sub>2</sub></sub>/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/ $l_{fl}$	<b>11,8 %</b>
Machbarkeits- studie	22,4 MJ/kg	0,441 kWh/ $l_{fl}$	<b>18,7 %</b>
Stand derzeitige Verflüssiger	43 ... 54 MJ/kg	0,85 ... 1 kWh/ $l_{fl}$	<b>36 ... 45 %</b>



# 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%
- H<sub>2</sub> inlet (feed) pressure: 20 ... 25 bar
- spec. energy demand (incl. LN<sub>2</sub> penalty):

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

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

(⇒ state-of-the-art: 8 ... 9 kWh/kg<sub>LH<sub>2</sub></sub>)

overall characteristic: CAPEX low; OPEX intermediate

generell:

- cool-down period: 3 ... 5 days

CAPEX 3-5 €/kg

controled shut-down: ½ day

OPEX 0.8 – 1.2 €/kg

- Invest costs: 22 – 30 M€

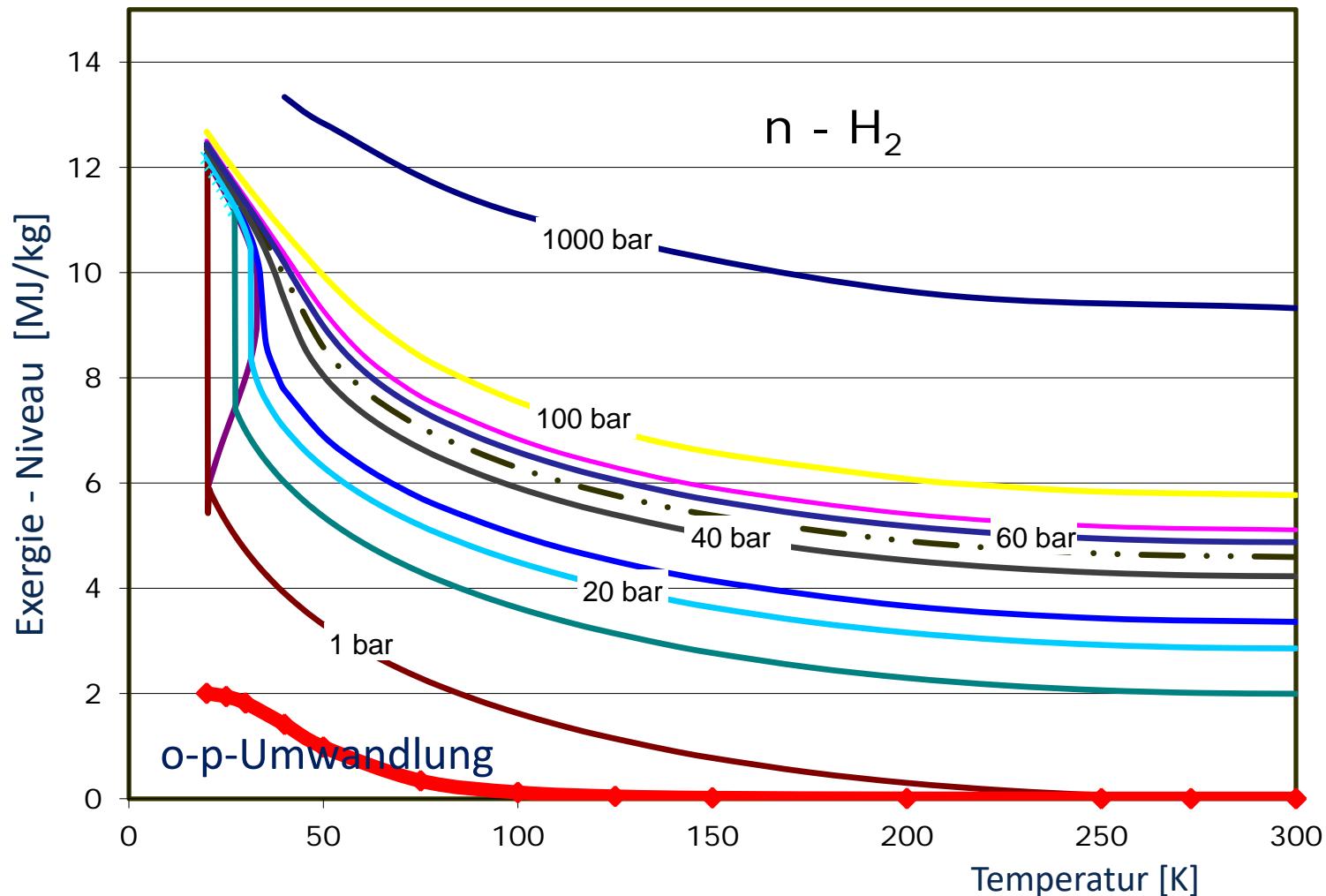


scaling factor:  
 $\approx (\text{capacity})^{2/3}$

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

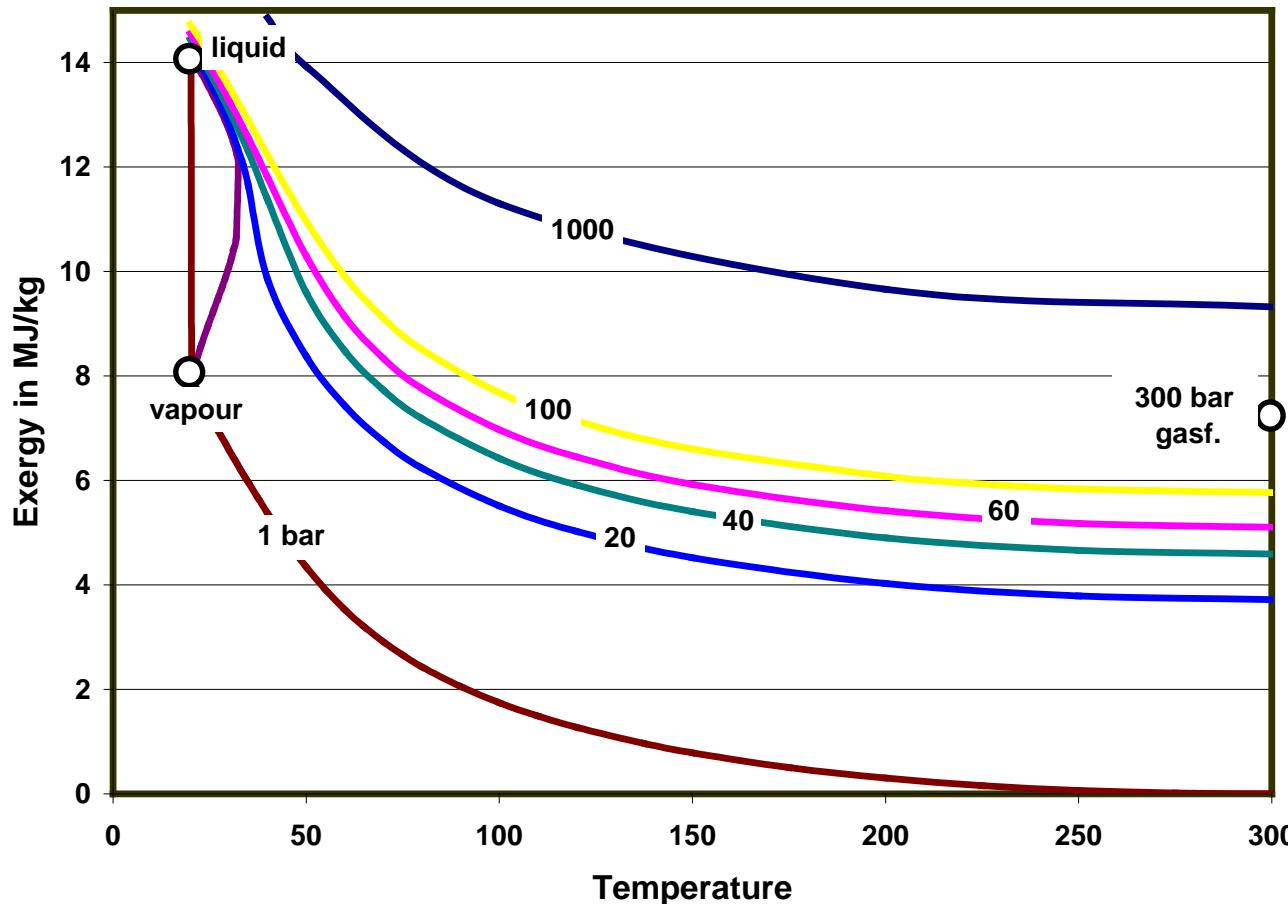
# Wasserstoff: Mindestenergieeinsatz f. Verflüssigung

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



# 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-H<sub>2</sub>)

Industrieverflüssiger,  
typ. Randbedingungen:

H <sub>2</sub> feed	20 bar / 293 K / 99,99 % purity
LH <sub>2</sub> - 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 <sup>a</sup>	20.4	1.5894	1.6777	3.27
Hydrogen <sup>b</sup>	20.3	2.2423	1.6777	3.92
Helium	4.2	1.9169	0.4133	2.3302

<sup>a</sup> Normal H<sub>2</sub>, <sup>b</sup> at ortho-para equilibrium.

Umrechnungsfaktoren: 1 kWh = 3,6 MJ

1 kg LH<sub>2</sub> = 14,1 l LH<sub>2</sub>

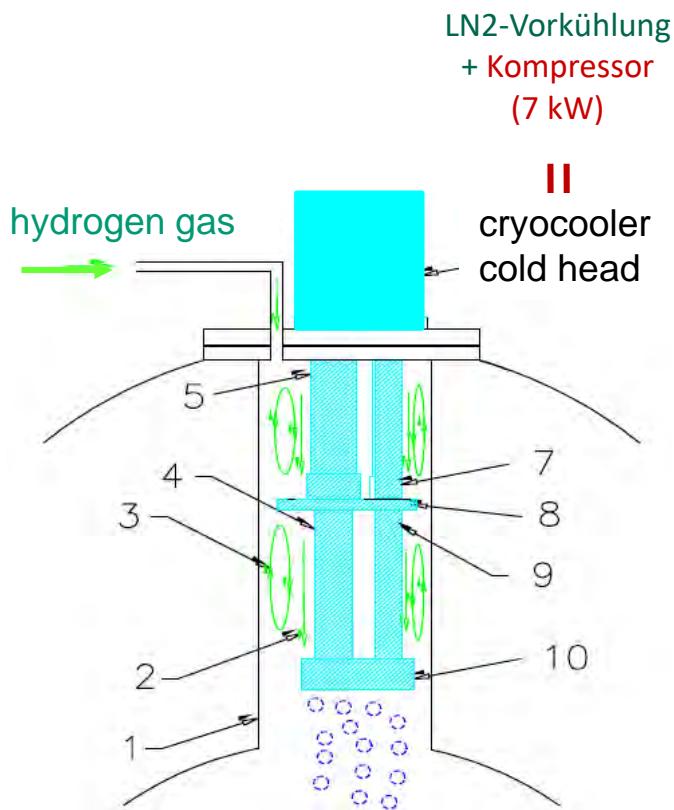
# Ankündigung: Labor-Kleinverflüssiger ~~2 .... 3 l/h (~ 5 kg/Tag)~~ ~~5,3 l/h (~ 9 kg/Tag)~~

ab 2025  
ab 2026

basieren auf Cryocooler

Wirkungsgrad: unterirdisch

aber immerhin...



**cryoworld**  
advanced cryogenics

## Lab scale liquefier

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 LH<sub>2</sub> supply logistics
- use your own wind or solar power

Liquefaction capacity 5 kg/day  
Storage capacity 500 L, larger upon request  
Compliant with EU regulations  
Connects to LH<sub>2</sub> storage tank, movable lab dewar, distribution systems, filling station etc.



# Wasserstoff: Laborverflüssiger TU Dresden

Kapazität ca. 10 l/h LH<sub>2</sub>

Diplomarbeit Th. Eisel; Bau: D. Kirsten

Kälteversorgung  
mittels LHe  
ca. 2 l LHe pro 1 l LH<sub>2</sub>

- Rohr-in-Rohr-  
Wärmeübertrager
- Gegenstrom
  - Gegenstrom + Kat.
  - Gleichstrom + Kat.
  - Joule-Thomson- Drosselung



# Wasserstoff: Laborverflüssiger TU Dresden

