

Geräte für die Wasserstofftechnik

Sigurd Schulien, Wiesbaden *)

1 Einleitung

Es ist sicher, dass die Energieversorgung der Zukunft auf regenerativen Energien und Wasserstofftechnik beruhen wird. Die Energiewandler zur Nutzung der regenerativen Energien (Solarzellen, Windräder, Brennstoffzellen, Elektrolyseure...) sind allerdings noch zu teuer für einen Einsatz im großen Maßstab. Wie ist es mit der Wasserstofftechnik? Die Wasserstofftechnik wird sich vor den regenerativen Energien durchsetzen. Denn es besteht eine enge Verwandtschaft zwischen der Wasserstofftechnik und den Techniken zur Kohleverflüssigung und -vergasung, die in Deutschland in den zwanziger und dreißiger Jahren entwickelt worden sind. Der mit regenerativen Energien oder aus fossilen Energieträgern erzeugte Wasserstoff kann z.T. zur Hydrierung von CO und CO₂ verwendet werden, wie er früher bei der Hydrierung von Kohle verwandt wurde, um so Synthesegas und flüssige Energieträger zu erzeugen [1]. Die Öffentlichkeit und die Wirtschaft müssten auf diese Zusammenhänge hingewiesen werden. Es werden im großen Maßstab wieder Kohlevergasung und Kohleverflüssigung angewandt werden müssen,

um Synthesegas, Benzin und Wasserstoff zu erzeugen. Dadurch entsteht ein großer Bedarf an Wasserstoffverbrauchern, -speichern und auch kleineren Wasserstoffgeneratoren.

Wenn die immer noch leistungsfähige deutsche Industrie diese Zusammenhänge sieht, wird sie bereit sein, außer Brennstoffzellen auch Elektrolyseure, H₂-Brenner, H₂-Motoren, Speicher, Messgeräte, Sicherheitssysteme usw. zu entwickeln. Sie wird sich dann auch um verwandte Technologien kümmern wie Sauerstofftechnik, dezentrale Energiesysteme, Katalysatoren in der Gebäudetechnik usw.. Sobald die Industrie erkennt, dass es sich um große Stückzahlen handelt, die verkauft werden können und nicht um Hirngespinnste von Sehern, wird sie sich engagieren.

2 Eigenschaften von Wasserstoff

Die Geräte für die Wasserstofftechnik sind in den meisten Fällen nicht völlig neu zu entwickeln. Es sind normalerweise Seriengeräte der Gastechnik, die von Erdgas- bzw. Propangas auf Wasserstoffbetrieb umkonstruiert werden müssen. Die Konstruktionsänderungen ergeben sich zwangsläufig

Tabelle 1 Sicherheitstechnische Kenndaten von Wasserstoff [9]

Kenngrößen	Wasserstoff H ₂	Methan (Erdgas) CH ₄	Propan C ₃ H ₈
Dichte NTP ^a -Gas (kg/m ³)	0,0838	0,6512	1,8700
Selbstentzündungstemperatur (K)	858	813	760
Minimale Zündenergie in Luft (mJ)	0,02	0,29	0,26
Zündgrenzen in Luft (Vol.-%)	4...75	5,3...15,0	2,1...9,5
Flammentemperatur in Luft (K) ^b	2318	2148	2385
Detonationsgrenzen in Luft (Vol.-%)	13...59	6,3...14	
Detonationsgeschwindigkeit in Luft (km/s) ^b	2,0	1,8	1,85
Detonationsüberdruck (bar) ^b	14,70	16,80	18,25
Unterer Heizwert (kJ/g)	119,93	50,02	46,35
Oberer Heizwert (kJ/g)	141,86	55,53	50,41
Spezifische Wärme c _p NTP ^a -Gas (J/gK)	14,89	2,22	1,67
Schallgeschwindigkeit NTP ^a -Gas (m/s)	1294	448	260
Stöchiometrisches Gemisch in Luft (Vol.-%)	29,53	9,48	4,03
Diffusionskoeffizient in NTP ^a -Luft (cm ² /s)	0,61	0,16	0,12
Explosionsenergie (kg TNT/m ³ NTP ^a Brenngas) ^c	2,02	7,03	20,5
Explosionsenergie (g TNT/g Brennstoff) ^c	24	11	10
Explosionsenergie (g TNT/kJ) ^c	0,17	0,19	0,20

^a NTP: Normal-Temperatur und -Druck, 293,15 K, 1,013 bar.

^b Stöchiometrisches Gemisch.

^c Theoretisches Maximum; realistischer Wert ca. 10% vom theoretischen Maximum.

aus den Eigenschaften des Wasserstoffs, die sich teilweise erheblich von denen von Erdgas oder Propan unterscheiden. Im folgenden sind einige wichtige Eigenschaften von Wasserstoff angegeben.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick von den wichtigsten physikalisch - chemischen Kenndaten von Wasserstoff:

Selbstentzündungstemperatur

Die Selbstentzündungstemperatur (bei Wasserstoff 585 °C) ist die niedrigste Temperatur, bei der die Verbrennung im Gasraum eingeleitet werden kann und unter Energieabgabe weiterbesteht. Im Gasraum rekombinieren Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser, wobei die Energie von 39 kWh / kg H₂ frei wird. Auf Katalysatoren findet diese Reaktion schon bei Temperaturen von unter 20°C statt.

Zündgrenzen

Bei weniger als 4% H₂ in O₂ (untere Zündgrenze) zündet das Gasgemisch nicht, ebenso bei mehr als 75% H₂ in O₂ (obere Zündgrenze), da in beiden Fällen nicht genügend Wasserstoff- und Sauerstoffatome zu Wasser reagieren, sodass die Zündtemperatur nicht aufrecht erhalten werden kann. Die Zündgrenzen im Gasraum sind vom Gasdruck und der Temperatur abhängig und werden beeinflusst von der Anwesenheit anderer Gase (z. B. Wasserdampf).

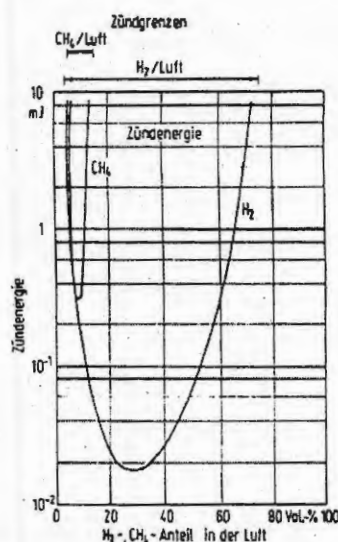


Bild 1 Zündenergie für H₂ - Luftgemische im Vergleich zu Methan - Luftgemischen

Mindestzündenergie

Zur Einleitung der Zündung ist die Zufuhr von Energie erforderlich. Die Energiemenge ist abhängig vom Wasserstoff - Luft - Verhältnis. Bei der Verbrennung von H₂ und O₂ zu Wasser ist die Mindestzündenergie sehr niedrig, beim stöchiometrischem Gemisch (2 Teile H₂, ein Teil O₂) liegt

sie bei 0,02 mJ. Bild 1 zeigt die Abhängigkeit der Zündenergie vom Mischungsverhältnis der Gase. Es sind die Werte für Wasserstoff und Methan aufgetragen.

Deflagration – Explosion – Detonation

Der Verbrennungsvorgang kann

- mit oder ohne Flamme und ohne starke Drucksteigerung erfolgen mit langsamen laminaren Fortschreiten der Reaktionszone (Deflagration), die Verbrennungsgeschwindigkeit beträgt einige m/s,
- als Explosion mit starker Drucksteigerung und beschleunigter Reaktion mit Reaktionsgeschwindigkeiten bis zur Schallgeschwindigkeit stattfinden oder
- als Detonation ablaufen, wobei die Reaktion durch eine Stoßwelle aufrechterhalten wird mit Reaktionsgeschwindigkeiten bis zu einigen km/s. Bei einer Explosion kann das Druckverhältnis p_{ex} / p_0 auf Werte von 7 - 12 steigen, bei einer Detonation kann $p_{del} / p_0 > 19$ werden. Diese Werte gelten für geschlossene Behälter.

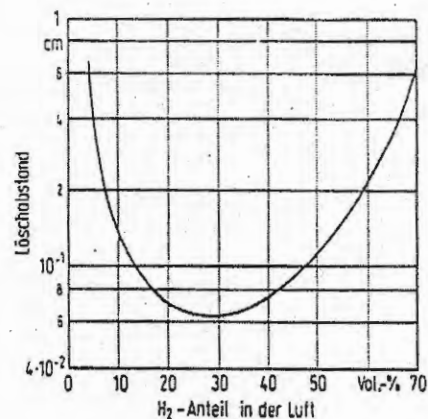


Bild 2 Löscharabstand als Funktion der Gaskonzentration

Löscharabstand

Eine Flammenfront kann durch kleine Öffnungen, die kleiner sind als der Löscharabstand, eliminiert werden. Wichtig ist, dass die Energie der Flammenfront vom Gittermaterial schnell genug absorbiert werden kann, dass das Gittermaterial also eine hohe Wärmeleitung besitzt. Das nachfolgende Bild 2 zeigt den Löscharabstand in Abhängigkeit von der Gaskonzentration. Eine Wasserstoff-Flamme eines stöchiometrischen H₂ - O₂ - Gemisches wird also durch einen Spalt mit einem Abstand der metallischen Wände von ca. 0,6 mm gelöscht. Meist werden Metallnetze (Grubenlampe) oder Sintermetalle als Flammensperre verwendet. Ein Flammenschutzgitter muss

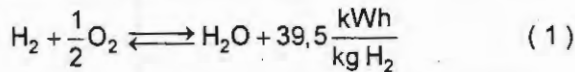
genügend Masse besitzen, damit es die Wärmeenergie der Flammenfront aufnehmen kann.

Verhalten von freigesetztem Wasserstoff in Luft

Wasserstoff ist das leichteste Gas. Die Dichte ist ca. 1/14 mal kleiner als die Luft, das Gas steigt daher schnell auf. Wasserstoffgaswarngeräte befinden sich deshalb unter der Decke eines Raumes. Wasserstoff hat einen hohen Diffusionskoeffizienten. Es vermischt sich sehr rasch mit der umgebenden Luft und bildet schnell ein eventuell explosionsfähiges Gemisch. Der Wasserstoff strömt an der höchsten Stelle eines Raumes durch eine Öffnung leicht nach außen, wobei seine niedrige Viskosität diesen Vorgang erleichtert.

3 Katalytische Brenner

Die Zündtemperatur für die Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser liegt bei ca. 585°C, die Flammentemperatur beträgt etwa 2050°C. Bei der Reaktion



wird die Energie 39,5 kWh pro Kilogramm Wasserstoff frei.

In Gegenwart bestimmter Substanzen (z. B. Metallen der Platin - Gruppe, aber auch Oxiden) rekombinieren die beiden Gase schon bei Temperaturen unter 100°C, wobei die dem Brennwert entsprechende Energie abgegeben wird. Die Reaktion findet aufgrund katalytischer Prozesse auf einem Festkörper, nicht im Gasraum statt.

Der molekulare Wasserstoff H₂ wird auf einem Katalysator absorbiert und anschließend auf der Katalysatoroberfläche in atomaren Wasserstoff

dissoziiert aufgrund von Anziehungskräften, die von der aktiven Oberfläche des Katalysators ausgehen. Der atomare Wasserstoff ist sehr reaktionsfreudig und reagiert mit dem Sauerstoff unter Bildung von Wasser. Die Reaktionswärme wird an die Umgebung abgegeben.

An der FH - Wiesbaden sind seit 1988 einige katalytische Brenner unterschiedlicher Bauart entwickelt, gebaut und getestet worden ([2], [3], [4], [5]). Die besten Ergebnisse zeigte der Brenner, der in Bild 3 skizziert ist.

Die Heizung besteht aus drei parallel geschalteten Kammern 7, die mit Katalysatorpellets gefüllt sind und vom Brenngas (2% H₂, 98 % Luft) durchströmt werden. Die Reaktionswärme wird durch Kühlwasser abgeleitet, das durch die vier Kühlkammern 5 strömt. Katalysatorkammer 7 und Kühlkammer 5 sind durch die Wärmetauscherplatten 8 getrennt. Das Gerät ist in Filterplattenbauart aufgebaut. Es werden jeweils eine Gas- und eine Kühlwasserkammer hintereinander geschaltet.

Das Gasmisch wird außerhalb des Brenners erzeugt und über die Öffnung 13 und Kanäle in den Dichtungen 6 in die Katalysatorkammer 7 geleitet.

Das Gasmisch durchströmt die Katalysatorschüttung von oben nach unten, das heiße Abgas fließt durch ein Drahtnetz 14 zur Gasaustrittsöffnung 11. Es besteht aus Wasserdampf, Stickstoff und dem Restsauerstoff. Das Kühlwasser kommt durch die Bohrung 12 in die Kühlwasser-räume 5, die es aufgewärmt bei dem Kühlwasser-austritt 10 verlässt. Jede Kammer produziert ein thermische Leistung von 200 W. Die Flansche 1 und 3 haben eine Größe von 150 x 150 mm², die Länge des Brenners beträgt 120 mm. Der Katalysator ist ein übliches in der chemischen

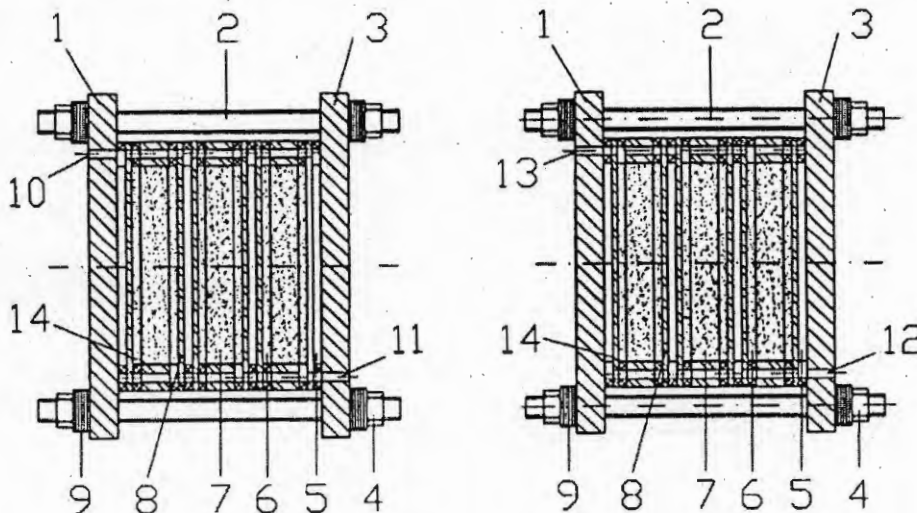


Bild 3 Schematische Skizze eines katalytischen Brenners (Erläuterungen siehe Text)

Industrie verwendetes Material auf Platinbasis, das auf einem

Al_2O_3 - Substrat (zylindrische Pellets 3mm Durchmesser) aufgebracht ist. Der Wasserstoff ist bei etwa $180^\circ C$ vollständig verbrannt. Mit Erdgas als Brenngas muss man die Temperatur auf ca. $400^\circ C$ erhöhen, um vollständige Verbrennung zu erhalten. Die Katalysatortemperatur reagiert schnell auf Änderungen des Gasdurchsatzes. Die Temperatur bleibt im monatelangen Dauerbetrieb konstant. Bild 4 zeigt die Temperaturen von Kühlwasser, Katalysator und Abgas in Abhängigkeit von der Zeit nach Beginn des Gaseinlasses.

Das Gerät kann für Heizungen, Luftbefeuchter, Sicherheitssysteme usf. eingesetzt werden.

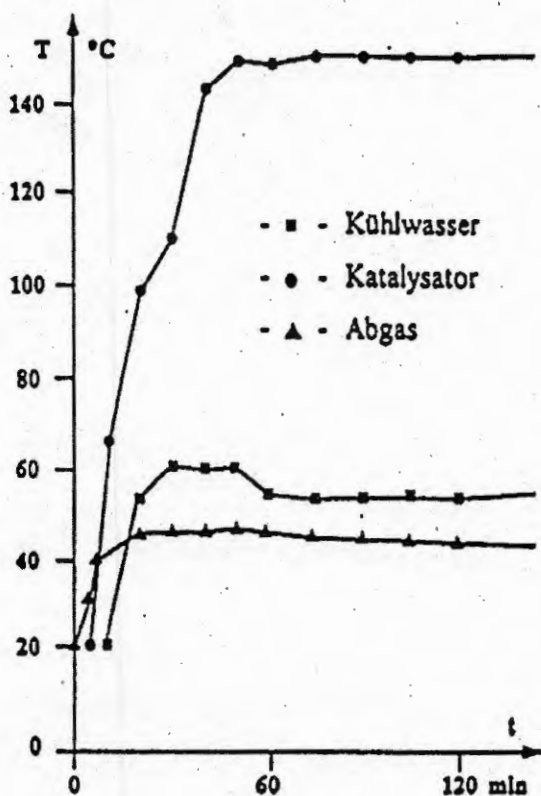


Bild 4 Temperaturverlauf im katalytischen Brenner nach Bild 3

4 Stationäre Wasserstoffmotoren

Serienmäßige Otto-Motoren können so modifiziert werden, dass sie mit Wasserstoff – Luft – Gemischen statt mit Benzin – Luft – Gemischen gefahren werden können.

Es wurden mehrere Motoren von Benzin – auf Wasserstoffbetrieb umgebaut, ein Motor der Firma Adam Opel AG ([6], [7], [8]) und ein Motor der Firma Briggs and Stratton. Beide Motoren wurden mit einem Generator zu einem Stromaggregat zusammengebaut und erhielten jeweils eine eigene Gasdosier- und –mischeinrichtung. In beiden Fällen entschied man sich für äußere Gemischbildung, d. h. Wasserstoff und Luft werden vor dem Einströmen in den Verbrennungsraum gemischt. Die Zündenergie von Luft/Wasserstoffgemischen liegt bei Luft / Wasserstoffverhältnissen von 1 bis 3 bei einem Zehntel derjenigen von Benzin (ca. 21mJ). Die Zündtemperatur beträgt etwa $580^\circ C$. Hieraus ergibt sich, dass beim Wasserstoffbetrieb durch Frühzündungen unregelmäßige Verbrennungsabläufe auftreten können: das Wasserstoff – Luft – Gemisch wird durch heiße Stellen im Motor gezündet, nicht durch den Zündfunken der Kerze (heiße Restgase, Ventile usf.). Um diese Frühzündungen zu verhindern, sind Änderungen am Motor und an der Zündanlage erforderlich. Die beiden Motoren sind unter Berücksichtigung der Eigenschaften von Wasserstoff so umgebaut worden, dass sie störungsfrei im Wasserstoffbetrieb laufen.

Opel – Motor

Es wurde ein serienmäßiger Vierzylinder – Viertakt – Motor 1.0 S OHV Corsa der Adam Opel AG auf Wasserstoffbetrieb umgebaut. Die Daten des Motors sind:

Hubraum: 993 cm^3
 Nennleistung: 21 kW bei 3000 U/min
 Max. Drehmoment: 68 Nm bei 2600 – 3800 U/min

Der an den Motor angeflanschte Drehstrom – Innenpol – Generator von A. van Kaick hat folgende Kennwerte:

Nenn Drehzahl: 3000 U/min
 Scheinleistung: 7,5 kVA
 Nennspannung: 380 / 220 V

Eine Skizze des Notstromaggregats zeigt Bild 5. Um den Motor einwandfrei im Wasserstoffbetrieb betreiben zu können, musste eine geeignete Gemischbildungsanlage entwickelt werden. Bild 6 zeigt diese Anlage, mit der Dauerbetrieb bei einer Last von über 8 kW möglich ist.

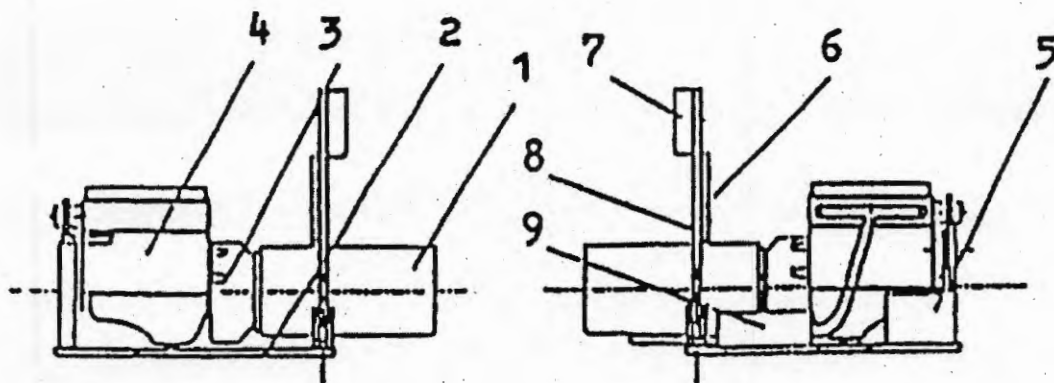


Bild 5 Skizze des Notstromaggregates
(1-Generator, 2-Rahmen, 3-Kupplung, 4-Otto-Motor, 5-Batterie, 6-Kühler, 7-Schaltkasten, 8-Haltebrücke, 9-Auspuff)

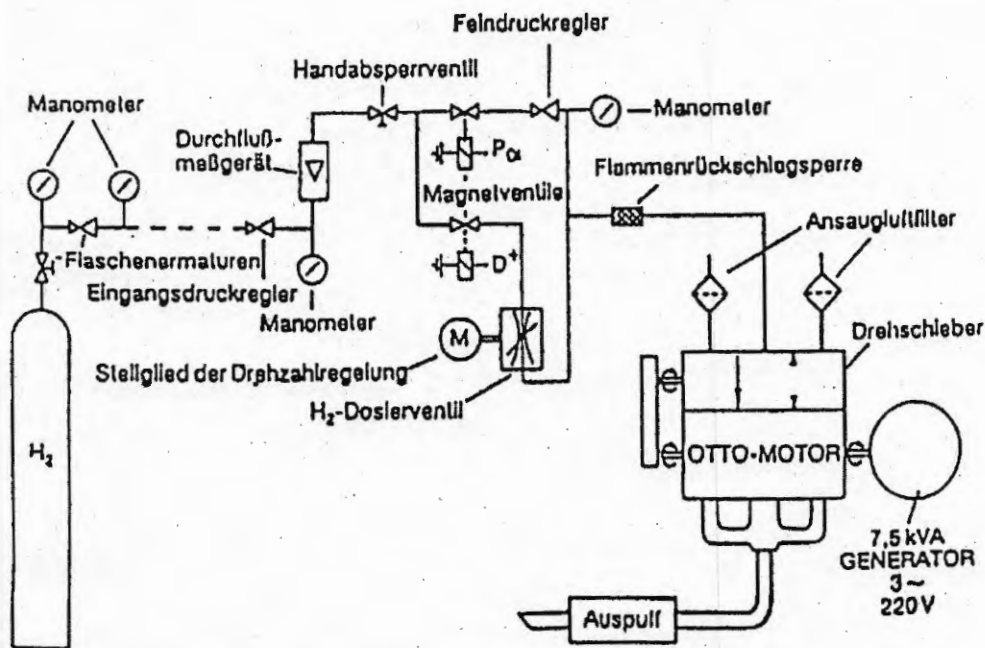


Bild 6 Gemischbildungsanlage des Opel - Motors

Der Motor läuft mit einer Drehzahl von 1500 U/min. Sinkt bei Belastung die Drehzahl, öffnet das Dosierventil und lässt mehr Wasserstoff in den Zylinder. Bei steigender Drehzahl schließt das Ventil.

Das Herzstück der Gemischbildungsanlage ist der Drehschieber, der statt des Vergasers das brennbare Gasgemisch herstellt. Er ist in Bild 7 dargestellt. Der Drehschieber, der von der Kurbelwelle angetrieben wird, sorgt dafür, dass der Wasserstoff nur während der Ansaugphase in den Motorzylinder strömt. Die Luft gelangt durch die Ansaug-Luftfilter und über die Saugrohre 25 in den Motor. Die einströmende Luft kühlt die heißen Motorteile vor. Anschließend lässt der Drehschieber kurz Wasserstoff in das Saugrohr strömen, wo

er sich mit der Luft vermischt und dann in den Motorzylinder gelangt. Dort wird das Gemisch durch die Zündkerze gezündet.

Der Drehschieber läßt den Wasserstoff nur stoßweise in den Zylinder gelangen. Der Wasserstoff strömt durch die Ansaugöffnung 29 in das Gehäuse 13, in dem ein Rotor 10 rotiert, angetrieben durch die Kurbelwelle. Der Rotor wird von der Welle 2 und den Haltescheiben 7 und 12 getragen. Er enthält insgesamt acht Öffnungen für den Wasserstoffaustritt zum Saugrohr 25. Jeweils zwei sind parallel geschaltet und lassen den Wasserstoff für eine Zylinderfüllung eines Viertaktmotors durch. Der Wasserstoff tritt durch das Saugrohr 25 in den jeweiligen Motorzylinder ein. Die Abdichtung zwischen Rotorgehäuse 13 und Rotor 10 erfolgt über geeignete Gleitringdichtungen 23.

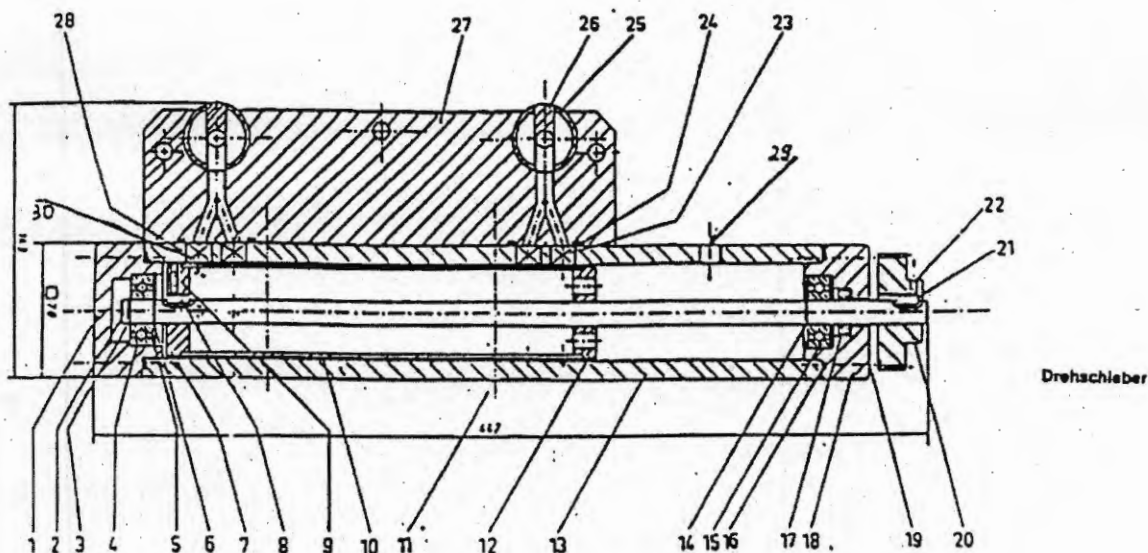


Bild 7 Drehschieber für Gasmotor

- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| 1 -Lagerschild | 16 -U-Ring |
| 2 -Welle | 17 -Radialwellendichtring |
| 3 -Sicherungsring | 18 -Lagerschild |
| 4 -Rillenkugellager | 19 -Zylinderschraube |
| 5 -Sicherungsring | 20 -Zahnriemenscheibe |
| 6 -Sicherungsring | 21 -Paßfeder |
| 7 -Haltescheibe | 22 -Gewindestift |
| 8 -Paßfeder | 23 -Gleitringdichtung |
| 9 -Gewindestift | 24 -U-Ring |
| 10 -Rotor | 25 -Saugrohr |
| 11 -Sechskantschraube | 26 -Einblassteg |
| 12 -Haltescheibe | 27 -Grundblock |
| 13 -Gehäuse | 28 -Führungshülse |
| 14 -Sicherungsring | 29 -Wasserstoffeinlaß |
| 15 -Rillenkugellager | 30 -Wasserstoffauslaß |

Durch diesen Drehschieber wird der Wasserstoff stets im richtigen Augenblick in den Zylinder eingebracht. Vor der Wasserstoff - Einbringung erfolgt eine Luftvorlagerung, die das Restgas im Motorzylinder abkühlt. Der Drehschieber bewirkt

also eine pulsierende Wasserstoff - Zufuhr zu den Zylindern. Es ist ein rückzündungsfreier Dauerbetrieb bei Nennleistung des Generators (8 - 9 kW) möglich.

Messungen an dem Motor

Nachdem der Motor so umgebaut worden war, dass er störungsfrei im Wasserstoff - Betrieb läuft, wurden zunächst Verbrauchsmessungen durchgeführt.

Bild 8 zeigt den Wasserstoffverbrauch des Opel - Motors in Abhängigkeit von der Belastung des Generators (Ohmsche Last), der spezifische Kraftstoffverbrauch ergibt sich aus Bild 9. Den Wirkungsgrad für verschiedene Leistungen kann man Bild 10 entnehmen.

Das Luftverhältnis ist bei der vorliegenden Gemischbildungsanlage veränderlich und liegt

zwischen 4,3 und 2, In Bild 11 ist es als Funktion der angegebenen Generatorleistung dargestellt.

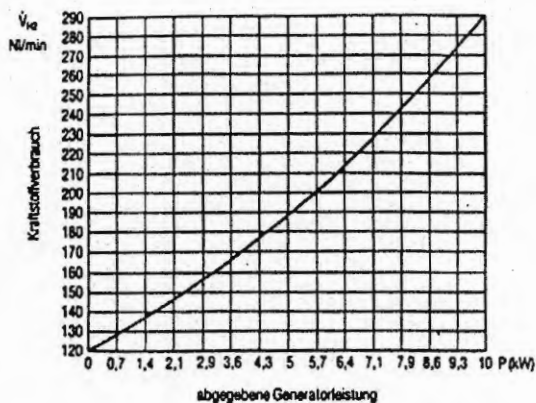


Bild 8 Wasserstoffverbrauch des Opel motors in Abhängigkeit von der Belastung des Generators

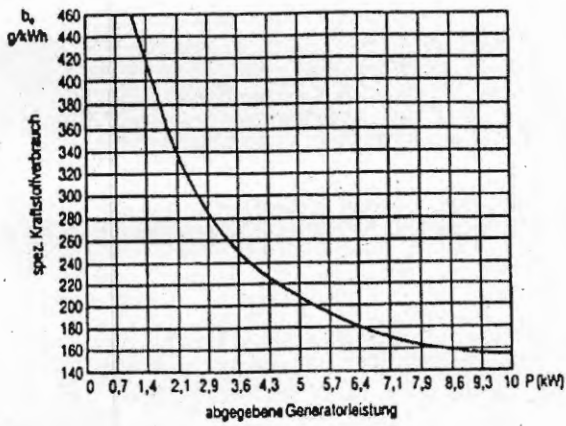


Bild 9 Spezifischer Kraftstoffverbrauch des Opel-Motors in Abhängigkeit der Belastung

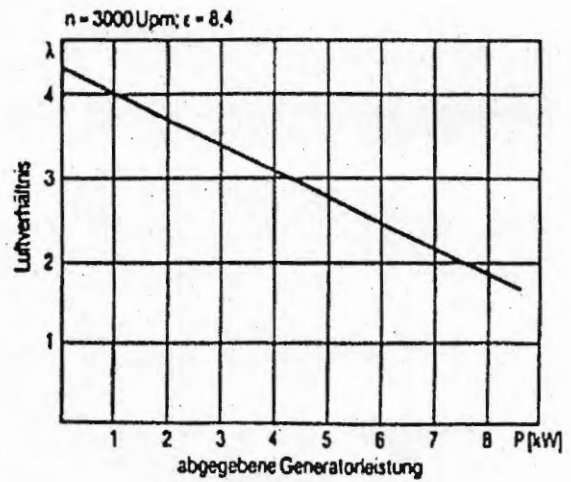


Bild 11 Luftverhältnis als Funktion der Generatorleistung

Der Motor läuft im Dauerbetrieb bei Belastungen bis 9 kW. Ab 15 kW Leistungsaufnahme treten Rückzündungen auf, die durch intensivere Kühlung behoben werden können.

Motor von adapt engineering

Der Wasserstoffmotor von adapt engineering ist ein mit Einspritzventilen versehener Gasmotor der Firma MAN, der auf Wasserstoffbetrieb umgebaut worden ist.

Eine Skizze dieses Motors ist in Bild 12 gegeben. In Tab 2 sind wichtige Kenndaten aufgelistet

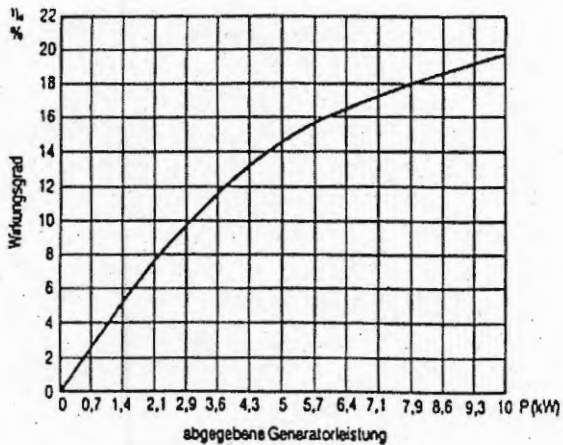


Bild 10 Wirkungsgrad des Systems Motor-Generator als Funktion der abgegebenen Leistung

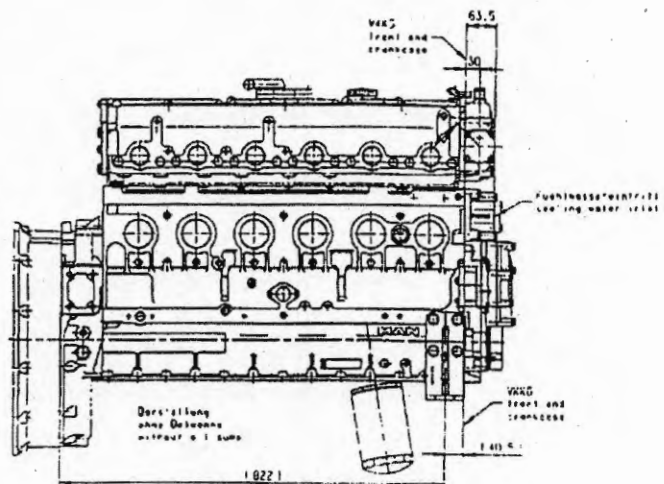
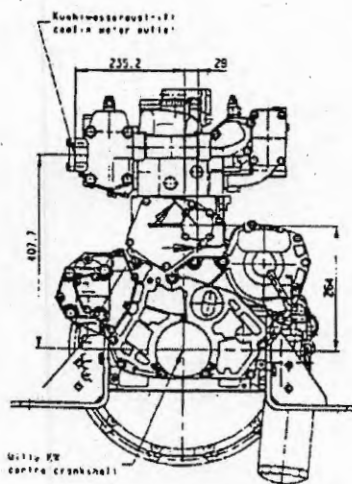


Bild 12 Skizze des Motors von adapt engineering

Tabelle 2 Kenndaten des Motors von adapt engineering

Arbeitsweise Zylinderzahl/ Bauweise Bohrung/ Hub	4-Takt-Ottomotor 6/ in Reihe stehend 108/125	
Drehzahl	1/min	1500
Leistung (mech.)	kW	45
Hubvolumen	Ltr.	6,87
Verdichtungsverhältnis	1	10zu1
effektiver Mitteldruck	bar	5,25
Luftzahl	1	2,3
mittlere Kolbengeschwindigkeit	m/s	6,25
Zündzeitpunkt	° vor T	10 bis 12
Wirkungsgrad (mech)	1	0,35
Schmierölverbrauch	g/kWh	0,5
nutzbare Abgaswärme	kW	30
Abgastemperatur	°C	580
max. Abgasgegendruck	mbar	40
zulässiger Kühlmitteldruck	bar	2
nutzbare Kühlwasserwärme	kW	45
min. Motorkühlwasserumlauf	l/min	120
Kühlwasserfüllmenge	Ltr.	15
Breite einschl. Lagerung	mm	720
Gesamtlänge	mm	995
Höhe	mm	830
Motormasse (trocken)	kg	520

Schrifttum

- [1] Schulien, S.; Sandstede, G.; Hahn, H. W.; Kohlenstoff mit Wasserstoff als Rohstoffe für eine umweltfreundliche Energietechnik Windkraftjournal 1/96 S. 16
- [2] Jochim, R.; Konstruktion und Bau eines katalytischen H₂ – O₂ Brenners Diplomarbeit FH Wiesbaden 1991
- [3] Isler, B.; Konstruktion und Bau eines katalytischen H₂- Luft – Brenners 10 kW Diplomarbeit FH Wiesbaden 1995
- [4] Ott, D.; Konstruktion eines katalytischen Brenners für nicht explosive H₂ – Luft – Gemischen (1kW) Diplomarbeit FH Wiesbaden 1998
- [5] Schad, O.; Konstruktion und Bau eines katalytischen Brenners (10kW) für nicht explosive H₂- Luft – Gemische Diplomarbeit FH Wiesbaden 1998
- [6] Bäuerle, M.; Umbau eines Otto – Motors auf Wasserstoffbetrieb Diplomarbeit FH Wiesbaden 1989
- [7] Gebhard, Th.; Bau von Reglereinrichtungen für einen H₂ – betriebenen Otto – Motor Diplomarbeit FH Wiesbaden 1989
- [8] Hartmann, U.; Optimierungsmessungen am Notstromaggregat mit H₂ – Betrieb Diplomarbeit FH Wiesbaden 1989
- [9] Winter, C.; Nitsch, A.; Wasserstoff als Energieträger

)
Prof. Dipl.-Phys. Sigurd Schulien,
Fachbereich Physik, Technik,
Fachhochschule Wiesbaden

