Schlussbericht

Thema: Verbundprojekt: Sichere Speicherung und Transport von kryogenem Wasserstoff;
Teilvorhaben: Betriebsverhalten katalytischer Rekombinatoren

Kurztitel: STACY

Kennzeichen: EIGJAPAN_JC2021-100

Laufzeit: 01.08.2022 - 31.07.2025 (3 Jahre)

Datum: 18.02.2026

Autor: Dr. Ernst-Arndt Reinecke
Institut für Energietechnologien (IET-4)
Forschungszentrum Jülich GmbH

Co-Autoren: Shannon Krenz

Kurzbericht

Die großtechnische Speicherung und der Transport von verflüssigtem (kryogenem) Wasserstoff (LH2) aufgrund der hohen Speicherdichte wird voraussichtlich eine grundlegende Rolle in einer künftigen Wasserstoffwirtschaft spielen. Das übergeordnete Ziel des Projekts war daher, einen Beitrag zur Sicherheit von LH2-Speicherung und -Transport zu leisten, durch (1) die experimentelle Bestimmung grundlegender sicherheitsrelevanter Parameter der Wasserstoffverbrennung, die für sehr niedrige Temperaturen noch nicht verfügbar sind, (2) die Entwicklung und Qualifizierung neuartiger Katalysatoren für katalytische Rekombina-toren zur Verhinderung der Bildung entzündlicher Gasgemische bei Wasserstoff-Leckagen, (3) die Anwendung fortschrittlicher numerischer Werkzeuge zur Untersuchung von Szenarien potenzieller Wasserstofflecks und zur Bewertung der Effizienz von Sicherheitsmaßnahmen.

Der gemeinsame Förderaufruf der European Interest Group CONCERT-Japan „Joint Call on Sustainable Hydrogen Technology as Affordable and Clean Energy“ zielte zudem darauf ab, nachhaltige und multilaterale Forschungszusammenarbeiten zu unterstützen, insbesondere durch die Förderung der grenzüberschreitenden Mobilität zwischen europäischen und japanischen Forschern. Die STACY-Partner organisierten daher drei gemeinsame Symposien bzw. Workshops, die in Kobe/Japan (2022), Orléans/Frankreich (2023) und Jülich/Deutschland (2024) stattfanden und den beteiligten Studenten und jungen Forschern einzigartige Gelegenheiten boten, sich interkulturell auszutauschen. Die gemeinsame japanisch-europäische Finanzierung ermöglichte zudem mehrere gemeinsame Versuchskampagnen, bei denen eine japanische Delegation von Studenten und ihrem Professor von der KGU in jedem Projektjahr eine Woche lang im Wasserstofflabor des FZJ in Deutschland verbrachte. Im deutschen Teilprojekt wurde eine Doktorandin über das Vorhaben finanziert, die ihre Promotion erfolgreich abschließen konnte. Zwei mehrwöchige Forschungsaufenthalte der Jülicher Doktorandin beim CNRS in Orléans ermöglichten vertiefte reaktionskinetische Studien, die zu einem wertvollen Baustein für die Anfertigung der Dissertation wurden.

Die Verbrennung von Wasserstoff und die Phänomene, die zur Auslösung einer Explosion führen, sind aufgrund jahrzehntelanger Forschung für eine große Bandbreite von Druck- und Temperaturbedingungen gut erforscht. Das französische Teilprojekt „Grundlagen der Verbrennung“ befasste sich mit der bisher wenig untersuchten Explosionsneigung von Wasserstoff unter kryogenen Bedingungen. Hierzu wurden grundlegende Verbrennungs-parameter bei niedrigen Temperaturen bestimmt. CNRS-ICARE hat durch Experimente bei niedrigen Temperaturen in einer zylindrischen Brennkammer das Verständnis der wesentlichen Verbrennungseigenschaften in Bezug auf die Sicherheit erweitert.

Die Verdünnung und Belüftung von Wasserstofffreisetzungen in geschlossenen Raumbereichen sind die wirksamsten Mittel, um die Bildung entzündlicher Gemische zu vermeiden. In schlecht belüfteten Bereichen, z.B. auf einem maritimen Wasserstoff-transporter, können katalytische Rekombinatoren darüber hinaus eine wichtige Wasserstoff-senke darstellen. In diesem Zusammenhang verfolgte das vorliegende deutsche Teilprojekt „Betriebsverhalten katalytischer Rekombinatoren“ das Ziel, Katalysatoren zu qualifizieren sowie Rechenmodelle zu entwickeln, die eine Bewertung der Effektivität der Sicherheits-

maßnahmen ermöglichen sollen. Die Testergebnisse zeigen, dass die direkte Übertragung der Rekombinatortechnologie auf Anwendungen außerhalb von Kernkraftwerken nicht unmittelbar möglich ist. Insbesondere zum Starten werden erheblich höhere Eingangskonzentrationen benötigt. Sobald der Katalysator aktiviert ist, bleibt er nur bis zu Temperaturen von etwa -40 °C aktiv. Die Senkung der Einlasstemperatur hatte dabei keinen signifikanten Einfluss auf den Rekombinationsprozess. Eine kontinuierliche elektrische Erwärmung der Katalysatoren könnte einen schnelleren Start des Rekombinatorbetriebs ermöglichen. Es wird daher empfohlen, bei der zukünftigen Betrachtung von Rekombinatoren auch beheizte Katalysatoren zu berücksichtigen.

Das japanische Teilprojekt „Katalysatorentwicklung“ hatte zum Ziel, einen neuartigen Katalysator zu entwickeln, der speziell unter den Randbedingungen von LH2-Anwendungen bei niedrigen Temperaturen funktioniert. Die Forschung an der Kwansei Gakuin University konzentrierte sich auf die Entwicklung fortschrittlicher Katalysatortechnologien mit dem Ziel, die katalytische Aktivität bei niedrigen Temperaturen zu verbessern, die Reaktivität unter sauerstoffarmen Bedingungen zu erhöhen, die Zündung durch Unterdrückung der katalytischen Aktivität zu verzögern und die Widerstandsfähigkeit gegen Katalysatorvergiftung sicherzustellen. Darüber hinaus wurden in den REKO-Einrichtungen des Forschungszentrums Jülich Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluss niedriger Temperaturen auf die Start- und Umwandlungseffizienz von Katalysatoren zu untersuchen und so Daten für die Entwicklung von Rekombinatorsimulationen zu generieren.

Das spezifische Ziel des französischen Teilprojekts „Bewertung der Sicherheitsmethodik“ bestand darin, bewährte Codes zur Simulation der Wasserstoffverteilung und -vermischung anzuwenden, um potenzielle Modellierungslücken zu ermitteln, mögliche Unfallszenarien zu untersuchen und Informationen über potenzielle Randbedingungen und räumliche Anordnungen für zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen zu liefern. IRSN hat hierzu Risikobewertungsmethoden und -codes aus der Bewertung von Kernkraftwerken genutzt, um die Anwendbarkeit und Grenzen bestehender numerischer Simulationswerkzeuge zu demonstrieren. Hierbei wurde das im deutschen Teilprojekt entwickelte numerische Modell verwendet, um die Effizient der Installation von Rekombinatoren im Maschinenraum eines LH2-Transportschiffs zu simulieren.

Im Laufe des Projekts wurden die im Rahmen von STACY durchgeführten Arbeiten von den STACY-Partnern kontinuierlich auf relevanten Konferenzen vorgestellt. Die Netzwerkaktivitäten des STACY-Projekts umfassten auch die Teilnahme an Treffen thematisch verwandter Projekte. Intensive Diskussionen mit der internationalen Wasserstoffsicherheitsgemeinschaft über den Arbeitsplan und die Ergebnisse des Projekts fanden bei den internationalen Research Priorities Workshops statt, die von der International Association on Hydrogen Safety (IA HySafe) organisiert wurden.

Inhaltsübersicht

I. Ziele 4
1. Gesamtziel des Vorhabens
2. Bezug des Vorhabens zu den förderpolitischen Zielen
3. Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Vorhabens
II. Stand der Wissenschaft und Technik; Expertise der Projektpartner 8
1. Stand der Wissenschaft und Technik
2. Expertise der Projektpartner
III. Arbeitsprogramm 12
IV. Ergebnisse des Teilprojekts: Grundlegende Tests mit Katalysatorfolien bei niedrigen Temperaturen 15
1. Anlagenbeschreibung
2. Katalysatoren
3. Methoden
4. Ergebnisse und Diskussion
5. Schlussfolgerungen
V. Ergebnisse des Teilprojekts: Vollskalige Versuche mit kommerziellem Rekombinator....44
1. Anlagenbeschreibung
2. Modifikationen für Niedrigtemperaturversuche
3. Methoden
4. Ergebnisse und Diskussion
VI. Ergebnisse der anderen Teilprojekte 69
1. AP 1: Stand der Technik und Identifikation von Szenarien (IRSN/Frankreich)
2. AP 2: Grundlagen der Verbrennung bei niedrigen Temperaturen (CNRS/Frankreich)
3. AP 3: Katalysatorentwicklung und -qualifikation (KGU/Japan)
4. AP 4: Anpassung der Methoden zur Sicherheitsbewertung (IRSN/Frankreich)
VII. Zusammenfassung und Ausblick 79
VIII. Veröffentlichungen 81

I. Ziele

1. Gesamtziel des Vorhabens

Weltweiten Bemühungen zielen auf die Dekarbonisierung des Energiesektors mit einem steigenden Anteil erneuerbarer Energien im Energiemix. Energiespeichertechnologien sind erforderlich, um überschüssige, aus fluktuierenden Quellen erzeugte Energie zu speichern und bei Bedarf verfügbar zu machen. In diesem Zusammenhang ist davon auszugehen, dass die großtechnische Speicherung und der Transport von verflüssigtem (kryogenem) Wasserstoff (LH2) aufgrund der hohen Speicherdichte eine grundlegende Rolle in einer künftigen Wasserstoffwirtschaft spielen wird. Die Gewährleistung der Sicherheit bei der Implementierung von LH2-Speicher- und Transporttechnologien ist im Hinblick auf den wirtschaftlichen Nutzen und die öffentliche Akzeptanz zwingend erforderlich.

Das übergeordnete Ziel des Projekts war daher, einen Beitrag zur Sicherheit von LH2-Speicherung und -Transport zu leisten, durch

(1) die experimentelle Bestimmung grundlegender sicherheitsrelevanter Parameter der Wasserstoffverbrennung, die für sehr niedrige Temperaturen noch nicht verfügbar sind,

(2) die Entwicklung und Qualifizierung neuartiger Katalysatoren für katalytische Rekombinatoren zur Verhinderung der Bildung entzündlicher Gasgemische bei Wasserstoff-Leckagen,

(3) die Anwendung fortschrittlicher numerischer Werkzeuge zur Untersuchung von Szenarien potenzieller Wasserstofflecks und zur Bewertung der Effizienz von Abhilfemaßnahmen.

Im Rahmen des vorliegenden Teilprojekts „Betriebsverhalten katalytischer Rekombinatoren“ erfolgte die Qualifizierung von Katalysatoren sowie die Entwicklung von Rechenmodellen für die Anwendung im Rahmen von Sicherheitsanalysen, die eine Bewertung der Effektivität der Sicherheitsmaßnahmen ermöglichen.

2. Bezug des Vorhabens zu den förderpolitischen Zielen

Der gemeinsame Förderaufruf der European Interest Group CONCERT-Japan „Joint Call on Sustainable Hydrogen Technology as Affordable and Clean Energy“ zielte darauf ab, die nachhaltige und multilaterale Forschungszusammenarbeit zu unterstützen, insbesondere durch die Förderung der grenzüberschreitenden Mobilität zwischen europäischen und japanischen Forschern:

- Verbesserung der interregionalen Kommunikation und Zusammenarbeit
- Ausbau und Entwicklung von Möglichkeiten zur Vernetzung von Forschern auf hohem Niveau
- Entwicklung neuer und Stärkung bestehender Partnerschaften
- Austausch von vorhandenem Wissen und Schaffung von neuem Wissen

Das Vorhaben unterstützte die Anliegen der European Interest Group CONCERT-Japan in vollem Umfang. Einige der wichtigsten Fragen, mit denen unsere modernen Gesellschaften

konfrontiert sind, betreffen sowohl (i) die Minimierung unserer Auswirkungen auf den Klimawandel als auch (ii) die Verringerung unseres Verbrauchs an fossilen Brennstoffen. Es besteht daher ein großer Bedarf an einer saubereren und effizienteren Umwandlung von Kraftstoffen für den Verkehr und die Energieerzeugung, was dazu geführt hat, dass Wasserstoff als Energieträger und kohlenstoffarmer Kraftstoff in Betracht gezogen wird. Bei der Suche nach Lösungen für den Einsatz von Wasserstoff als erschwinglichem Kraftstoff muss der Sicherheitsaspekt auf wissenschaftlicher Grundlage angegangen werden, da Wasserstoff für den Transport über große Entfernungen verflüssigt werden muss. Das STACY-Projekt zielt darauf ab, das Wissen über die sichere Verwendung von LH2 zu erweitern.

Die Expertise der europäischen Partner auf dem Gebiet der nuklearen Wasserstoffsicherheit ermöglichte einen relevanten Technologietransfer auf nicht-nukleare Wasserstoff-technologien. Insbesondere die Einführung katalytischer Rekombinatoren, die in nicht-nuklearen Anwendungen weitgehend unbekannt sind, dürfte neue Optionen für Sicherheitskonzepte in Wasserstofftechnologien schaffen. Zudem wird erwartet, dass das starke Fachwissen der japanischen Industrie, die weltweit führend in der Technologie maritimer LH2-Transporter ist, die anwendungsorientierte Forschung der europäischen Partner anregt. International tätige Unternehmen wie Air Liquide und Daihatsu, die im Industriebeirat vertreten waren, werden das im Projekt erworbene Wissen über ihre weltweiten Standorte und Tochtergesellschaften weitergeben und so die interregionale Kommunikation und Zusammenarbeit fördern.

Die multilaterale Zusammenarbeit war eine einzigartige Gelegenheit für die beteiligten Studenten und jungen Forscher, sich interkulturell auszutauschen und ihren intellektuellen Horizont zu erweitern. Die Workshops für die junge Generation und die damit verbundenen gesellschaftlichen Veranstaltungen boten eine Fülle von Gelegenheiten zur interkulturellen Vernetzung. Das STACY-Projekt hat den bestehenden wissenschaftlichen Austausch und die Zusammenarbeit zwischen (i) FZJ/CNRS/IRSN, (ii) FZJ/KGU, (iii) KGU/JAEA/Daihatsu und (iv) CNRS/Air Liquide/IRSN gestärkt. Das Vorhaben wirkte sich darüber hinaus auf die Ziele für nachhaltige Entwicklung (Sustainable Development Goals, SDGs) aus:

<u>SDG (5) Gleichstellung der Geschlechter</u>

Das Projekt wurde unter Berücksichtigung der Gleichstellung der Geschlechter organisiert. Alle Teilnehmer sind der Chancengleichheit verpflichtet und erkennen deren Bedeutung an. Wir teilen das in den europäischen Verträgen verankerte Prinzip, nicht nur unser Bestes zu geben, um Ungleichheiten zu beseitigen, sondern auch die Chancengleichheit im Projekt zu fördern. Auf der Ebene des Konsortiums ist das Gleichgewicht der Geschlechter (1 weibliche Leiterin und 3 männliche Leiter) bereits eine Verbesserung gegenüber dem Frauenanteil in der Maschinenbauindustrie. Im deutschen Teilprojekt wurde eine Doktorandin über das Vorhaben finanziert, die ihre Promotion erfolgreich abschließen konnte. STACY hat sich bemüht, unabhängig von kulturellen, ethnischen, religiösen, geschlechtsspezifischen und behinderungsbedingten Aspekten ein hohes Maß an beruflichen Entwicklungsmöglichkeiten zu bieten.

<u>SDG (7) Erschwingliche und saubere Energie</u>

Durch die Auseinandersetzung mit sicherheitsrelevanten Fragen im Zusammenhang mit der Speicherung und dem Transport von kryogenem Wasserstoff unterstützte das Projekt die Ziele für erschwingliche und saubere Energie. Es ist zu erwarten, dass die Überwindung bestehender Sicherheitsprobleme im Zusammenhang mit LH2 einen offeneren Zugang zu sauberen Energietechnologien und mehr Investitionen in saubere Energieinfrastrukturen ermöglichen wird.

SDG (13) Klimapolitik

Zur Bekämpfung des Klimawandels sind dringende Maßnahmen zur Regulierung der Emissionen und zur Förderung von Entwicklungen im Bereich der erneuerbaren Energien erforderlich. In diesem Zusammenhang kann davon ausgegangen werden, dass die großtechnische Speicherung und der Transport von LH2 eine grundlegende Rolle bei der Speicherung überschüssiger Energie aus schwankenden erneuerbaren Energiequellen und deren bedarfsgerechter Bereitstellung spielen wird.

SDG (17) Partnerships for the Goals

Die internationale Zusammenarbeit war ein wesentliches Element des Projekts, auch über die Mitglieder des Konsortiums hinaus. Die Projektpartner – wie auch der international tätige Industriebeirat – sind in zahlreiche internationale Projekte und Kooperationen eingebunden. Die erfolgten Veröffentlichungen erreichten ein großes internationales Publikum. Die Workshops haben das Vertrauen zwischen Forschungs- und Industriepartnern gefördert und ermöglicht, dass die Organisationen durch den Austausch von Wissen, Erfahrung und Technologie zusammenarbeiten statt zu konkurrieren.

3. Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele des Vorhabens

Übergeordnetes Ziel des Projekts war, einen Beitrag zur Sicherheit von LH2-Speicherung und -Transport zu leisten. Die wissenschaftlichen und technischen Arbeitsziele der verschiedenen Teilprojekte lieferten hierzu die im Folgenden beschriebenen Beiträge.

Die Verbrennung von Wasserstoff und die Phänomene, die zur Auslösung einer Explosion führen, sind aufgrund jahrzehntelanger Forschung für eine große Bandbreite von Druck- und Temperaturbedingungen gut erforscht. Das französische Teilprojekt „Grundlagen der Verbrennung“ befasste sich mit der bisher wenig untersuchten Explosionsneigung von Wasserstoff unter kryogenen Bedingungen. Hierzu wurden grundlegende Verbrennungsparameter bei niedrigen Temperaturen bestimmt.

Die Verdünnung und Belüftung von Wasserstofffreisetzungen in geschlossenen Raumbereichen sind die wirksamsten Mittel, um die Bildung entzündlicher Gemische zu vermeiden. In schlecht belüfteten Bereichen, z. B. auf einem maritimen Wasserstofftransporter, können katalytische Rekombinatoren darüber hinaus eine wichtige Wasserstoffsenke darstellen. Das japanische Teilprojekt „Katalysatorentwicklung“ hatte zum Ziel, einen neuartigen Katalysator zu entwickeln, der speziell unter den Randbedingungen von LH2-Anwendungen bei niedrigen Temperaturen funktioniert. In diesem Zusammenhang verfolgte

das vorliegende deutsche Teilprojekt „Betriebsverhalten katalytischer Rekombinatoren“ das Ziel, Katalysatoren zu qualifizieren sowie Rechenmodelle zu entwickeln, die eine Bewertung der Effektivität der Sicherheitsmaßnahmen ermöglichen sollen.

Obwohl Wasserstoffleckagen und die Bildung brennbarer Gasgemische seit langem untersucht werden, stellen die spezifischen Bedingungen von LH2-Anwendungen, wie niedrige Temperaturen, besondere Geometrie und natürliche Belüftung, immer noch schwierig zu simulierende Randbedingungen dar. Das spezifische Ziel des französischen Teilprojekts „Bewertung der Sicherheitsmethodik“ bestand darin, bewährte Codes zur Simulation der Wasserstoffverteilung und -vermischung anzuwenden, um potenzielle Modellierungslücken zu ermitteln, mögliche Unfallszenarien zu untersuchen und Informationen über potenzielle Randbedingungen und räumliche Anordnungen für zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen zu liefern.

II. Stand der Wissenschaft und Technik; Expertise der Projektpartner

1. Stand der Wissenschaft und Technik

Die Speicherung und der Transport von Flüssigwasserstoff in großem Maßstab weisen mehrere Merkmale auf, die ein potenzielles Sicherheitsrisiko darstellen: große Wasserstoffinventare, komplexe Geometrien mit sehr großen geschlossenen und teil-geschlossenen Volumina, verbaute Bereiche und – im Falle des Seetransports – lange und abgelegene Transportwege. Die Bildung zündfähiger Gasgemische nach der Leckage von Wasserstoffleitungen oder -speichertanks stellt ein relevantes Risiko beim Einsatz von Wasserstofftechnologien dar. Um eine Gefährdung von Menschen und Anlagen zu verhindern, werden verschiedene Gegenmaßnahmen diskutiert. Die im vorliegenden Vorhaben untersuchte Option ist die Installation von passiven autokatalytischen Rekombinatoren (PARs), die in Kernkraftwerken fester Bestandteil des Sicherheitskonzepts sind. PARs wandeln Wasserstoff durch passive Mechanismen in Wasserdampf um und sind für den Betrieb unter den Bedingungen von Kernkraftwerksunfällen qualifiziert[1].

Das Funktionsprinzip eines PAR basiert auf der katalytischen Verbrennung von Wasserstoff. Im Katalysatoreinschub bilden die Katalysatorelemente eine Anordnung von parallelen vertikalen Strömungskanälen. An der Katalysatoroberfläche wird der in den PAR eintretende Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasserdampf umgewandelt. Aufgrund der exothermen Reaktion stellt sich im Kamin oberhalb des Katalysators eine auftriebsgetriebene Strömung ein. Der Kamin sorgt somit für einen vertikal nach oben gerichteten Gasstrom durch den PAR, der das umgebende Wasserstoff-Luft-Gemisch in den Katalysatoreinschub einspeist. Da es sich um eine rein passive Sicherheitsmaßnahme handelt, funktionieren PARs auch bei Stromausfall und ohne Eingreifen des Personals.

Der grundsätzliche Einsatz von Rekombinatoren an Bord von LH2-Tankschiffen wurde bereits im Rahmen von Simulationsrechnungen gezeigt[2]. Allerdings liegen für das Betriebsverhalten unter den Bedingungen eines LH2-Tankschiffs bisher keine experimentellen Daten vor. Der Einsatzbereich in Kernkraftwerken ist geprägt von hohem Druck (1-5 bar) und hohen Temperaturen (> 100°C), die sich günstig auf das Reaktionsverhalten des Katalysators auswirken. Der Einsatz unter niedrigen Temperaturbedingungen, wie sie auf einem Tankschiff vorliegen, bedarf genauerer Untersuchung.

Somit unterstützt das Vorhaben den Transfer bewährter Rekombinatortechnologie aus dem Bereich der nuklearen Wasserstoffsicherheit in das Gebiet LH2-Speicherung und -Transport. Die Anpassung an die neuen Randbedingungen stellt eine erstmalige Anwendung von

---

[1] Liang, Z., Sonnenkalb, M., Bentaib, A. and Sangiorgi, M., Status Report on Hydrogen Management and Related Computer Codes, OECD/NEA Report, NEA/CSNI/R(2014)8.

[2] S. Kelm, J. Baggemann, E.-A. Reinecke, K. Verfondern, S. Kamiya, Simulation of hydrogen mixing and PAR operation during accidental release in an LH2 carrier machine room, Proc. International Conference on Hydrogen Safety (ICHS 2021), Edinburgh, Scotland, September 21--24, 2021

katalytischen Rekombinatoren in kalter Umgebung dar und schafft die Voraussetzung für einen sicheren Wasserstofftransport, der auf andere Wasserstoffanwendungen wie z.B. die unterirdische Speicherung übertragen werden könnte. Nach Kenntnis des Antragsstellers ist das Vorhaben ist nicht bereits Gegenstand anderweitiger Forschungen, Entwicklungen, Untersuchungen oder Patente. Es sind keine Schutzrechte oder -anmeldungen erkennbar, die einer späteren Ergebnisverwertung entgegenstehen können.

2. Expertise der Projektpartner

In einem interdisziplinären Ansatz haben Experten aus international anerkannten Institutionen in den Bereichen Verbrennung, Rekombination, Katalysatorentwicklung und Sicherheitsbewertung zusammengearbeitet:

- Nabiha Chaumeix vom CNRS-ICARE-Institut ist Expertin für Flammen- und Explosionsdynamik mit Schwerpunkt auf Explosionssicherheit, chemischer Hochtemperaturkinetik und der Verbrennung erneuerbarer Brennstoffe und an mehreren Industrieprojekten sowie nationalen und europäischen Forschungsprogrammen beteiligt.
- Ahmed Bentaib vom IRSN ist Experte auf dem Gebiet der Wasserstoffsicherheit in Kernkraftwerken und beteiligt sich an der Entwicklung der entsprechenden Sicherheitsbewertungsmethoden und an den entsprechenden Verfahren zur Risikoprävention.
- Hirohisa Tanaka von KGU ist Experte für die Entwicklung von Katalysatoren, da er an der Entwicklung des intelligenten Katalysators bei Daihatsu Motor Co. Ltd. beteiligt war und als Mitglied des Bewertungsausschusses für das nationale Projekt zur Stilllegung von Fukushima fungierte.
- Ernst-Arndt Reinecke vom FZJ ist Experte auf dem Gebiet der katalytischen Rekombinatoren, beteiligt an der Rekombinatorentwicklung mit Industriepartnern, der kommerziellen Rekombinatorqualifizierung und wissenschaftlich motivierten internationalen Projekten.

Die Relevanz der wissenschaftlichen Forschung wurde durch ein Industrial Advisory Board (IAB) gewährleistet, das sich aus Experten aus hochrangigen Industrien und Institutionen zusammensetzte:

- Kawasaki Heavy Industries (Japan) plant den Bau eines großen Flüssigwasserstofftransporters, um in Zukunft Flüssigwasserstoff aus Australien zu importieren, und baut derzeit einen kleinen (Pilot-)Flüssigwasserstofftransporter zur Validierung der CO_2-freien Wasserstoff-Energieversorgungskette zwischen Japan und Australien.
- Daihatsu Motor Co. Ltd. (Japan) beschäftigt sich als japanisches Unternehmen, das nachhaltige Automobile anbietet, mit Wasserstoff als Kraftstoff und verfolgt eine Technologie zur Speicherung von Wasserstoff mit hoher Dichte, die insbesondere für Kleinwagen geeignet ist. Daihatsu verfügt auch über ein hohes Maß an Wissen über Katalysatoren für die Wasserstoffrekombination unter Verwendung von Autoabgaskatalysatoren.

- Air Liquide (Frankreich) ist ein weltweit führender Anbieter von Gasen, Technologien und Dienstleistungen für die Industrie und das Gesundheitswesen. Seit mehr als 40 Jahren hat Air Liquide ein einzigartiges Know-how in der Beherrschung der gesamten Kette von flüssigem und gasförmigem Wasserstoff (Produktion, Lagerung und Vertrieb) entwickelt.
- Chemical Consulting Dornseiffer (Deutschland) ist ein Experte für die Herstellung von Prototypen katalytischer Systeme, insbesondere für die Abgasreinigung von Kraftfahrzeugen, sowie für die Entwicklung und den Bau von Prüfständen in diesem Bereich. CCD entwickelt und fertigt Katalysatoren für die nukleare Sicherheitsforschung an katalytischen Rekombinatoren.
- Die Japan Atomic Energy Agency ist ein öffentliches Forschungsinstitut für Atomenergie und damit verbundene Anwendungen, einschließlich der Wasserstoffsicherheit von Kraftwerken. Wasserstoffrekombinationskatalysatoren werden in Kernkraftwerken eingesetzt, und die Japan Atomic Energy Agency arbeitet an der weiteren Verbesserung des Katalysators, um einen ordnungsgemäßen Umgang mit Wasserstoff zu gewährleisten.
- EnerSys Hawker (Deutschland) ist kommerzieller Hersteller von katalytischen Rekombinatoren zum Einsatz in Batterieräumen.
- Die Cataler Corporation (Japan) produziert Katalysatoren zur Abgasreinigung für Autos und Elektrodenkatalysatoren für Brennstoffzellenautos.

Das Forschungszentrum Jülich befasst sich seit mehr als 25 Jahren mit der katalytischen Wasserstoffrekombination. Die vom Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK) betriebenen Versuchsanlagen bieten derzeit national wie international einzigartige Möglichkeiten zur experimentellen Detailuntersuchung[3,4,5,6,7]. Wesentliche Grundlage bildet dabei zum einen die REKO-3-Datenbank, in der experimentell ermittelte Daten zu Wasserstoffumsatz und Katalysatortemperaturen unter verschiedenen Randbedingungen vorhanden sind[8], zum anderen das Programm REKO-DIREKT, das das Betriebsverhalten eines Rekombinators

---

[3] Simon, B., Reinecke, E.-A., Klauck, M., Heidelberg, D., Allelein, H.-J.: Investigation of PAR behavior in the REKO-4 test facility, Proc. 20th Int. Conf. Nuclear Engineering ICONE-20, 30. Juli - 3. August 2012, Anaheim, CA, USA

[4] B. Simon, E.-A. Reinecke, U. Schwarz, K. Trollmann, T. Zgavc, H.-J. Allelein: Advancements in PAR modelling: Major results of a national project performed at RWTH Aachen and JÜLICH, Proc. European Review Meeting on Severe Accident Research (ERMSAR-2012), Cologne, Germany, 21-23 March 2012

[5] Klauck M., Reinecke E.-A., Kelm S., Meynet N., Bentaïb A., Allelein H.-J.: Passive auto-catalytic recombiners operation in the presence of hydrogen and carbon monoxide: experimental study and model development, Nuclear Engineering and Design 266 (2014) 137–147

[6] P.-M. Steffen, E.-A. Reinecke, S. Kelm, A. Bentaib, N. Chaumeix, H.-J. Allelein, Prevention of hydrogen accumulation inside the vacuum vessel pressure suppression system of the ITER facility by means of passive auto-catalytic recombiners, International Journal of Hydrogen Energy 44 (2019) 8971-8980

[7] P.-M. Steffen, E.-A. Reinecke, N. Meynet, A. Bentaib, N. Chaumeix, H.-J. Allelein, Operational behavior of a passive auto-catalytic recombiner under low pressure conditions, Fusion Engineering and Design 124 (2017) 1281-1286

[8] Drinovac, P.: Experimentelle Untersuchungen zu katalytischen Wasserstoffrekombinatoren für Leichtwasserreaktoren, Dissertation RWTH-Aachen, Dezember 2006

numerisch abbildet[9,10,11]. Neben der aktiven Teilnahme an internationalen Vorhaben (OECD/NEA-THAI, OECD/NEA-THEMIS, AMHYCO) wurde beispielsweise ein Projekt mit dem deutschen Kernkraftwerk Emsland (KKE) zum Einfluss der Betriebsbedingungen im Sicherheitsbehälter auf die Wirksamkeit katalytischer Rekombinatoren erfolgreich durchgeführt[12]. FZJ arbeitet auf dem Gebiet der Wasserstoffrekombination bereits seit Jahren mit der französischen Institution IRSN zusammen[13,14].

Der Jülicher Projektleiter Ernst-Arndt Reinecke war an zahlreichen nationalen und internationalen Projekten beteiligt, wie H2REKO (Deutschland), MITHYGENE (Frankreich), THINCAT (EU), SARNET ("Severe Accident Research Network") und den OECD/NEA THAI Projekten. Im europäischen Netzwerk HySafe ("Safety of Hydrogen as an Energy Carrier") leitete er das Arbeitspaket "Integration of Experimental Facilities" und organisierte internationale Workshops zu Messtechniken in der Wasserstoff-Sicherheitsforschung. Er hat an dem kürzlich erschienenen OECD/NEA "Status Report on Hydrogen Management and Related Computer Codes" mitgewirkt. Er leitete das Arbeitspaket "Mitigation" zum Betriebsverhalten von katalytischen Rekombinatoren in der Spätphase eines schweren Unfalls im Rahmen des internationalen Netzwerks SAMHYCO-NET und war verantwortlich für Rekombinator-Experimente, die im europäischen Projekt AMHYCO (2020-2025) durchgeführt wurden. Seit 2018 ist er Mitglied des European Hydrogen Safety Panels (EHSP) der Europäischen Clean Hydrogen Partnership.

---

[9] Böhm, J.: Modellierung der Prozesse in katalytischen Rekombinatoren, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik/Energy Technology, Band/Volume 61, ISBN 978-3-89336-473-2, 2007

[10] M. Klauck, E.-A. Reinecke, H.-J. Allelein, Effect of PAR deactivation by carbon monoxide in the late phase of a severe accident, Annals of Nuclear Energy 151 (2021) 107887

[11] J. Baggemann, W. Jahn, S. Kelm, E.-A. Reinecke, H.-J. Allelein, Numerical study on the influence of different boundary conditions on the efficiency of hydrogen recombiners inside a car garage, International Journal on Hydrogen Energy 42 (2017) 7608-7616

[12] Kelm, S., Schoppe, L., Dornseiffer, J., Hofmann, D., Reinecke, E.-A., Leistner, F., Jühe, S.: Ensuring the longterm functionality of passive auto-catalytic recombiners under operational containment atmosphere conditions - an interdisciplinary investigation, Nuclear Engineering and Design 239 (2009) 274-280

[13] E.-A. Reinecke, A. Bentaib, S. Kelm, W. Jahn, N. Meynet, C. Caroli: Open issues in the applicability of recombiner experiments and modeling to reactor simulations, Progress in Nuclear Energy 52 (2010) 136–147

[14] Payot, F.; Reinecke, E.-A.; Morfin, F.; Sabroux, J.-C.; Meynet, N.; Bentaib, A.; March, P.; Zeyen, R.: Understanding of the operation behaviour of a Passive Autocatalytic Recombiner (PAR) for hydrogen mitigation in realistic containment conditions during a severe Light Water nuclear Reactor (LWR) accident, Nuclear Engineering and Design 248 (2012) 178-196

III. Arbeitsprogramm

Übergeordnetes Ziel des Projekts war es, einen Beitrag zur Sicherheitsbewertung der großtechnischen Speicherung und des Transports von LH2 zu leisten. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, die Wasserstoffverteilung in komplexen Geometrien für potenzielle Wasserstofflecks zu simulieren. Die entsprechenden Codes müssen an die spezifischen Randbedingungen angepasst und neue Modelle im Hinblick auf den Rekombinatorbetrieb und Verbrennungskriterien bei niedrigen Temperaturen implementiert werden.

Die Projektaktivitäten waren in fünf Arbeitspakete (APs) aufgeteilt, s. Abb. 1. Arbeitspaket 1 hat die spezifischen Randbedingungen für die LH2-Lagerung und Transportanwendungen – z.B. maritime LH2-Transporter – durch Szenarioanalysen für die experimentellen Arbeitspakete 2 und 3 bereitgestellt. Die experimentellen und numerischen Untersuchungen zu Verbrennungsgrundlagen (AP 2) sowie die Qualifizierung von Katalysatoren und katalytischen Rekombinatoren (AP 3) haben diese Bedingungen berücksichtigt. Die Ergebnisse in Form von grundlegenden Verbrennungsdaten und numerischen Korrelationen, die die Leistung von katalytischen Rekombinatoren beschreiben, gingen in die aktualisierte Sicherheitsbewertungsmethodik für die Speicherung und Anwendung von LH2 (AP 4) ein.

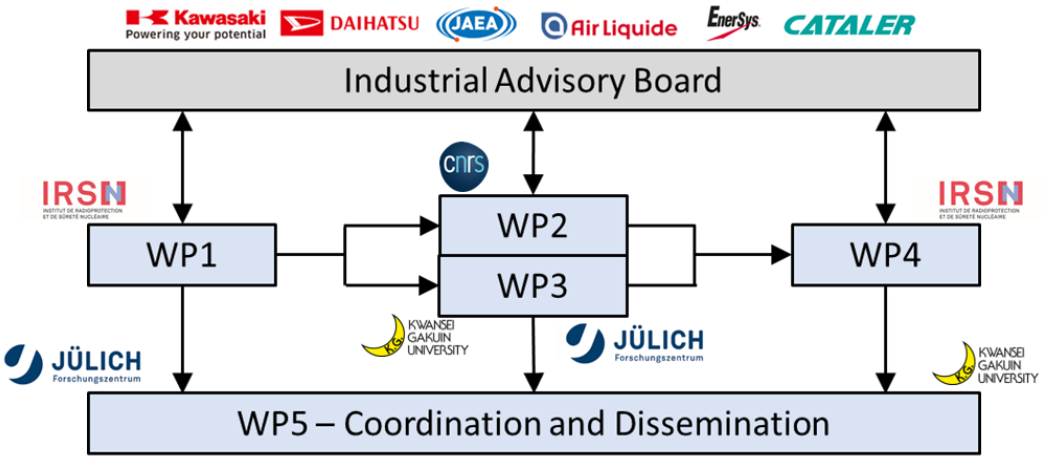

Abbildung 1: Arbeitspakete des STACY-Projekts

Der Industriebeirat wurde in den Fortschritt dieser Arbeitspakete einbezogen, um relevante Anwendungsdaten und Geometrieinformationen zu liefern, Katalysatoreigenschaften und Rekombinatordesign zu diskutieren und Wasserstoffsicherheitsvorschriften und -normen beizusteuern.

In Arbeitspaket 5 wurde das Projekt koordiniert und die weite Verbreitung der in den verschiedenen Arbeitsgruppen erzielten Ergebnisse sowie der Gesamtergebnisse des Projekts organisiert.

AP 1 - Kritische Überprüfung und Identifizierung von Szenarien (PI: Ahmed Bentaib/IRSN)

AP 1 zielte darauf ab, den Status der bestehenden Methoden und Praktiken zur Bewertung der Sicherheit von LH2-Lagerung und -Transport zu ermitteln. WP 1 beinhaltete zwei Tasks:

- Task 1.1: Kritische Überprüfung der bestehenden Methoden und Praktiken
- Task 1.2: Identifizierung und Analyse relevanter Wasserstofffreisetzungsszenarien

AP 2 - Grundlagen der Verbrennung (PI: Nabiha Chaumeix/CNRS)

AP2 zielte auf die Bestimmung grundlegender Verbrennungsparameter zur Bewertung von Wasserstoffexplosionen bei niedrigen Temperaturen ab. Die grundlegenden Ergebnisse wurden in den numerischen Analysen in WP 4 verwendet.

- Task 2.1: Ermittlung der Entflammbarkeitsgrenzen
- Task 2.2: Ermittlung der laminaren Flammengeschwindigkeit

AP 3 - Katalytische Rekombination (PI: Hirohisa Tanaka/KGU, Ernst-Arndt Reinecke/FZJ)

AP 3 zielt darauf ab, einen Katalysator für den Betrieb unter Niedrigtemperaturbedingungen zu entwickeln und das Betriebsverhalten eines entsprechenden katalytischen Rekombinators zu untersuchen. Entsprechende Randbedingungen werden aus den in AP 1 untersuchten Szenarien gewonnen.

Die Forschung am KGU konzentriert sich auf die katalytische Aktivität bei extrem niedrigen Temperaturen. Einzelne Katalysatorelemente wurden im Strömungskanal REKO-1 am FZJ experimentell charakterisiert, während der vollständige Betrieb des Rekombinators im REKO-4-Druckbehälter am FZJ untersucht wurde. Ein numerisches Modell zur Beschreibung des Betriebsverhaltens wurde entwickelt und AP 4 für die Verwendung in Szenario-simulationen zur Verfügung gestellt. AP 3 umfasste drei Tasks:

- Task 3.1: Auswahl und Vorbereitung des Katalysators für die Anwendung (KGU)
- Task 3.2: Experimentelle Bestimmung der Katalysatoreigenschaften (KGU) und der Rekombinatorleistung (FZJ)
- Task 3.3: Entwicklung eines numerischen Modells zur Beschreibung des Rekombinatorbetriebs (FZJ)

AP 4 - Anwendung: Bewertung der Sicherheitsmethodik (PI: Ahmed Bentaib/IRSN)

AP 4 zielte auf die Verbesserung der LH2-Risikobewertungsmethodik mit dem Ziel, die Effizienz des Einsatzes von katalytischen Rekombinatoren zu ermitteln. Zu diesem Zweck wird eine Methodik verwendet, die auf der Verwendung empirischer Korrelationen und CFD-Tools basiert, die bereits zur Bewertung des Wasserstoffrisikos in Kernkraftwerken entwickelt wurden. Die Ergebnisse von AP 2 (Verbrennungskriterien) und AP 3 (Rekombinator-verhalten) füllten bestehende Wissenslücken. AP 4 umfasste zwei Tasks:

- Task 4.1: Umsetzung der Ergebnisse aus den Arbeitspaketen 2 und 3
- Task 4.2: Bewertung der Effizienz von Sicherheitsmaßnahmen unter Berücksichti-gung der in AP 1 definierten Szenarien

AP 5 - Koordination und Veröffentlichung (PI: Ernst-Arndt Reinecke)

Arbeitspaket 5 zielt darauf ab, das Projekt zu koordinieren und eine weite Verbreitung der Projektergebnisse zu ermöglichen, indem es die folgenden Aktivitäten umfasst:

- Task 5.1: Projektkoordination
    - Fortschrittsüberwachung durch regelmäßige Online-Meetings
    - Organisation jährlicher persönlicher Projekttreffen in Japan (1. Jahr), Frankreich (2. Jahr) und Deutschland (3. Jahr)
    - Organisation von Young Generation Seminars, an denen sowohl die am Projekt teilnehmenden Studenten als auch Studenten der jeweiligen Gasteinrichtung teilnehmen
- Task 5.2: Weitergabe der Ergebnisse
    - Veröffentlichung der Forschungsergebnisse in Open-Access-Zeitschriften und auf Konferenzen, wie z. B. der International Conference on Hydrogen Safety (2023)
    - Präsentation des Projekts und der entsprechenden Ergebnisse auf den alle zwei Jahre stattfindenden Research Priorities Workshops der International Association HySafe (2022, 2024)
    - Förderung des Austauschs von wasserstoffsicherheitsrelevanten Informationen zwischen dem European Hydrogen Safety Panel (EHSP) und verwandten japanischen Institutionen, z.B. dem High Pressure Gas Safety Institute of Japan.

IV. Ergebnisse des Teilprojekts: Grundlegende Tests mit Katalysatorfolien bei niedrigen Temperaturen

Die durchgeführten Experimente konzentrieren sich auf das Betriebsverhalten typischer Rekombinator-Katalysatoren in einem Temperaturbereich von -50 °C bis 20 °C bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen von 0,5 Vol.% bis 4 Vol.%. Die vier grundlegenden Aspekte, die beantwortet werden sollen, sind:

- Wie hoch ist die Light-off-Konzentration abhängig von der Einlasstemperaturen?
- Bei welcher Temperatur und Wasserstoffkonzentration beginnt der Katalysator zu wirken?
- Bei welcher Temperatur und Wasserstoffkonzentration stoppt der Katalysator?

1. Anlagenbeschreibung

REKO-1 ist eine Versuchsanlage im Wasserstofflabor auf dem Campus des Forschungszentrums Jülich in Deutschland. Sie wurde entwickelt, um die Reaktionskinetik der katalytischen Wasserstoffrekombination und das Betriebsverhalten des Katalysators unter definierten Randbedingungen zu untersuchen. Die Anlage ermöglicht die Untersuchung der Rekombination aus den Katalysatorplatten unter genau definierten, stationären Zwangsströmungsbedingungen.

REKO-1 ist ein vertikaler modularer Strömungsrohrreaktor (Abbildung 2). Er besteht aus verschiedenen Elementen, die für jedes durchgeführte Experiment modular angeordnet werden können. Der Strömungskanal ist eine Baugruppe aus mehreren zylindrischen Edelstahlrohrmodulen mit einer Wandstärke von 2 mm. Der Kanal hat eine Gesamthöhe von ca. 100 cm und einen Innendurchmesser von 70 mm.

Abbildung 3 zeigt das Fließschema des Aufbaus, der aus dem instrumentierten Strömungsrohr (A) besteht, das in eine Gasversorgungsinfrastruktur (B) eingebettet ist. Die Gase werden am Boden eingeleitet und strömen vertikal zum Auslass, wobei sie den Strömungsreaktor durchlaufen, bevor sie in eine Entlüftungsleitung oben gelangen. Vor dem Eintritt in die Entlüftungsleitung wird eine Gassonde kontinuierlich vom Gasanalysesystem (C) beprobt, um die Zusammensetzung des Auslassgases zu bestimmen. Für diese Experimente sind ein Wärmetauscher und ein Kryostat (D) erforderlich. Die REKO-1-Anlage arbeitet bei Umgebungsdruck.

Die Gase, die in REKO-1 eingespeist werden können, sind Wasserstoff, Luft und Stickstoff. Die Injektion jedes Gases erfolgt über Massendurchflussregler (MFC). Je nach Versuchsanordnung wird einer von drei verschiedenen MFCs für Luft mit maximalen Durchflussraten von 10 bis 6 n-m³/h verwendet. Stickstoff wird mit einer maximalen Durchflussrate von 25 n-m³/h injiziert. Für die in diesem Projekt durchgeführten Experimente wird ein MFC mit 0,5 n-m³/h verwendet. Die Unsicherheit für jeden MFC beträgt laut Herstellerangabe +/- 1 % des Messbereichs.

Abbildung 2: REKO-1-Aufbau

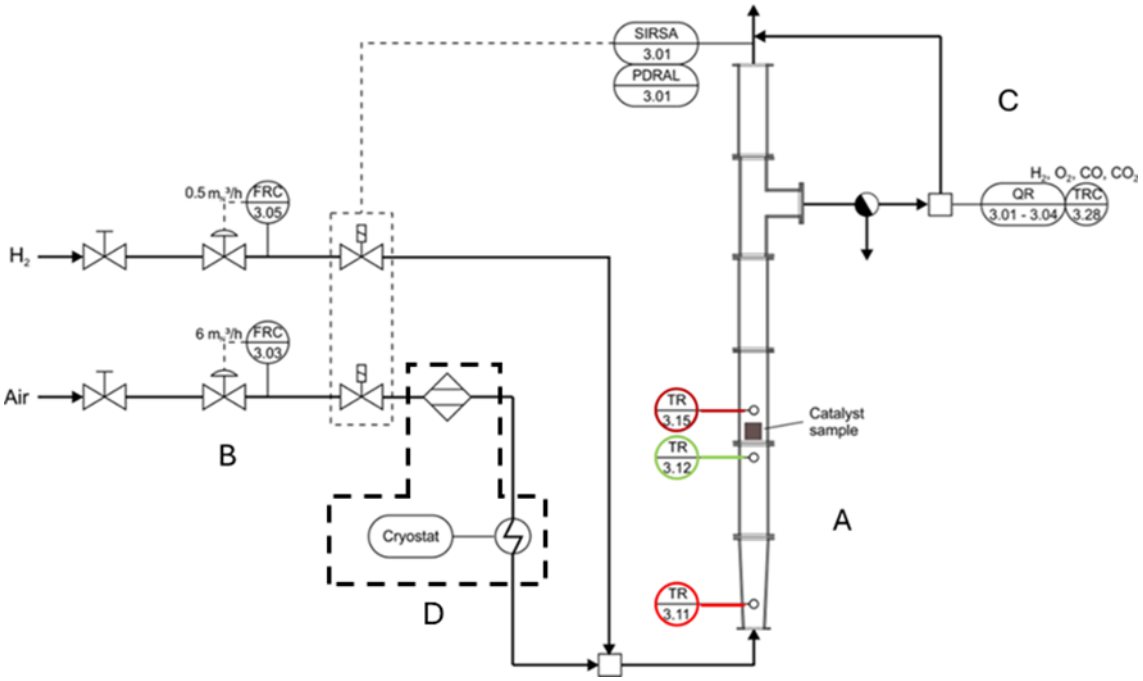

Abbildung 3: Fließschema von REKO-1

Die Gassonde entnimmt kontinuierlich einen Teil des Produktgases mit konstanter Durchflussrate über einen flexiblen Schlauch. Um Kondensation zu vermeiden, wird der Schlauch beheizt. Vor dem Eintritt in die Gasanalysatoren wird das Gas auf 5 °C abgekühlt, um kondensierende Gase (Wasserdampf) zu entfernen. Die hinter dem Kondensator verbleibende Wasserdampfmenge beträgt ≤ 0,86 Vol.%. Das Gas durchläuft dann eine Reihe von Gasanalysatoren, die die Konzentration von Wasserstoff (QIR 3.01), Sauerstoff (QIR 3.02), Kohlenmonoxid (QIR 3.03) und Kohlendioxid (QIR 3.04) bestimmen. Für die vorliegende Untersuchung werden nur Wasserstoff- und Sauerstoffmessungen verwendet.

Der Wasserstoffanalysator verwendet einen Wärmeleitfähigkeitssensor. Die Messunsicherheit beträgt laut Herstellerangaben ≤ 1 % des Messbereichs. Es ist zu beachten, dass jede Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Gases vom Analysator als Änderung der Wasserstoffkonzentration interpretiert wird. Da der Sensor mit Stickstoff als Hintergrundgas kalibriert ist (Nullgas: Stickstoff, Spangas: 10,05 +/- 0,2 Vol.-% Wasserstoff in Stickstoff), beeinflusst die Verwendung von Luft mit etwa 21 Vol.-% Sauerstoff das Messsignal. Aus diesem Grund ist eine analytische Nachbearbeitung der Messdaten erforderlich, um die Kreuzempfindlichkeiten zu eliminieren.

Der Sauerstoffanalysator basiert auf einem paramagnetischen Sensor. Der Einfluss von Wasserstoff auf die Messung ist vernachlässigbar (100 Vol.-% H_2: +0,24 Vol.-% O_2). Der Sauerstoffsensor wird mit Stickstoff (Nullgas) und synthetischer Luft (21,0 Vol.-% O_2 in N_2) kalibriert.

Wie oben erwähnt, wird Wasserdampf entfernt, bevor das Gas in den Analyseabschnitt gelangt. Folglich ist die gemessene Gaszusammensetzung nicht identisch mit der Gaszusammensetzung hinter dem Katalysator. Um die Gaszusammensetzung hinter dem Katalysator zu bestimmen, muss eine Bilanz der molaren Strömungen unter Berücksichtigung der Wasserstoffrekombinationsrate erstellt werden.

Modifikationen für Niedrigtemperaturversuche

Für die Experimente liegt der gewünschte Temperaturbereich des eintretenden Gases zwischen 20 °C und -50 °C bei einer maximalen Durchflussrate von 6 n-m³/h. Um den Einfluss der Erwärmung des Gases zu reduzieren, sind alle Abschnitte der Luftzufuhrleitung hinter dem Kühler, dem Wärmetauscher und alle Teile und Komponenten von REKO-1 mit einer Isolierung versehen.

Die externe Temperaturregelung erfolgt über einen Huber Unistat P825, dargestellt in Abbildung 4 (links). Er hat einen Arbeitstemperaturbereich von -85 °C bis 250 °C mit einer Heizleistung von 3 kW. Als Kältemittel kommt SilOil M90.055/170.02 zum Einsatz. Die Pumpe hat einen breiten Druckbereich von 0,8 bis 3 bar und ist luftgekühlt. Das Gerät ist sowohl für extern offene als auch für geschlossene Anwendungen ausgelegt. Die Anlage ist als extern geschlossene Anwendung konzipiert, da sie an einen Wärmetauscher angeschlossen ist. Im Gegenstromwärmetauscher, der zur Verbindung und Kühlung des Luftstroms installiert ist, strömt der Luftstrom im Gegenstrom zu einer Wärmeträgerflüssigkeit, die von einer externen Temperaturregeleinheit gesteuert wird. Der

Arbeitsbereich der Wärmeträgerflüssigkeit für extern geschlossene Anwendungen liegt zwischen -90 °C und 170 °C. Sie hat eine niedrige Viskosität, einen Flammpunkt von etwa 90 °C und ist nicht als gefährlicher Stoff eingestuft. Der Kaltluftstrom tritt am Boden des vertikalen Rohrs ein, wo er mit dem Wasserstoffstrom vermischt wird.

Abbildung 4: Huber Unistat P825 (links), Altas Copco CD2.5+ Lufttrockner (rechts)

Um die Gastemperatur am Einlass zu messen, werden zwei Thermoelemente vom Typ K verwendet, TR3.11 und TR3.12. TR3.11 befindet sich in der Nähe der Einspeisung der Gase in das vertikale Rohr. TR3.12 ist unmittelbar unterhalb der Katalysatorplatten positioniert. Die beiden Thermoelemente sind für den Bereich von -100 °C bis 100 °C mit einer Unsicherheit von +/- 2,5 °C programmiert. Oberhalb der Katalysatorplatten ist das Thermoelement TR3.15 angebracht, um die Gastemperatur hinter den Platten zu messen. Der Messbereich wurde auf -80 °C bis 400 °C mit einer temperaturabhängigen Unsicherheit zwischen +/- 2,5 – 5,0 °C programmiert. Nachdem das Gas TR3.15 passiert hat, wird eine Probe des Gasgemisches kontinuierlich durch eine beheizte Leitung zu einem externen Gasanalysator gepumpt, um die Zusammensetzung des Gemisches zu bestimmen. Der Gasanalysator misst die Wasserstoffkonzentration anhand der Wärmeleitfähigkeit und die Sauerstoffkonzentration mit einem paramagnetischen Sensor.

Aus der Druckluft muss jeglicher Wasserdampf entfernt werden, um eine Verstopfung der Rohrleitungen durch gefrorenes Wasser zu vermeiden. Hierzu ist ein Atlas Copco CD 2.5+ installiert, siehe Abbildung 4 (rechts). Es handelt sich um einen kaltadsorptiven Trockner, der in der Industrie zur Entfernung von Feuchtigkeit aus Druckluft eingesetzt wird. Er besteht aus zwei Türmen, einem Lufteinlass und -auslass, einem Magnetventil, Schalldämpfern, einem Ventilblock und einer Steuerung. Die beiden Türme enthalten ein Adsorptionsmaterial, das

als Trockenmittel bezeichnet wird. Es handelt sich um ein poröses Kornmaterial. Das Trockenmittel hat die Fähigkeit, große Mengen Wasserdampf zu adsorbieren. Der Trockner arbeitet in einem sich wiederholenden Zyklus, dessen Dauer werkseitig voreingestellt ist. Das Trockenmittel in einem Turm trocknet die Druckluft, während sich das Trockenmittel im zweiten Turm regeneriert. Die Regeneration wird durch Luftspülung aus dem Turm erreicht. Die Druckluft strömt durch einen Turm nach oben und wird dabei getrocknet. Zur Regeneration wird ein kleiner Teil der getrockneten Luft expandiert und strömt nach unten über das Trockenmittel, wodurch dieses getrocknet wird. Die vollständige Integration der einzelnen Geräte ist in Abbildung 5 dargestellt.

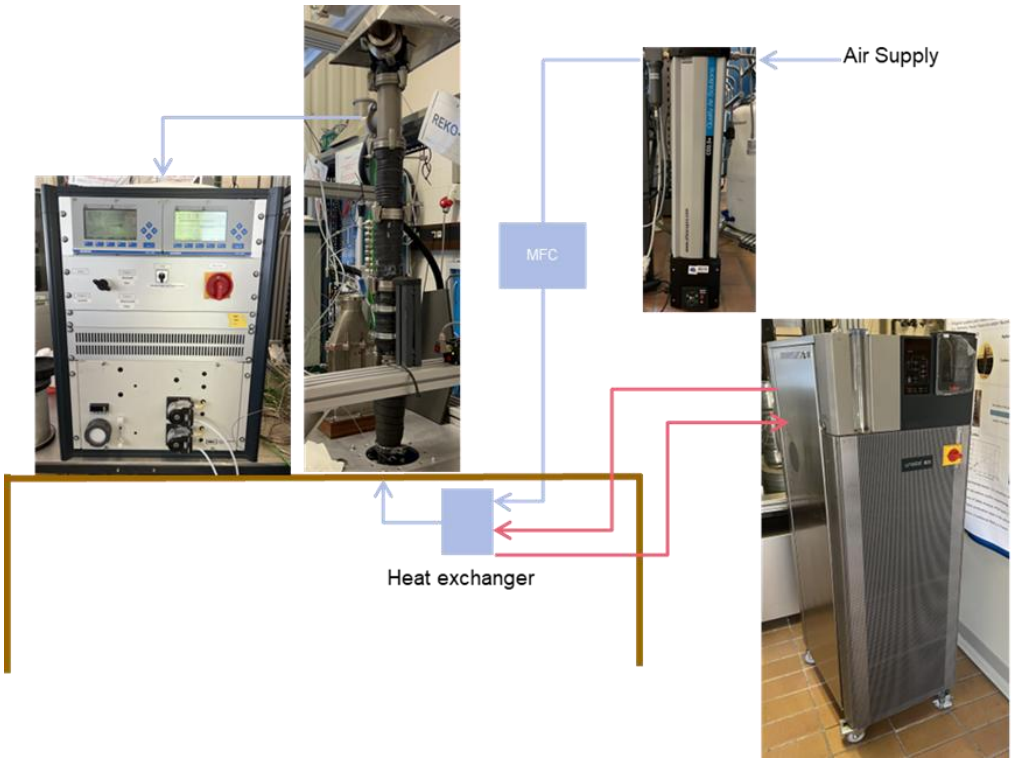

Abbildung 5: Integration aller Geräte für Niedrigtemperaturversuche

Der Betrieb der Versuchsanlage erfolgt über das Prozessautomatisierungssystem DeltaV von Emerson. Die Bedienerschnittstelle ermöglicht die Steuerung der MFCs sowie die Visualisierung der Echtzeitmessungen.

2. Katalysatoren

Die Tests wurden mit Katalysatorproben mit einer Größe von 5 x 5 cm² durchgeführt, wie in Abbildung 6 dargestellt. Die generischen Katalysatoren wurden von der Firma Chemical Consulting Dornseiffer in Aachen, Deutschland, hergestellt. Das Trägermaterial ist eine dünne Edelstahlplatte mit einer Dicke von 50 µm. Die keramische Beschichtung besteht aus 4 mg/cm² γ-Al2O3. Die Menge des katalytisch aktiven Materials, entweder Platin oder Palladium, beträgt 1 mg/cm².

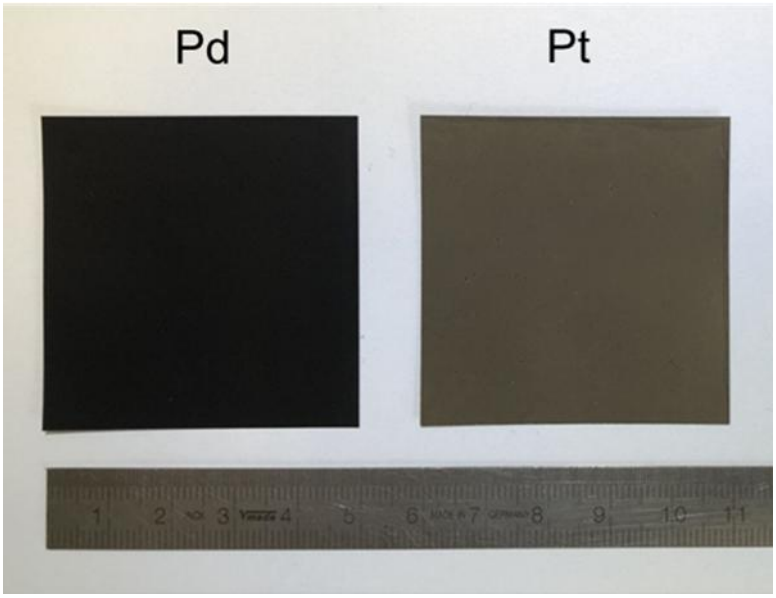

Abbildung 6: Generische Katalysatorproben

Der kommerzielle Katalysator hat eine Originalgröße von 16 x 7,6 cm². Der Katalysator wird von der Hawker GmbH hergestellt. Die äußere Aluminiummattenunterlage wurde entfernt. Nach dem Entfernen des Trägers wird die Matte in Probenstücke von 5 x 5 cm² geschnitten. Die Zusammensetzung der Matte und des katalytischen Materials sind geschützte Herstellerinformationen.

Die Katalysatoren werden mit einem Abstand von 5 mm zwischen den einzelnen Platten in das Gehäuse eingesetzt. Abbildung 7 zeigt Beispiele dafür, wie die Katalysatoren für jeden in den Versuchsprogrammen verwendeten Katalysatortyp in das Rekombinatorgehäuse eingesetzt werden.

Um das Wasserstoff-Luft-Gemisch durch das Rekombinatorgehäuse zu leiten, wird eine Edelstahlplatte mit einer Öffnung in der Größe des Rekombinators hergestellt und in den Experimenten verwendet, siehe Abbildung 8. Während REKO-1 unter normalen Bedingungen gut durchmischte Bedingungen aufweist, wird eine Überprüfung mit einer Simulation durchgeführt, die zeigt, dass die Bedingungen im Kanal nach etwa 8 Sekunden gut durchmischt sind.

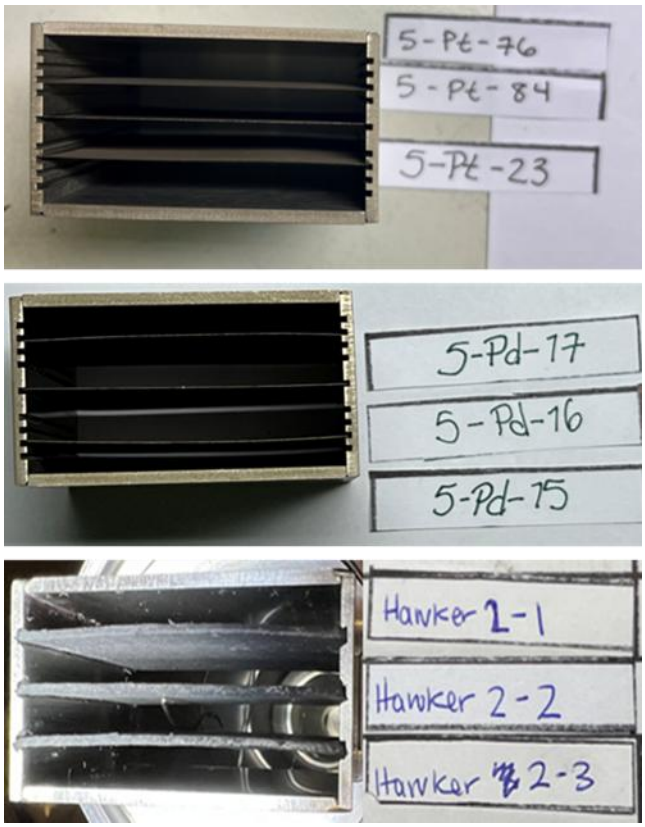

Abbildung 7: Generische Platin- (Pt) und Palladiumkatalysatoren (Pd), kommerzieller Katalysator

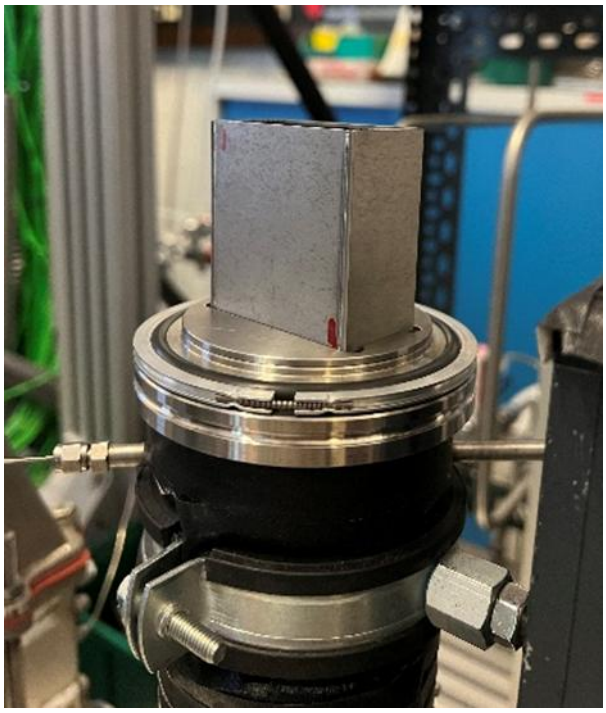

Abbildung 8: Katalysatorgehäuse in REKO-1

Nach der Integration der Luftkühleinheit wird ein erster Test durchgeführt, um die Genauigkeit des Gasanalysators für verschiedene Gemischtemperaturen zu bestätigen. Abbildung 9 zeigt eine Darstellung der gemessenen Wasserstoffkonzentrationen im Vergleich zu den aus den Daten des Massendurchflussreglers berechneten Werten. Für jede Temperatur und Wasserstoffkonzentration werden die Daten über einen Zeitraum von 1 Minute in Schritten von 2 Sekunden erfasst. Die eingestellten Wasserstoffkonzentrationen werden sowohl von den Massendurchflussreglern als auch vom Gasanalysator mit hoher Genauigkeit erreicht. Diese Messungen zeigen, dass die von den Herstellern angegebenen Unsicherheitswerte konservativ sind. Für die vorliegende Testreihe gehen wir davon aus, dass die Massendurchflussregler die gewünschten Wasserstoff/Luft-Gemische mit einer Genauigkeit von +/- 0,1 Vol.% erzeugen. Die gleiche Unsicherheit wird für den Gasanalysator angenommen.

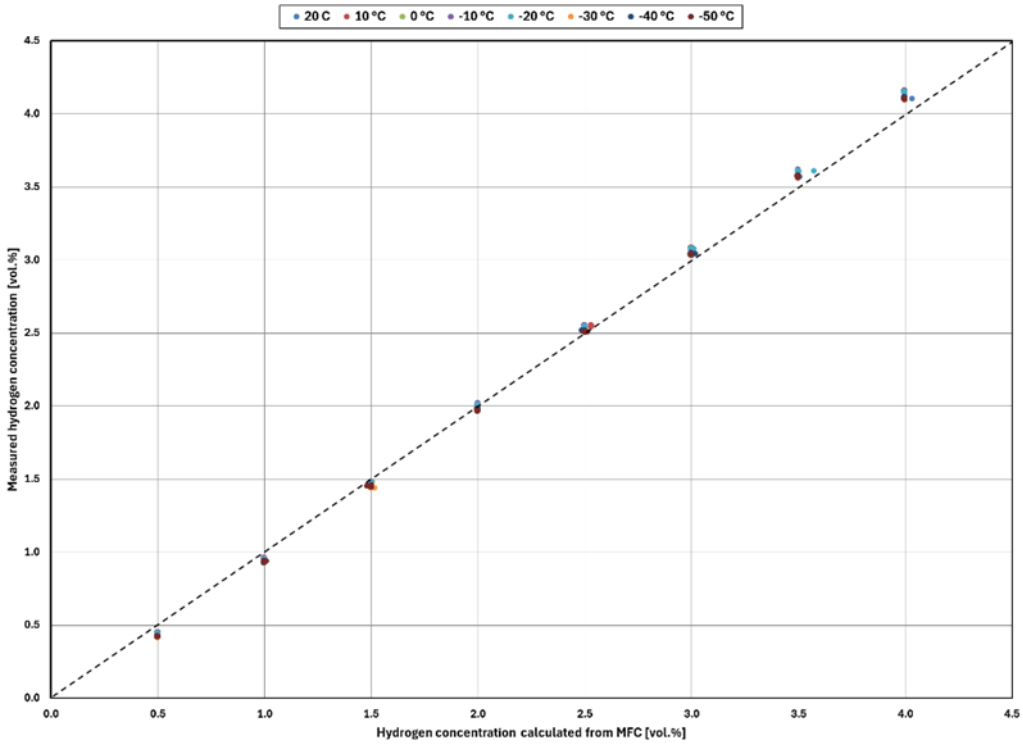

Abbildung 9: Vergleich der Messungen mit dem Gasanalysator und den aus den Messwerten der Massendurchflussregler berechneten Wasserstoffkonzentrationen.

Zu diesem Zweck zeigt Abbildung 10 die Verläufe der gemessenen Gastemperaturen und Gaskonzentrationen. Die Einlasskonzentrationen werden aus den Signalen der Massendurchflussregler berechnet. Die primäre y-Achse gibt die Gastemperatur in °C an, während die sekundäre y-Achse die Wasserstoffkonzentration in Vol.-% angibt.

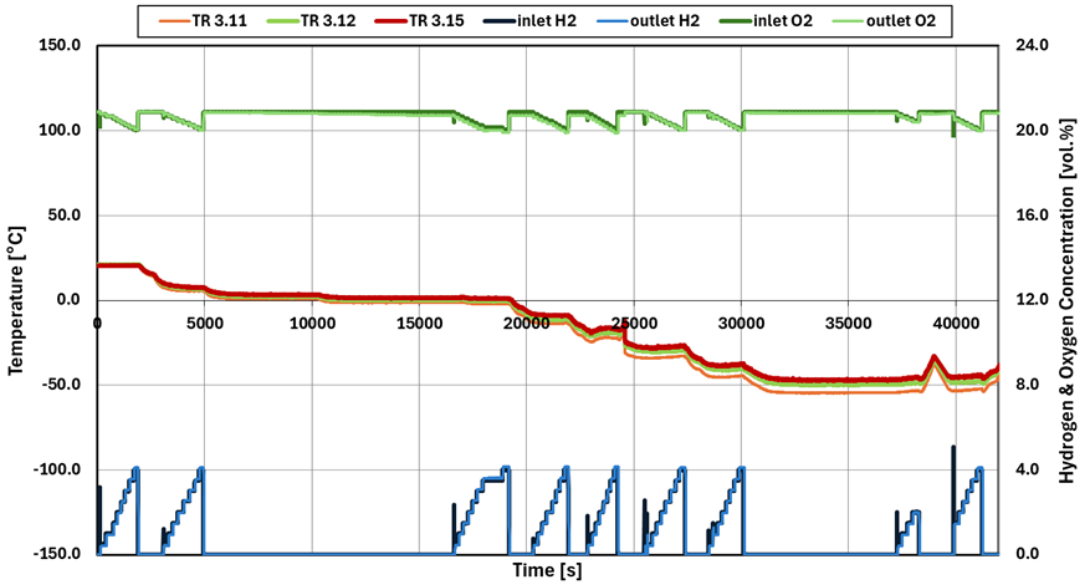

Abbildung 10: Messwerte der Gastemperaturen und der Wasserstoffkonzentration der Gasanalysatorprüfung.

3. Methoden

Im ersten Versuch wird die Light-off-Konzentration bei bestimmten Temperaturen bestimmt. Zu diesem Zweck werden die drei verschiedenen Katalysatoren verwendet und das Verfahren läuft wie folgt ab:

- Vorkühlte Luft einleiten, bis sowohl die Einlass- als auch die Auslasstemperatur den gewünschten Wert erreicht haben.
- Wasserstoff wird beginnend bei 0,5 Vol.% injiziert und alle 5 Minuten in Schritten von 0,5 Vol.% bis zu 4 Vol.% erhöht, bis der Light-off-Effekt eintritt.
- Sobald die maximale Betriebstemperatur für ~5 Minuten gehalten wird, wird die Wasserstoffzufuhr gestoppt.
- Wiederholen Sie den Vorgang von 0 °C bis -50 °C in Schritten von -10 °C.

In der zweiten Versuchsreihe wird die Temperatur, bei der die Reaktion beginnt, für bestimmte Wasserstoffkonzentrationen bestimmt. Zu diesem Zweck werden generische Palladium- und generische Platinkatalysatoren verwendet und das folgende Verfahren angewendet:

- Injektion von vorgekühlter Luft, bis sowohl die Einlass- als auch die Auslasstemperatur -50 °C betragen
- Injizieren eines konstanten Wasserstoff/Luft-Gemischs mit dem gewünschten Wasserstoffanteil
- Erhöhen der Einlasstemperatur des Gemisches schrittweise, bis die Reaktion beginnt

In der dritten Versuchsreihe wird die Temperatur, bei der die Reaktion stoppt, für bestimmte Wasserstoffkonzentrationen bestimmt. Zu diesem Zweck wurden generische Palladium- und generische Platinkatalysatoren nach folgendem Verfahren verwendet:

- Injektion eines konstanten Wasserstoff/Luft-Gemisches bei Umgebungstemperatur.
- Erreichen Sie die maximale Betriebstemperatur.
- Die Einlasstemperatur des Gemisches schrittweise auf -50 °C oder bis zum Reaktionsstillstand senken.

Die experimentelle Testmatrix ist in Tabelle 1 dargestellt. Jedes Experiment wird dreimal durchgeführt. Da weder Pd noch Pt bei -50 °C reagierten, wurde festgelegt, dass das Erreichen von -40 °C für alle nachfolgenden Experimente ausreichend ist, was durch die Experimente bestätigt wird.

Tabelle 1: Experimentelle Testmatrix für die drei verschiedenen Testprogramme

Testreihe	Katalysator	Temperatur, °C	H_2-Konzentration, Vol.-%	Anzahl Wieder-holungen	Gesamtzahl der Datenpunkte
Light-off Konzentration	Pt	0, -10, -20, -30 -40, -50	-	3	18
	Pd		-	3	18
	Kommerziell		-	2	10
Starttemperatur	Pt	-	0,5, 1,0, 1,5, 2,0,	3	24
	Pd	-	2,5, 3,0, 3,5, 4,0	3	24
Beendigungs-temperatur	Pt	-	0,5, 1,0, 1,5, 2,0,	3	24
	Pd	-	2,5, 3,0, 3,5, 4,0	3	24

Um sicherzustellen, dass das katalytische Verhalten nicht von einer bestimmten Katalysatorprobe abhängt, werden im gesamten Versuchsprogramm mehrere Proben verwendet. In Tabelle 2 sind die Katalysatorproben den jeweiligen Versuchen zugeordnet. Die verwendete Kennzeichnungskonvention lautet 5-AA-NN/NN/NN, wobei AA für das Edelmetall (Pt oder Pd) und NN für die individuelle Probennummer steht.

Tabelle 2: Zuordnung der Katalysatorprobenummer zu den entsprechenden Experimenten

Katalysator	Versuchsnummer
5-Pd-02/03/04	001, 002, 003, 004, 027
5-Pd-05/06/07	005, 006
5-Pt-04/11/80	007*, 008, 009
5-Pt-32/79/82	010, 011, 012, 013, 014
5-Pd-08/09/10	015, 016, 017, 018, 019, 020
5-Pt-59/74/81	024, 025, 026
5-Pt-71/77/78	028, 029, 030
5-Pt-56/69/72	031, 032, 033
5-Pd-12/13/14	034, 035
5-Pd-15/16/17	036, 037
Hawker 1-1/2/3	038
5-Pt-23/76/84	039
Hawker 2-1/2/3	040

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Testergebnisse werden in der folgenden Reihenfolge beschrieben: Light-off-Konzentration, Reaktionsstarttemperatur und Endtemperatur. Für jede Testreihe werden beispielhafte Datenverläufe gezeigt.

Generische Katalysatoren – Light-off

Abbildung 11 zeigt den Datenverlauf des Experiments 005 unter Verwendung von Palladiumkatalysatoren. Bei einer Eintrittstemperatur von −10 °C erfolgt der Light-off bei einer Wasserstoffkonzentration von 1,0 Vol.%. Der Light-off wird durch den steilen Anstieg der Austrittstemperatur (TR3.15) bestimmt. Außerdem sinkt die Austrittskonzentration unter die Eintrittskonzentration von Wasserstoff. Nach dem erläuterten Verfahren wird der Light-off bei jedem Temperaturstufensprung bis −50 °C bestimmt. Bei −40 °C und −50 °C tritt bei einer maximalen Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.-% kein Light-off auf. Dies wird durch das Ausbleiben eines Anstiegs der Auslasstemperatur (TR3.15) sowie durch das Ausbleiben einer Abnahme der Wasserstoffkonzentration am Auslass bestätigt.

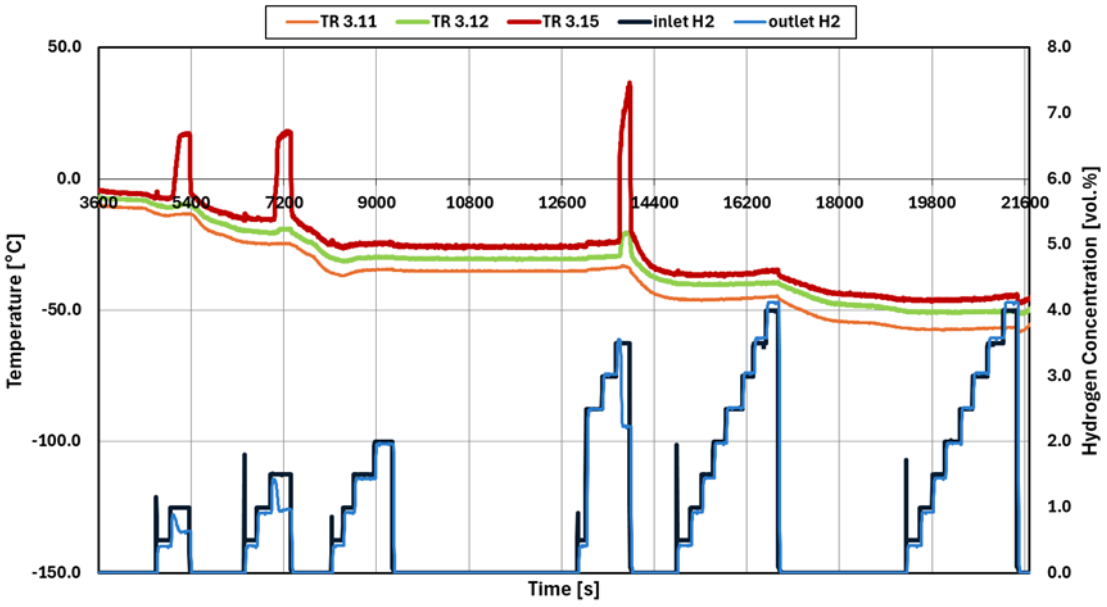

Abbildung 11: Temperatur- und Wasserstoffkonzentrationsdaten von Test 005 (Pd-Katalysator).

Ein entscheidender Unterschied bei der Verwendung von Platin- gegenüber Palladiumkatalysatoren ist die Notwendigkeit eines Initialisierungsschritts. Die Initialisierung wird durch Einspeisen von Wasserstoff bei Umgebungstemperatur bis zum Light-off des Katalysators abgeschlossen. Die Bedeutung wird durch den Vergleich der Ergebnisse aus den Tests 007 und 009 verdeutlicht. Die Ergebnisse von Test 007 sind in Abbildung 12 dargestellt. Hier wird das gleiche Versuchsverfahren wie bei Test 005 für Palladium

angewendet, beginnend bei 0 °C und schrittweiser Erhöhung der Wasserstoffkonzentration auf 4 Vol.-%. Im Gegensatz zu Abbildung 11 ist jedoch zu beobachten, dass keine Reaktion stattfindet. Zu keinem Zeitpunkt des Experiments ist ein Temperaturanstieg am Auslass oder eine Abnahme der Wasserstoffkonzentration am Auslass zu beobachten.

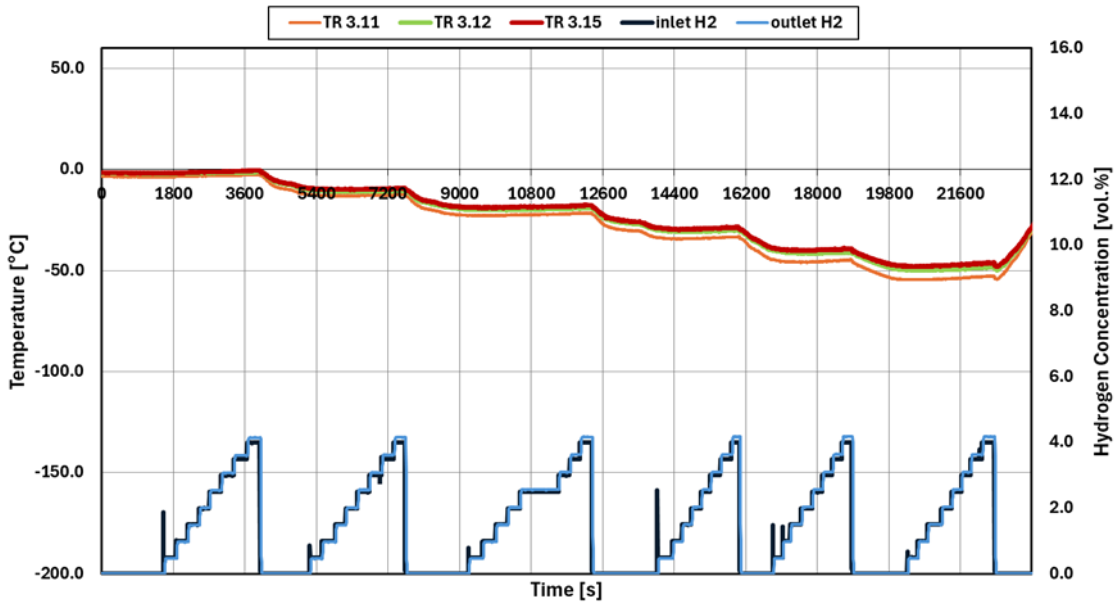

Abbildung 12: Temperatur- und Wasserstoffkonzentrationsdaten des nicht initialisierten Experiments 007 (Pt-Katalysator).

Aus den Ergebnissen des Experiments 009, wie in Abbildung 13 dargestellt, geht hervor, dass der Light-off erst nach einer längeren Wartezeit von 6045 s bei einer Einlasstemperatur von etwa 0 °C auftritt. Die Wasserstoffkonzentration am Einlass beträgt zu diesem Zeitpunkt 0,5 Vol. Der Light-off wird durch den steilen Anstieg der Auslasstemperatur (TR3.15) und den Rückgang der Wasserstoffkonzentration am Auslass bestätigt. Erst nach diesem Initialisierungsvorgang können die nachfolgenden Light-off-Konzentrationen bestimmt werden. Diese Konzentrationen wurden bei jedem Temperaturstufensprung bis −50 °C ermittelt. Bei −40 °C und −50 °C mit einer maximalen Wasserstoffkonzentration von 4 Vol.-% trat kein Light-off auf.

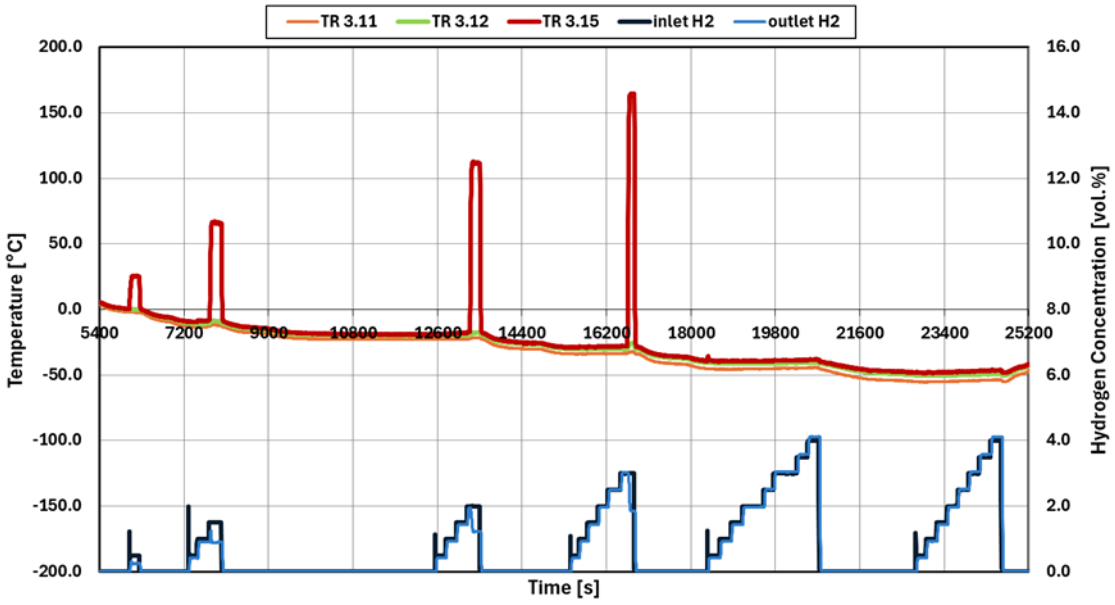

Abbildung 13: Temperatur- und Wasserstoffkonzentrationsdaten von Test 009 (Pt-Katalysator).

Der Light-off ist definiert als der Zeitpunkt, an dem die Rekombinationsrate 50 % der maximalen Rekombinationsrate erreicht. Bei den durchgeführten Tests hängt die Rekombinationsrate von der Temperatur ab. Daher sind die Light-off-Temperaturen für den generischen Platin-, den generischen Palladium- und den kommerziellen Katalysator in Tabelle 3 angegeben.

Für den Platinkatalysator zeigen die Ergebnisse in Abbildung 14 recht konsistent, dass mit sinkender Einlasstemperatur eine höhere Wasserstoffkonzentration erforderlich ist, damit der Light-off eintritt. Bei Temperaturen unter −30 °C wird kein Light-off beobachtet. Der Vergleich der Ergebnisse der Tests 008 und 009 bestätigt, dass die Initialisierung keinen Einfluss auf die Wiederholbarkeit der Tests hat. Die gleichen Ergebnisse werden bis zu −30 °C erzielt, wo die erste Abweichung zwischen den beiden Tests auftritt.

Ähnlich wie bei den Platinkatalysatoren zeigen die Ergebnisse für Palladium, dass bei sinkender Einlasstemperatur eine höhere Wasserstoffkonzentration erforderlich ist, damit der Light-off eintritt (Abbildung 15). Bei den Palladiumkatalysatoren trat der Light-off in allen drei Tests bei −30 °C ein, während es für Platin nur ein solches Ergebnis gibt. Die Ergebnisse für Palladium scheinen jedoch erheblich stochastischer zu sein. Bei Platin wurde bei Temperaturen deutlich unter −30 °C und Wasserstoffkonzentrationen von 0,0 Vol.% bis 4,0 Vol.% kein Light-off beobachtet.

Tabelle 3: Light-off-Temperatur für generische Palladium- und generische Platin-Experimente

Versuchsnummer	Einlasstemperatur TR 3.12, °C	Eintrittskonzentration von Wasserstoff, Vol.	Zündtemperatur TR 3,15, °C
003 Pd	-0,5	0,996	12,1
	-10,7	1,498	13,3
	-20,1	1,498	3,4
	-31,0	1,996	1,0
004 Pd	-0,6	1,496	22,3
	-10,9	1,998	20,1
	-19,8	1,997	13,2
	-30,1	1,996	5,0
005 Pd	-1,1	1,498	16,3
	-10,5	0,996	3,1
	-20,3	1,498	-2,1
	-29,3	3,496	-1,9
006 Pd	-1,4	0,996	18,0
	-11,5	1.997	40,5
	-20,3	2,997	53,9
008 Pt	9,9	0,510	21,2
	0,7	0,508	10,4
	-9,3	1,498	22,4
	-19,3	1,997	21,4
009 Pt	6,5	0,998	27,3
	0,1	0,500	13,2
	-9,6	1,497	34,3
	-19,0	1,995	41,7
	-28,6	2,996	70,0
010 Pt	13,4	3,996	46,3
	10,3	0,503	21,7
	-0,2	0,997	20,9
	-9,7	0,997	11,4
	-17,9	2,497	54,0
	-17,5	2,995	70,8

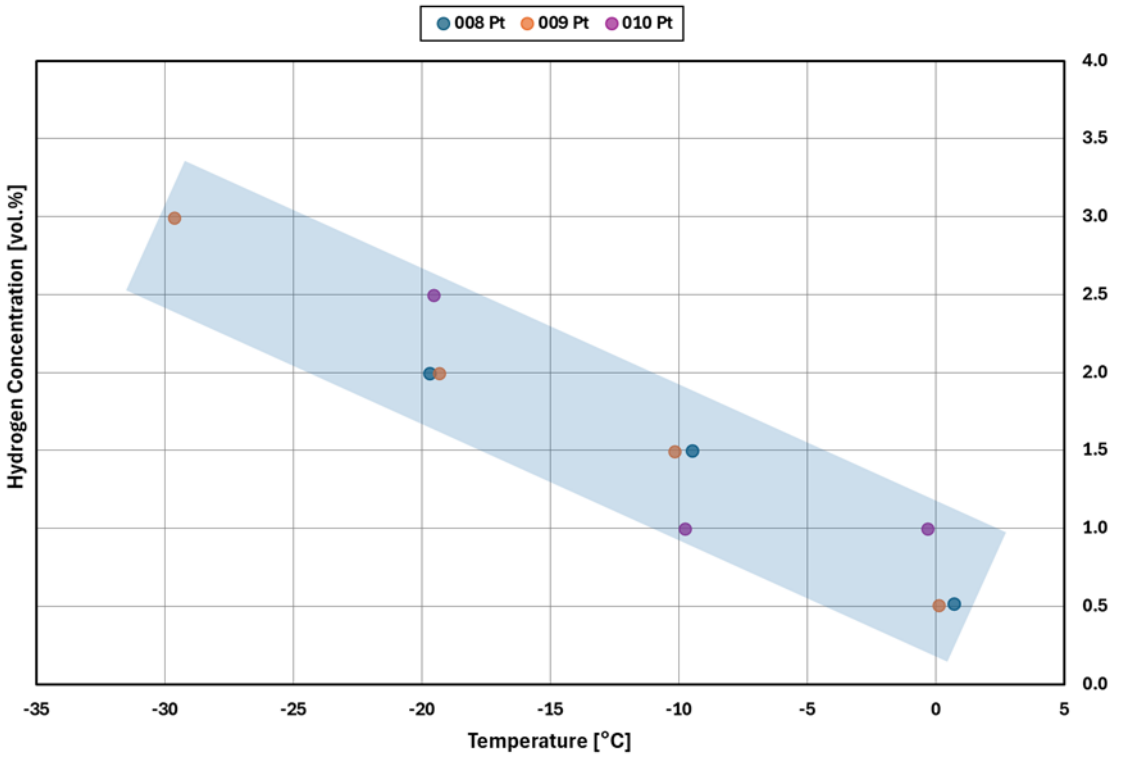

Abbildung 14: Light-off-Konzentration für verschiedene Einlassgastemperaturen für den generischen Platin-Katalysator.

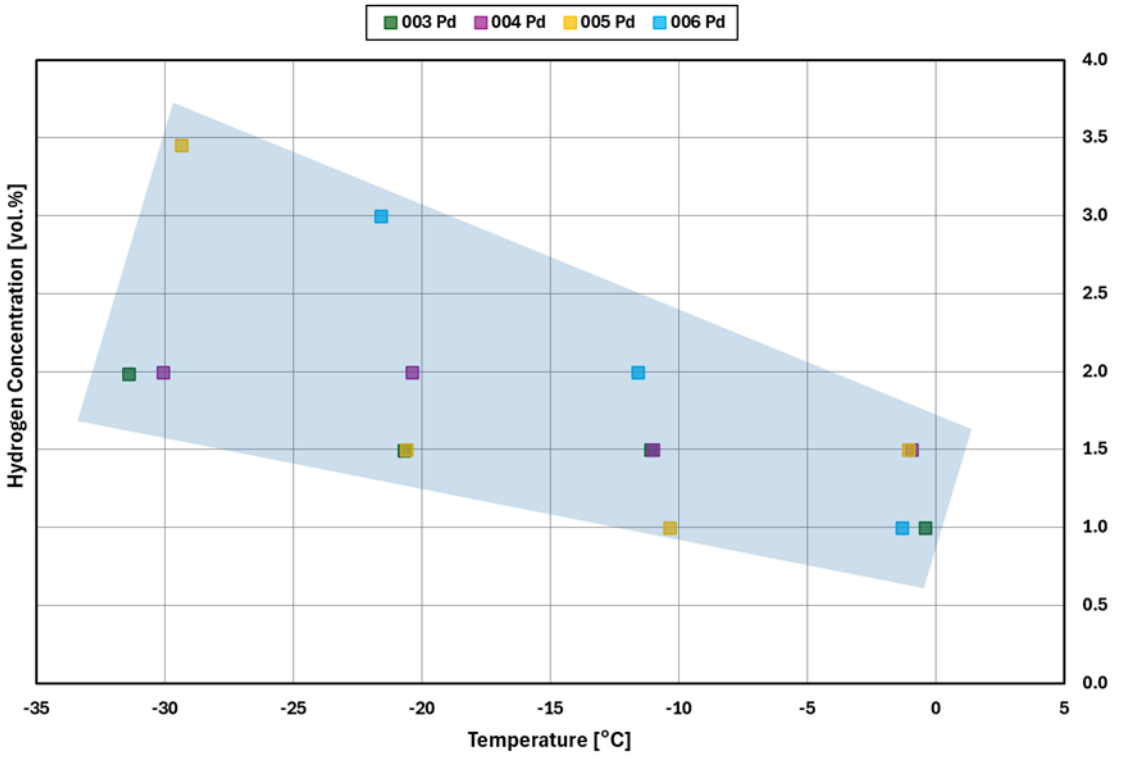

Abbildung 15: Light-off-Konzentration für verschiedene Einlassgastemperaturen für den generischen Palladiumkatalysator.

Generische Katalysatoren – Reaktionsstopp und -start

Diese Experimente werden kombiniert durchgeführt. Zunächst wird die katalytische Reaktion durch Abkühlen des Zufuhrgases beendet. Anschließend wird der Reaktionsstart durch Erhöhen der Temperatur des eingespeisten Gasstroms ermittelt. Für Experiment 035, siehe Abbildung 16, werden generische Palladiumkatalysatoren verwendet.

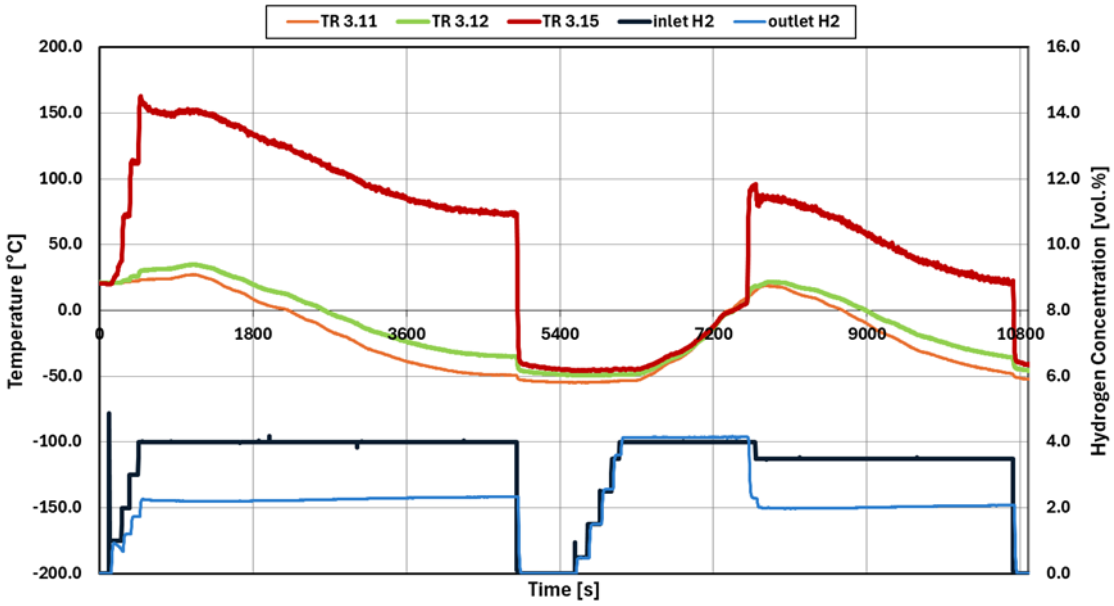

Abbildung 16: Temperatur- und Wasserstoffkonzentrationsdaten des nicht initialisierten Experiments 035 (Pd-Katalysator).

Die erste Wasserstoffinjektion beträgt 4 Vol.-% bei 20 °C (dunkelblaue Linie). Die Reaktion beginnt kurz nach der Injektion, was durch den Anstieg der Auslasstemperatur (TR3.15) und die hellblaue Linie des Gasanalysators bestätigt wird. Die Einlasstemperatur wird dann während der Reaktion auf −50 °C gesenkt. Da die bei der Reaktion entstehende Wärme bei 4 Vol.-% sehr hoch ist, führt die Wärmestrahlung zu einem Anstieg der Temperatur unterhalb des Katalysators, siehe Messwert von TR3.12 (grün). Nach Erreichen von −40 °C wird die Wasserstoffinjektion gestoppt und der Katalysator gekühlt. In diesem Test wurde die Reaktion durch die Senkung der Einlasstemperatur nicht gestoppt.

In der zweiten Testphase wird Wasserstoff schrittweise bis zu 4 Vol.-% eingespeist. Sobald bestätigt ist, dass bei −40 °C und 4 Vol.-% keine Reaktion stattfindet, wird die Einlasstemperatur erhöht, bis eine Reaktion eintritt. In diesem Test beginnt die Reaktion nach etwa 7602 s, was durch den steilen Anstieg der Auslasstemperatur (TR3.15) und den Rückgang der Wasserstoffkonzentration am Auslass bestätigt wird.

Abbildung 17 zeigt Experiment 016, bei dem die Reaktion auf Palladiumkatalysatoren während der Abkühlung stoppt. Während des Tests werden 1,0 Vol.-% Wasserstoff in den

Reaktionskanal injiziert. Die Reaktion beginnt kurz nach der Injektion. Dann wird die Einlasstemperatur gesenkt. Im Gegensatz zu Test 035 (Abbildung 16) können die Reaktion und die erzeugte Wärme bei sinkender Einlasstemperatur nicht aufrechterhalten werden. Bei 9950 s erreichen die Einlasstemperatur (TR3.12) und die Auslasstemperatur (TR3.15) denselben Wert von 0 °C. Außerdem sind bei 10.005 s die Wasserstoffkonzentrationen am Einlass und am Auslass mit 1,0 Vol.-% gleich.

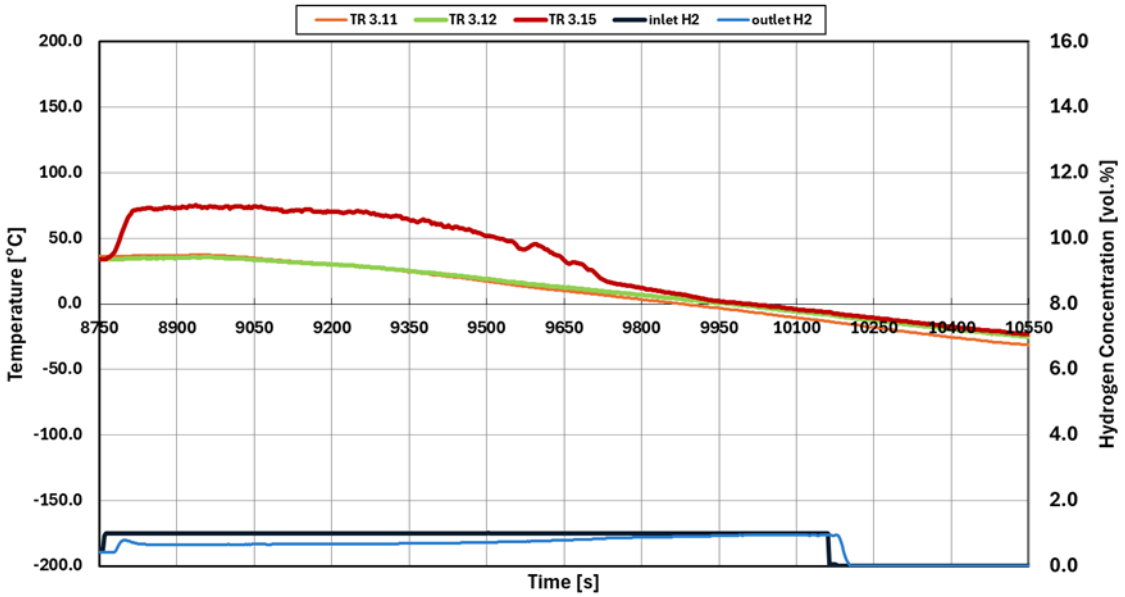

Abbildung 17: Beendigungstemperatur für eine Wasserstoffkonzentration von 1,0 Vol.-% im nicht initialisierten Experiment 016.

Abbildung 18 zeigt das Experiment 033, bei dem Platinkatalysatoren verwendet werden. Die zuvor beschriebene Initialisierung ist nicht dargestellt. Das Testprogramm beginnt mit der Absenkung der Temperatur des Gemisches aus 3,5 Vol.-% Wasserstoff in Luft auf −50 °C. Nachdem sichergestellt wurde, dass keine Reaktion stattfindet, wird die Temperatur des Einlassgases erhöht, bis eine Reaktion eintritt. Die Reaktion beginnt bei 22.113 s, was an dem Anstieg der Auslasstemperatur und dem Rückgang der Wasserstoffkonzentration am Auslass erkennbar ist.

Nach Erreichen einer Einlasstemperatur von etwa −40 °C wird die Wasserstoffinjektion von 3,5 Vol.-% gestoppt. Anschließend wird dem Katalysator Zeit zum Abkühlen gegeben. Wenn die Temperaturen bei −40 °C wieder nahe beieinander liegen, wird der Wasserstoff schrittweise bis zu 3,0 Vol.-% injiziert. Bei etwa 28.122 s beginnt die Reaktion, was durch den Anstieg der Auslasstemperatur TR3.15 und den Rückgang der Wasserstoffkonzentration am Auslass bestätigt wurde.

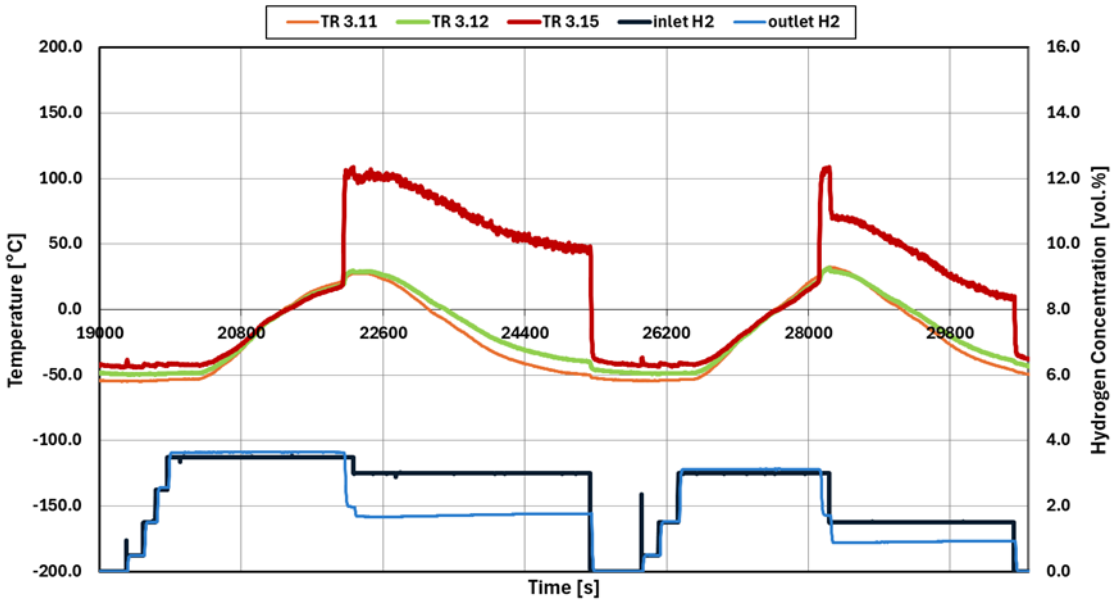

Abbildung 18: Temperatur- und Wasserstoffkonzentrationsdaten des initialisierten Experiments R1-SC-033 (Pt-Katalysator).

Abbildung 19 ist eine Zusammenfassung aller Platin-Katalysator-Experimente für die Temperatur, bei der die Reaktion begann. Während bei einigen Experimenten die Reaktion bei etwa -15 °C beginnt, beginnt sie bei den meisten Experimenten bei etwa +10 °C und darüber, unabhängig von der Wasserstoffkonzentration. Im Gegensatz zu Palladium beginnt die Reaktion bei 0,5 Vol.% und 1,0 Vol.%.

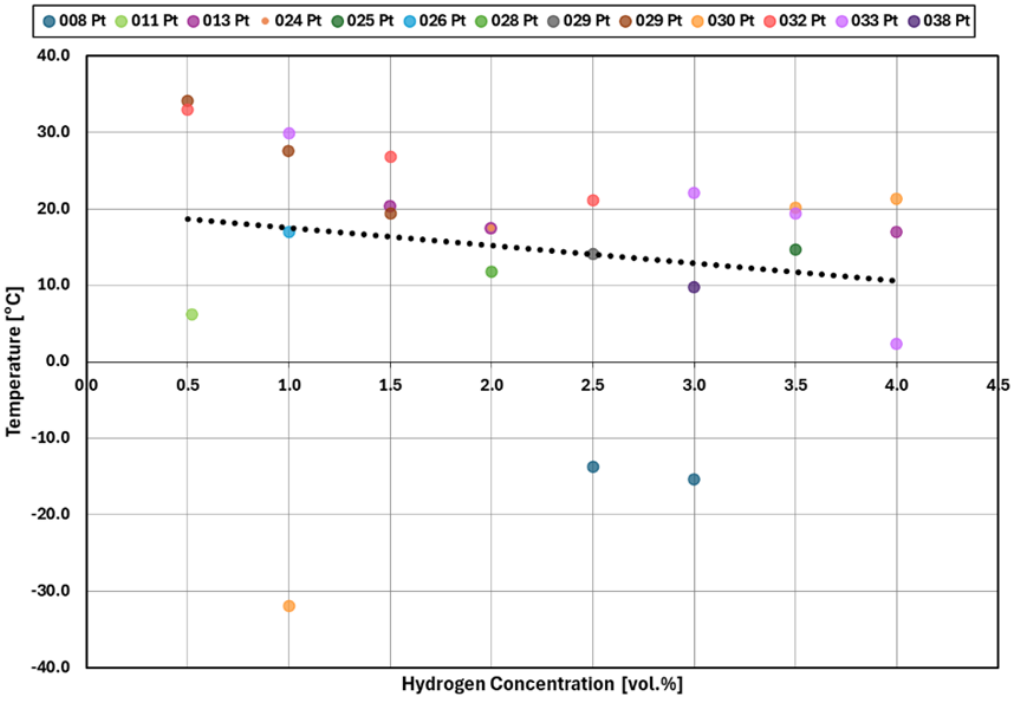

Abbildung 19: Temperatur, bei der die Reaktion für den Platin-Katalysator einsetzt.

Abbildung 20 zeigt eine Zusammenstellung der Temperaturen, bei denen die Reaktion bei allen Experimenten mit Palladiumkatalysator einsetzte. Bei Wasserstoffkonzentrationen von mindestens 1,5 Vol.-% setzt der Palladiumkatalysator bei etwa 30 °C ein. Bei Wasserstoffkonzentrationen von 1,0 Vol.-% setzt die Reaktion bei etwa +15 °C ein oder es kam zu keinem Reaktionsbeginn. Sowohl für Platin- als auch für Palladiummetalle sind die Ergebnisse wiederum stochastisch und weisen Schwankungen in der katalytischen Leistung auf.

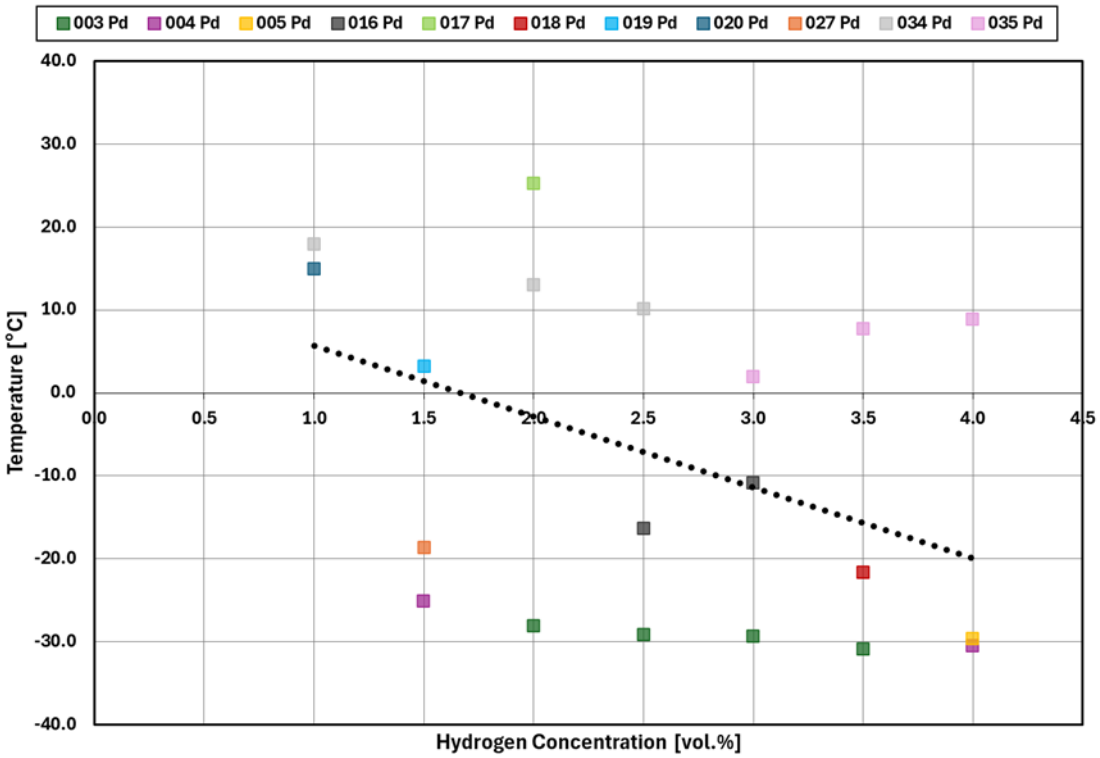

Abbildung 20: Temperatur, bei der die Reaktion für den Palladiumkatalysator einsetzt.

Tabelle 4 enthält die gesammelten Daten aus den Experimenten mit Palladiumkatalysator, um festzustellen, ob die Reaktion bei sinkender Einlasstemperatur stoppt. Bei den Experimenten mit Palladiumkatalysator stoppt die Reaktion bei weniger als oder gleich 1,0 Vol.-%. Bei mehr als oder gleich 2,0 Vol.-% stoppt die Reaktion jedoch auch bei einer Senkung der Einlasstemperatur auf etwa -40 °C nicht.

Tabelle 5 enthält die gesammelten Daten aus den Experimenten mit Platinkatalysator, um festzustellen, ob die Reaktion bei sinkender Einlasstemperatur stoppt. Bei Experimenten mit Platin-Katalysator von weniger als oder gleich 0,5 Vol.-% stoppt die Reaktion. Bei mehr als oder gleich 1,0 Vol.-% stoppt die Reaktion jedoch auch bei einer Senkung der Einlasstemperatur auf etwa -40 °C nicht.

Tabelle 4: Palladiumkatalysator zur Bestimmung der Konzentration, bei der die Reaktion zum Stillstand kommt.

Wasserstoffkonzentration	Versuchsnummer	Katalysator	Ist die Reaktion zum Stillstand gekommen?
0,5	035, 035, 035	5-Pd-12/13/14	Ja
1,0	016, 034, 036	5-Pd-08/09/10, -12/13/14, -15/16/17	Ja
1,5	017	5-Pd-08/09/10	Ja
1,5	034, 036	5-Pd-12/13/14, -15/16/17	Nein
2.0	015, 034, 036	5-Pd-08/09/10, -12/13/14, -15/16/17	Nein
2.5	019, 034, 036	5-Pd-08/09/10, -12/13/14, -15/16/17	Nein
3,0	016, 035, 036	5-Pd-08/09/10, -12/13/14, -15/16/17	Nein
3.5	020, 035, 036	5-Pd-08/09/10, -12/13/14, -15/16/17	Nein
4.0	020, 035, 036	5-Pd-08/09/10, -12/13/14, -15/16/17	Nein

Tabelle 5: Platin-Katalysator zur Bestimmung der Konzentration, bei der die Reaktion zum Stillstand kommt.

Wasserstoffkonzentration	Versuchsnummer	Katalysator	Ist die Reaktion zum Stillstand gekommen?
0,5	011, 030, 031	5-Pt-32/79/82, -71/77/78, -56/69/72	Ja*
1	011, 030, 031	5-Pt-32/79/82, -71/77/78, -56/69/72	Nein
1,5	013, 029, 033	5-Pt-32/79/82, -71/77/78, -56/69/72	Nein
2,0	013, 028, 032	5-Pt-32/79/82, -71/77/78, -56/69/72	Nein
2,5	012, 029, 032	5-Pt-32/79/82, -59/74/81, -56/69/72	Nein
3,0	014, 029, 033	5-Pt-32/79/82, -71/77/78, 56/69/72	Nein
3,5	014, 030, 033	5-Pt-32/79/82, -71/77/78, -56/69/72	Nein
4,0	030, 032, 033	5-Pt-71/77/78, -56/69/72, -56/69/72	Nein

* Bei 0,5 Vol.-% konnte keine Reaktion gestartet oder aufrechterhalten werden

Der Platin-Katalysator ist in der Lage, die Reaktion von ≥ 1,0 Vol.-% bei sinkender Einlasstemperatur aufrechtzuerhalten. Palladium hingegen ist nicht in der Lage, die Reaktion mit einer Wasserstoffkonzentration von ≤ 1,5 Vol.-% fortzusetzen.

Generische Katalysatoren – Nachuntersuchung

Vor und nach den Versuchsläufen wurden Fotos des Katalysators gemacht, um zu vergleichen, ob sich der Katalysator unter den Niedrigtemperaturbedingungen in irgendeiner Weise verändert hat. In Abbildung 21 (oben) ist keine signifikante Veränderung des Platinkatalysators 5-Pt-32 im Vergleich zum Kontrollkatalysator 5-Pt-92 zu erkennen. Die Palladiumkatalysatoren werden in reduzierter Form im Labor angeliefert. Dadurch ist auf der Katalysatorplatte nur die elementare Form von Palladium vorhanden. In Abbildung 21 (unten) ist eine deutliche Farbveränderung des in den Experimenten verwendeten Palladiumkatalysators 5-Pd-12 im Vergleich zum Kontrollkatalysator 5-Pd-11 zu erkennen.

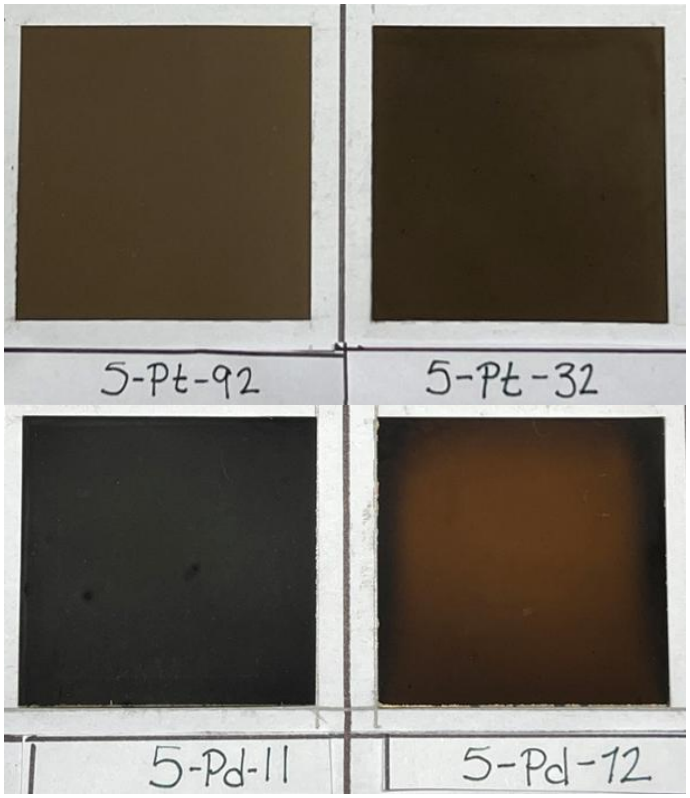

Abbildung 21: Platin- (oben) und Palladiumkatalysator (unten) nach dem Experiment im Vergleich zum Kontrollkatalysator 5-Pt-92 bzw. 5-Pd-11.

Eine Röntgenbeugungsanalyse (XRD) wird an 5-Pd-13 (kryogekühlt) und 5-Pd-35 (nicht kryogekühlt) durchgeführt, um die Ursache für die Farbveränderung zu ermitteln. Abbildung 22 zeigt, dass PdO auf der Oberfläche des kryogekühlten Katalysators 5-Pd-13 vorhanden ist. Dies bestätigt, dass die bernsteinfarbene Farbe Palladiumoxid ist, das sich unter den Versuchsbedingungen bildet. Palladiumoxid ist die stabilere Form.

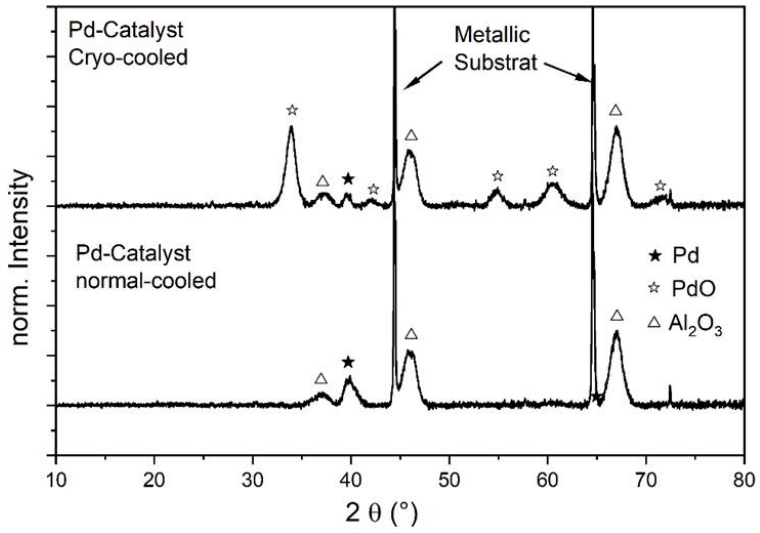

Abbildung 22: XRD-Analyse von 5-Pd-13 und 5-Pd-35

Rekombinationsrate und Aktivierungsenergie

Abbildung 23 und Abbildung 24 zeigen die ermittelten Rekombinationsraten für Platin bzw. Palladium, die gegenüber dem Temperaturkehrwert 1/T aufgetragen sind.

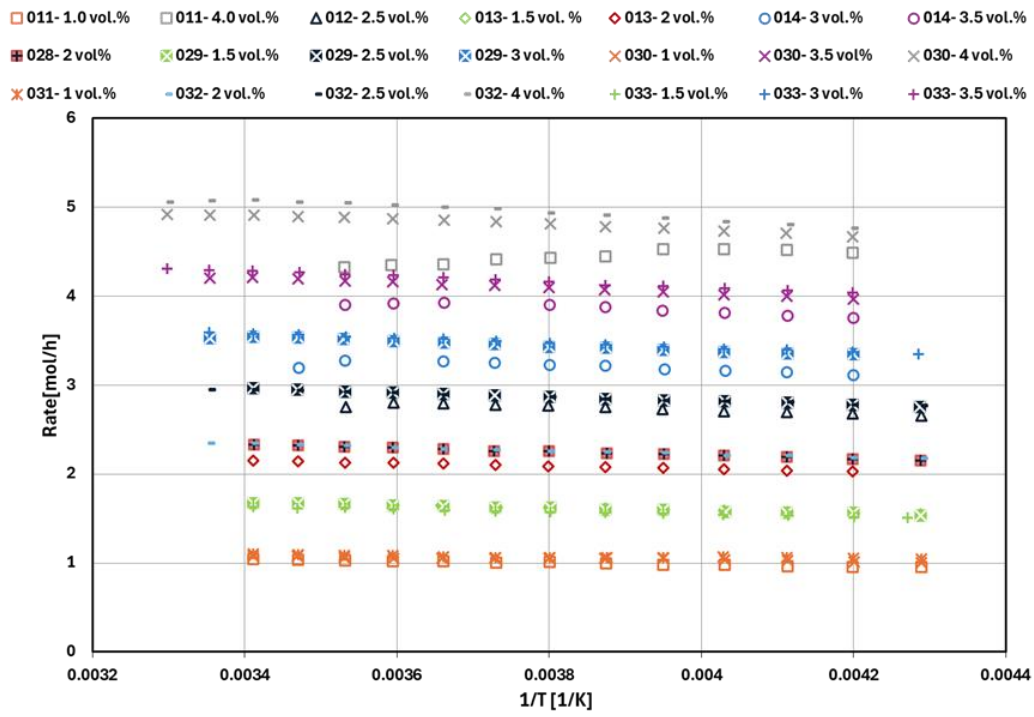

Abbildung 23: Platin-Rekombinationsrate im Vergleich zum Temperaturkehrwert

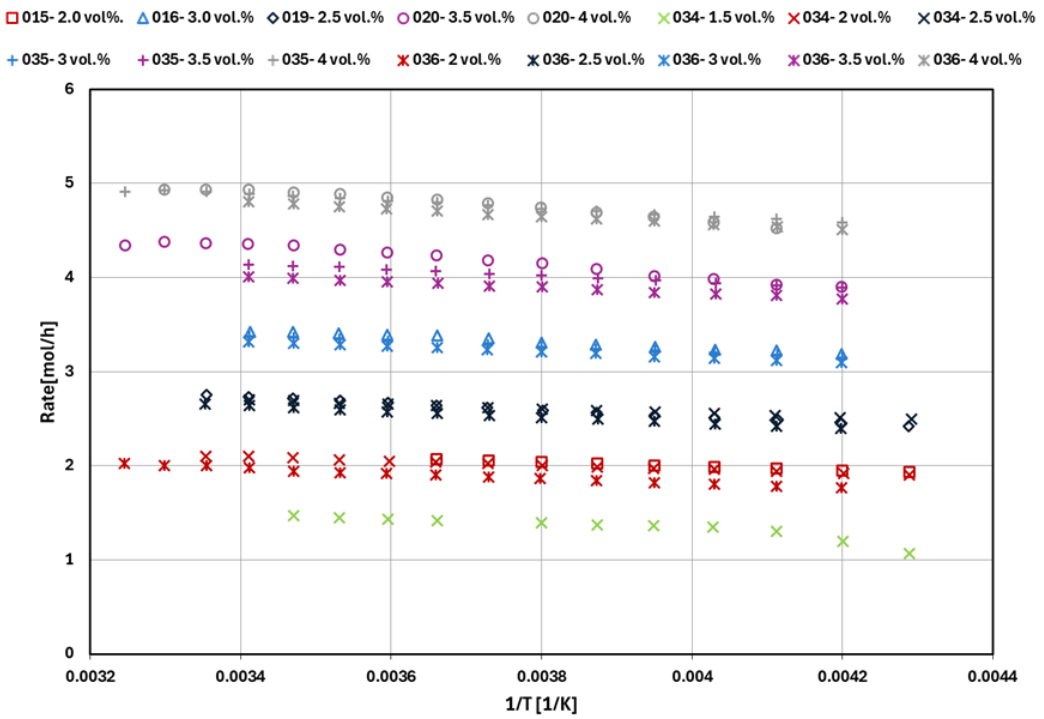

Abbildung 24: Palladium-Rekombinationsrate im Vergleich zum Kehrwert der Temperatur

Aus den experimentellen Daten werden für jedes Experiment und jeden Katalysator die Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Abbildung 25 und Abbildung 26 zeigen jeweils Beispiele für Palladium und Platin.

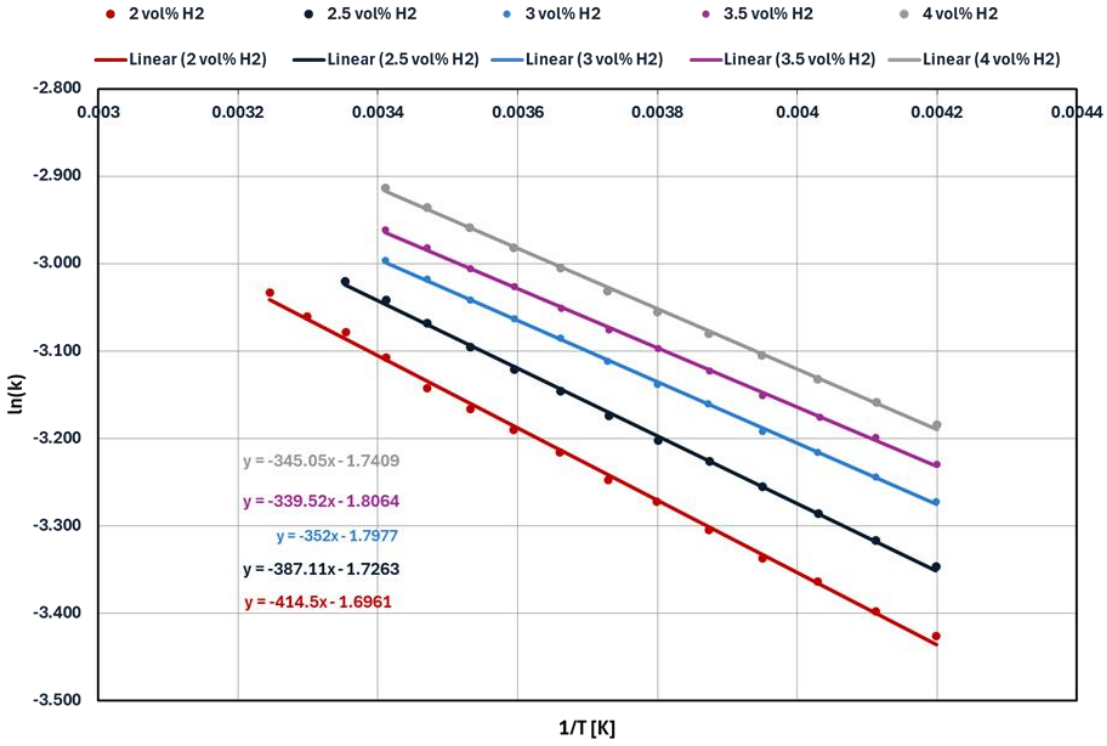

Abbildung 25: Aktivierungsenergie aus dem Pd-Experiment 036

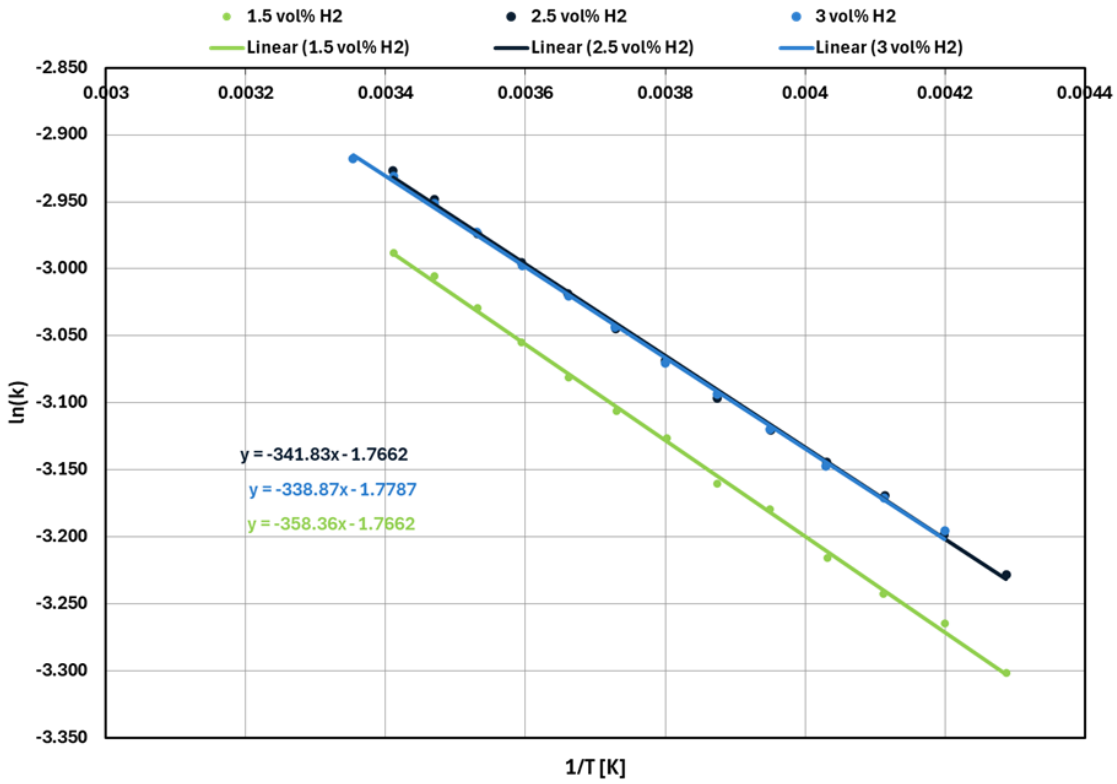

Abbildung 26: Aktivierungsenergie aus Pt-Experiment 029

Sobald die Datenpunkte grafisch dargestellt sind, kann eine lineare Anpassung auf die Daten angewendet werden. Die Steigung der linearen Anpassung wird mit der idealen Gaskonstante R multipliziert, um die Aktivierungsenergie zu erhalten. Tabelle 6 und Tabelle 7 zeigen die resultierende Aktivierungsenergie und den präexponentielle Faktor für Platin bzw. Palladium.

Tabelle 6: Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor für generische Platin-Katalysatoren

Metall	Versuchsnummer	Wasserstoffkonzentration, Vol.	$\frac{-E_a}{R}$	$\ln(k_\infty)$	E_a [J/mol]	k_∞ [1/s]
Pt	011	4,00	-188,8	-2,386	1569,8	0,0920
Pt	011	1,00	-360,8	-1,827	2999,3	0,1610
Pt	012	2,50	-322,4	-1,882	2680,5	0,1523
Pt	013	1,50	-347,1	-1,807	2885,9	0,1642
Pt	013	2,00	-339,3	-1,868	2821,2	0,1544
Pt	028	2,00	-351,2	-1,748	2920,0	0,1741
Pt	014	3,00	-317,0	-1,931	2635,9	0,1450
Pt	014	3,50	-458,6	-1,291	3812,8	0,2750
Pt	029	1,50	-358,4	-1,766	2979,4	0,1710
Pt	029	2,50	-341,8	-1,766	2842,0	0,1710
Pt	029	3,00	-338,9	-1,779	2817,4	0,1689
Pt	030	1,00	-328,2	-1,905	2728,6	0,1488
Pt	030	3,50	-339,5	-1,757	2822,8	0,1726
Pt	030	4,00	-327,5	-1,776	2722,8	0,1693
Pt	031	1,00	-311,2	-1,949	2587,3	0,1424
Pt	032	2,00	-347,2	-1,759	2886,5	0,1722
Pt	032	2,50	-336,3	-1,788	2796,2	0,1674
Pt	032	4,00	-341,3	-1,697	2837,2	0,1833
Pt	033	1,50	-350,7	-1,821	2915,3	0,1618
Pt	033	3,00	-339,7	-1,765	2824,4	0,1712
Pt	033	3,50	-342,6	-1,728	2848,0	0,1776

Tabelle 7: Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor für generische Palladiumkatalysatoren

Metall	Versuchsnummer	Wasserstoffkonzentration, Vol.	$\frac{-E_a}{R}$	$\ln(k_\infty)$	E_a [J/mol]	k_∞ [1/s]
Pd	015	2,00	-359,4	-1,819	2987,9	0,1621
Pd	016	3,00	-361,8	-1,728	3008,3	0,1777
Pd	019	3,00	-402,1	-1,638	3343,1	0,1944
Pd	020	3,50	-401,2	-1,514	3335,2	0,2200
Pd	020	4,00	-381,7	-1,586	3173,7	0,2047
Pd	034	1,50	-561,2	-1,162	4666,1	0,3128
Pd	034	2,00	-372,2	-1,784	3094,8	0,1680
Pd	034	2,50	-352,6	-1,821	2931,4	0,1618
Pd	035	3,00	-351,3	-1,783	2920,5	0,1681
Pd	035	3,50	-344,3	-1,757	2862,5	0,1726
Pd	035	4,00	-349,3	-1,706	2904,4	0,1816
Pd	036	2,00	-414,5	-1,696	3446,2	0,1834
Pd	036	2,50	-387,1	-1,726	3218,4	0,1779
Pd	036	3,00	-352,0	-1,798	2926,5	0,1657
Pd	036	3,50	-339,5	-1,806	2822,8	0,1642

Der Stoffübergangskoeffizient kann mit der dimensionslosen Sherwood-Zahl Sh, dem Diffusionskoeffizienten D und der charakteristischen Länge L beschrieben werden. Für eine laminare Zwangsströmung durch einen Parallelplattenkanal wird in der Literatur eine Sherwood-Zahl von 7,541 vorgeschlagen. Hierzu wird als charakteristische Länge der doppelte Abstand zwischen den beiden Platten verwendet. Der Diffusionskoeffizient für Wasserstoff in Luft kann mit der Formel von Fuller berechnet werden, die sich bei Umgebungsdruck zu $D = 3.6 \cdot 10^{-5} \cdot T^{1.75}$ vereinfacht. Ein Vergleich der erhaltenen Stoffübergangskoeffizienten mit den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten zeigt eine gute Übereinstimmung (Abbildung 27), was den diffusionsgesteuerten Reaktionsmechanismus bestätigt.

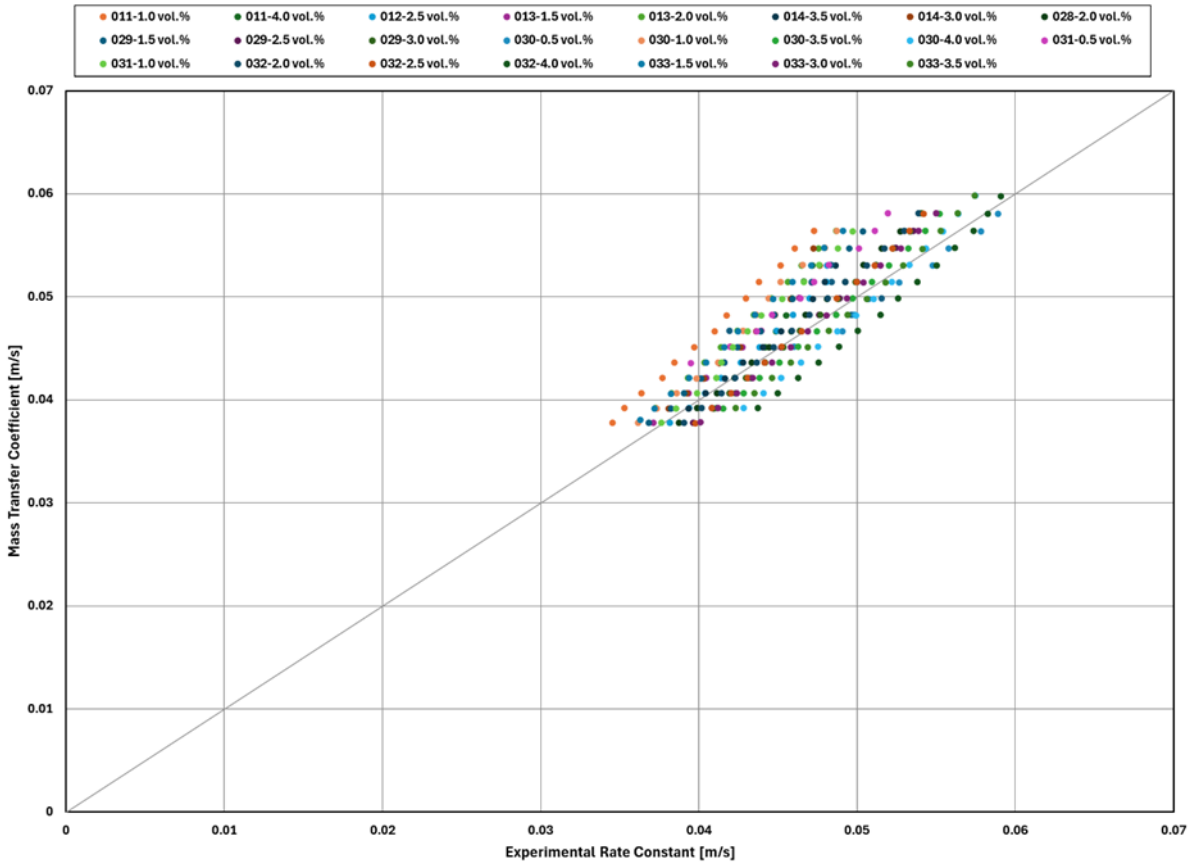

Abbildung 27: Vergleich des berechneten Stoffübergangskoeffizienten und der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstante für die Experimente mit dem Platinkatalysator

Kommerzieller Katalysator – Light-off

Abbildung 28 zeigt Versuch 040 mit dem kommerziellen Katalysator. Mit diesem Katalysator wird nur ein Durchlauf durchgeführt. Bei 0 °C erfolgte der Light-off bei 0,5 Vol.%. Bei etwa 10.800 s kann eine anfängliche Wasserstoffkonzentration von 0,5 Vol.% eine Reaktion auslösen, aber es erfolgt noch kein Light-off. Der Light-off erfolgt bei 1,0 Vol.%, was durch

den Anstieg der Auslasstemperatur TR3.15 und der Oberflächentemperatur TR3.12 bestätigt wird.

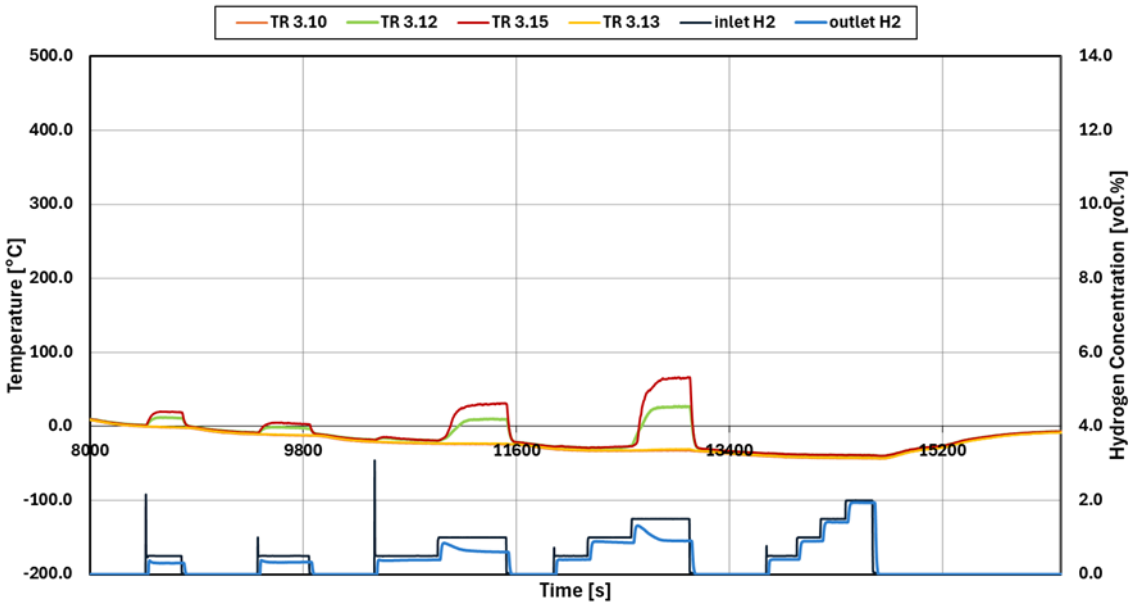

Abbildung 28: Temperatur- und Wasserstoffkonzentrationsdaten von Experiment 040

Der Light-off ist definiert als der Zeitpunkt, an dem die Rekombinationsrate 50 % der maximalen Rekombinationsrate erreicht. Die entsprechenden Temperaturen sind in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8: Zündtemperatur für Experimente mit den kommerziellen Katalysatoren

Versuchsnummer	Eintrittstemperatur TR 3,12, °C	Eintrittskonzentration von Wasserstoff Vol.%	Zündtemperatur TR 3,15, °C
038	19,1	1.500	60,3
	10,8	0,501	21,2
	-3,4	0,998	19,5
040	20,3	1,499	59,7
	9,3	0,499	21,1
	0,0	0,499	14,1
	-10,6	0,498	3,8
	-23,1	0,997	0,0
	-32,1	1,499	19,9
	-8,9	1,463	45,5

Die Light-off-Temperaturen für den kommerziellen Katalysator folgen einem ähnlichen Trend wie bei Platin. Abbildung 29 zeigt, dass der Katalysator bereits bei niedrigeren

Konzentrationen einen Light-off-Effekt erzielt. Der allgemeine Trend gilt jedoch weiterhin: Mit sinkender Einlasstemperatur wird mehr Wasserstoff benötigt, um einen Light-off-Effekt zu erzielen.

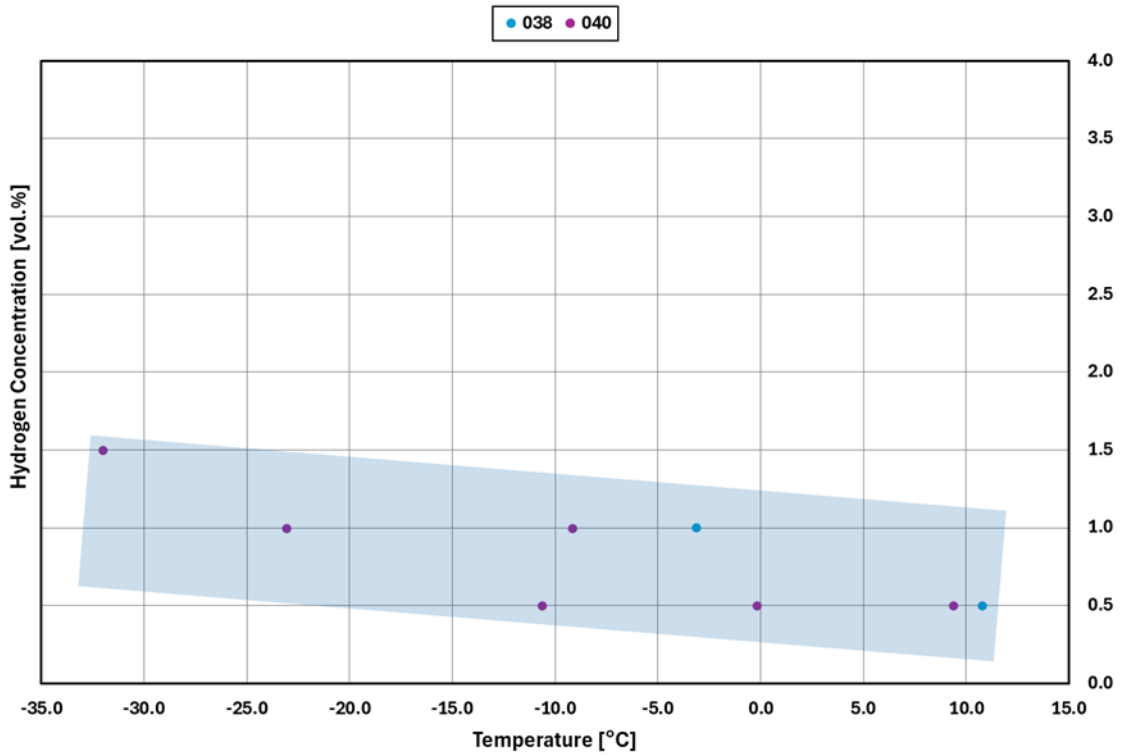

Abbildung 29: Light-off-Konzentration für verschiedene Einlassgastemperaturen für den kommerziellen Katalysator

5. Schlussfolgerungen

Die Testergebnisse zeigen, dass die Übertragung der Rekombinatortechnologie auf Anwendungen außerhalb von Kernkraftwerken schwierig sein wird. Insbesondere das Startverhalten unterliegt erheblichen Einschränkungen. Die generischen Katalysatoren erfordern höhere Eingangskonzentrationen, um bei niedrigeren Temperaturen zu starten. Sobald der Katalysator aktiviert ist, bleibt er nur bis zu Temperaturen von etwa −40 °C aktiv. Darüber hinaus war das Startverhalten der Katalysatoren bei niedrigen Temperaturen unterschiedlich und nicht konsistent. Sobald jedoch eine Reaktion gestartet und Wärme erzeugt wurde, hatte eine Senkung der Einlasstemperatur keinen großen Einfluss auf die Rekombination. Darüber hinaus ist der Palladiumkatalysator nicht in der Lage, eine Reaktion bei einer Wasserstoffkonzentration von weniger als oder gleich 1,5 Vol.-% fortzusetzen oder aufrechtzuerhalten. Dies ist eine höhere Konzentration als beim Platinkatalysator, der eine Reaktion bei einer Wasserstoffkonzentration von mehr als oder gleich 1,0 Vol.-% fortsetzen oder aufrechterhalten kann.

Bei allen generischen Katalysatoren wird mit sinkender Einlasstemperatur mehr Wasserstoff benötigt, um einen Light-off zu erreichen. Dies würde wahrscheinlich bedeuten, dass das Ziel, die Wasserstoffkonzentration unterhalb der unteren Zündgrenze zu halten, nicht erreicht werden kann und zusätzliche Sicherheitsmaßnahmen ergriffen werden müssten. Daher würde eine kontinuierliche elektrische Erwärmung der Katalysatoren einen schnelleren Start des Rekombinatorbetriebs ermöglichen. Es wird daher empfohlen, bei der zukünftigen Bewertung von Rekombinatoren auch beheizte Katalysatoren zu berücksichtigen.

Die meisten Katalysatorproben wurden mehrmals verwendet, was einen ersten Eindruck von der zyklischen Haltbarkeit der Katalysatoren vermittelt. Strengere Tests in Kombination mit Oberflächenanalysetechniken könnten jedoch tiefere Einblicke liefern. Beispielsweise zeigte eine Veränderung der Katalysatoroberfläche, die mittels XRD analysiert wurde, dass der Farbunterschied auf die Bildung von Palladiumoxid zurückzuführen ist, wenn der Katalysator unter Niedrigtemperaturbedingungen arbeitet. Die Bildung von Palladiumoxid könnte für die hohe Zufälligkeit der Ergebnisse verantwortlich sein.

Die aus den experimentellen Daten berechneten Aktivierungsenergien zeigen, dass die Reaktion noch im diffusionsgesteuerten Bereich liegt. Die durchschnittliche Aktivierungsenergie für Palladium beträgt 3157 J/mol und für Platin 2806 J/mol. Ein Vergleich der berechneten Stoffübergangskoeffizienten mit den experimentellen Geschwindigkeitskonstanten zeigt eine gute Übereinstimmung. Somit wird die ursprüngliche Annahme, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei den erwarteten niedrigen Temperaturen durch die Oberfläche gesteuert wird, sowohl durch die theoretischen Überlegungen als auch auf der Grundlage der verfügbaren Testdaten widerlegt. Die Kombination der Daten könnte die Entwicklung verschiedener Katalysatorzusammensetzungen unterstützen, die für den Einsatz unter kalten Bedingungen besser geeignet sind. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen die notwendigen Verbesserungen für die Anwendbarkeit von Rekombinatoren für die LH2-Sicherheit. Ein detaillierteres Rekombinator-Design würde zusätzliche Tests erfordern, um weitere Aspekte wie die Katalysatorvergiftung zu berücksichtigen.

V. Ergebnisse des Teilprojekts: Vollskalige Versuche mit kommerziellem Rekombinator

Im folgenden Kapitel werden die Einrichtungen beschrieben, die zur Beobachtung des Verhaltens eines katalytischen Rekombinators von Hawker im Maßstab 1:1 verwendet wurden. Zunächst wird ein Korrelationsmodell ermittelt. Anschließend wird die Bestätigung des Betriebs bei niedrigen Temperaturen beschrieben.

1. Anlagenbeschreibung

Die Experimente in diesem Kapitel wurden in der REKO-4-Anlage durchgeführt, Abbildung 30, die sich im Wasserstofflabor auf dem Campus des Forschungszentrums Jülich GmbH in Deutschland befindet. Seit ihrer Errichtung im Jahr 2009 wird die Anlage zur Untersuchung spezifischer Aspekte des Betriebsverhaltens von generischen Rekombinatoren genutzt. Seit 2012 wird die Anlage auch für die Qualifizierung kommerzieller Katalysatoren und Rekombinatoren verwendet. Das Fließbild der Anlage findet sich in Abbildung 31.

Abbildung 30: REKO-4-Druckbehälter

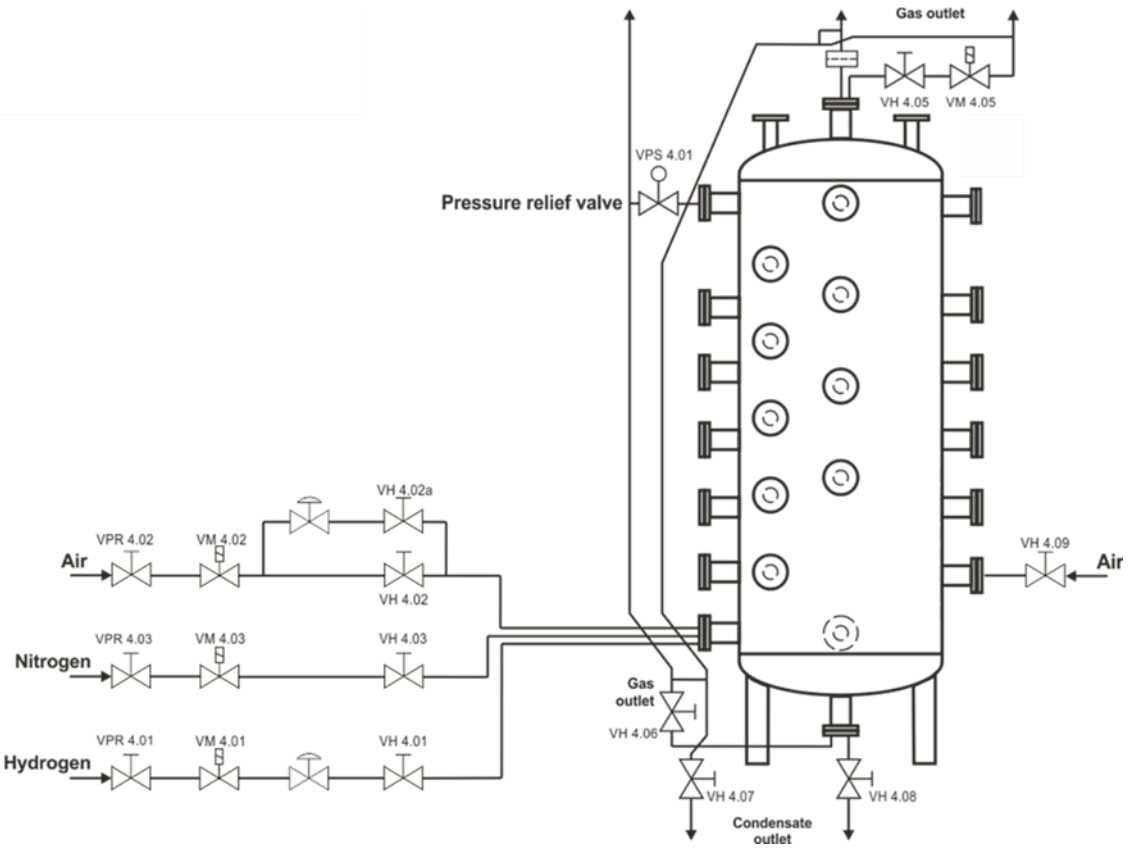

Abbildung 31: Fließbild von REKO-4

Die Konstruktionsdaten des Stahl-Druckbehälters REKO-4 sind in Tabelle 9 aufgeführt. Der Behälter ist mit einer Mannlochöffnung für den Zugang und einer Gitterplattform am Boden des zylindrischen Teils des Behälters ausgestattet.

Tabelle 9: Konstruktionsdaten REKO-4

Freies Volumen	5,45 m³
Innenhöhe	3,7 m
Innendurchmesser	1,4 m
Wandstärke	20 mm
Innendurchmesser des Schachts	60 cm
Anzahl der Flansche	32
Innendurchmesser des Flansches	10 cm
Auslegungsdruck	25 bar
Berstdruck der Berstscheibe	23 bar
Betriebsdruck	Max. 2 bar
Auslöse-Druck des Sicherheitsventils	2,3 bar
Auslegungstemperatur	280 °C
Heizleistung	29 kW
Isolationsdicke	200 mm

Alle vertikalen Messungen beziehen sich auf die Höhe von der Gitterplattform. Der Wasserstoff wird durch ein horizontales Rohr in einer Höhe von 20 cm eingespeist, Abbildung 32. Massendurchflussregler für Wasserstoff und Luft ermöglichen eine kontrollierte Einspeiserate in n-m³/h mit einer Unsicherheit von +/- 1 % des Regelbereichs. Um gut durchmischte Bedingungen für die Berechnung der Rekombinationsrate zu erhalten, kann ein Ventilator betrieben werden, der sich über dem Einspeisepunkt befindet.

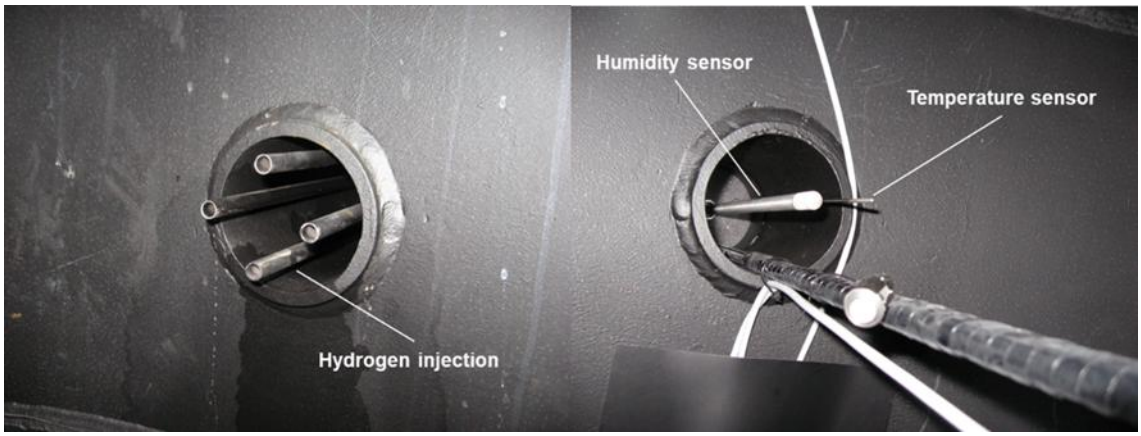

Abbildung 32: REKO-4-Gaseinspeiseleitungen und Feuchtigkeitssensor

Die Instrumentierung im Inneren des Behälters dient zur Überwachung und Steuerung der Randbedingungen während des Rekombinationsbetriebs. Sie umfasst zwei digitale Manometer und ein analoges Manometer, Thermoelemente, zwei Feuchtigkeitssensoren in Höhen von 24 cm und 280 cm sowie zwei Sauerstoffsensoren in Höhen von 104 cm und 220 cm.

Das analoge Manometer dient aus Sicherheitsgründen dazu, dass bei einem Stromausfall der Druck im Behälter weiterhin bekannt ist. Das analoge Manometer hat einen Messbereich von -1 bis 5 bar und hält Temperaturen von bis zu 200 °C für Messungen und 60 °C für die Umgebung stand. Ein digitales Manometer misst den Überdruck und das zweite den Absolutdruck. Der Überdruck kann Flüssigkeiten mit Temperaturen von -30 bis 100 °C messen. Die Sensoren befinden sich an der Außenseite des Behälters, sodass der Temperaturfehler vernachlässigt werden kann. Die Außenseite des Behälters befindet sich in einem temperaturgeregelten Raum mit einer Umgebungstemperatur zwischen 20 und 25 °C.

Die Verwendung von Thermoelementen vom Typ K liefert Einblicke in die Wechselwirkungen des Rekombinators mit der Atmosphäre unter verschiedenen Bedingungen. Die Messunsicherheit ergibt sich aus den Komponenten des Geräts, deren Unsicherheiten sich aus dem Messkopf, dem Verlängerungskabel und dem Messwandler ableiten. Die kumulative Messunsicherheit für Temperaturen unter 376 °C beträgt 4,0 °C. Bei Temperaturen über 376 bis 900 °C steigt die Unsicherheit auf 6,1 °C.

Zwei Sauerstoffsensoren befinden sich oben und unten am Behälter. Die Sauerstoffsensoren ermöglichen den Ausgleich der Gaszusammensetzung innerhalb von REKO-4. Bei längeren Testsequenzen von mehreren Stunden muss sichergestellt werden, dass ausreichend

Sauerstoff für eine optimale Rekombinationsleistung zur Verfügung steht. Aus diesem Grund kann bei Bedarf Luft in den Behälter eingeleitet werden.

Der Volumenanteil von Wasserstoff wird mit Hilfe von XEN-TCG3880 +Pt100-Wärmeleitfähigkeitssensoren an mehreren Stellen im Inneren des Behälters gemessen. Da sich die Wärmeleitfähigkeit des Hintergrundgases während des Rekombinationsprozesses aufgrund des Anstiegs der Luftfeuchtigkeit ständig ändert, muss eine analytische Korrektur des Signals vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wurde eine in separaten Testreihen ermittelte Korrekturkurve verwendet. Der Offset Δy wird als Funktion der absoluten Feuchte φ_{abs} gemäß $\Delta y = a\ \varphi_{abs}^2 + b\ \varphi_{abs}$ mit $a = 5{,}64\ 10^{-5}$ und $b = 4{,}91\ 10^{-3}$. Aufgrund der erforderlichen Feuchtigkeitskorrektur wird die Unsicherheit der Sensormessungen mit +/- 0,1 Vol.-% angegeben. Die Positionen der Thermoelemente und Wasserstoffsensoren innerhalb des Behälters hängen vom Versuchsaufbau ab.

Zur Kalibrierung der Sensoren erfolgt in REKO-4 eine schrittweise Injektion von Wasserstoff, beginnend bei 1 Vol.-% bis ~6 Vol.-%. Bei jedem Schritt wird ein „Steady State" erreicht, dann erfolgt die nächste Injektion, Abbildung 33.

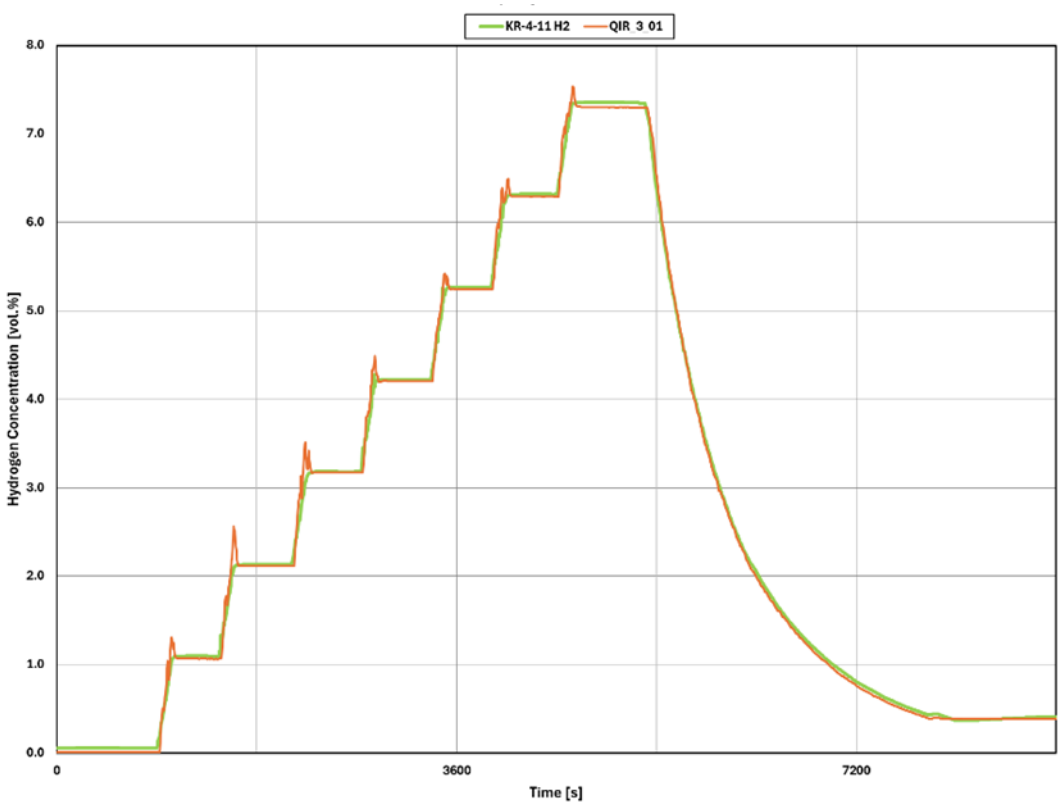

Abbildung 33: Kalibrierungsverfahren für Wasserstoffsensoren, hier Sensor KR4.11, Referenz: QIR3.01

Abbildung 34 zeigt den Vergleich der Sensorwerte mit den Werten des Gasanalysators. Für jede Wasserstoffkonzentration werden die Daten über einen Zeitraum von 1 Minute in Schritten von 6 Sekunden erfasst. Es zeigt sich, dass die Sensorwerte innerhalb einer

Unsicherheitsspanne von +/- 0,25 Vol.-% liegen, die zur Unsicherheit des Gasanalysators hinzukommt. Berücksichtigt man jedoch, dass jeder der Sensoren einen nahezu konstanten Offset gegenüber dem Wert des Gasanalysators aufweist, der bei der Datennachbearbeitung entfernt werden könnte, lassen sich deutlich geringere Unsicherheiten erzielen, wie in Abbildung 35 dargestellt.

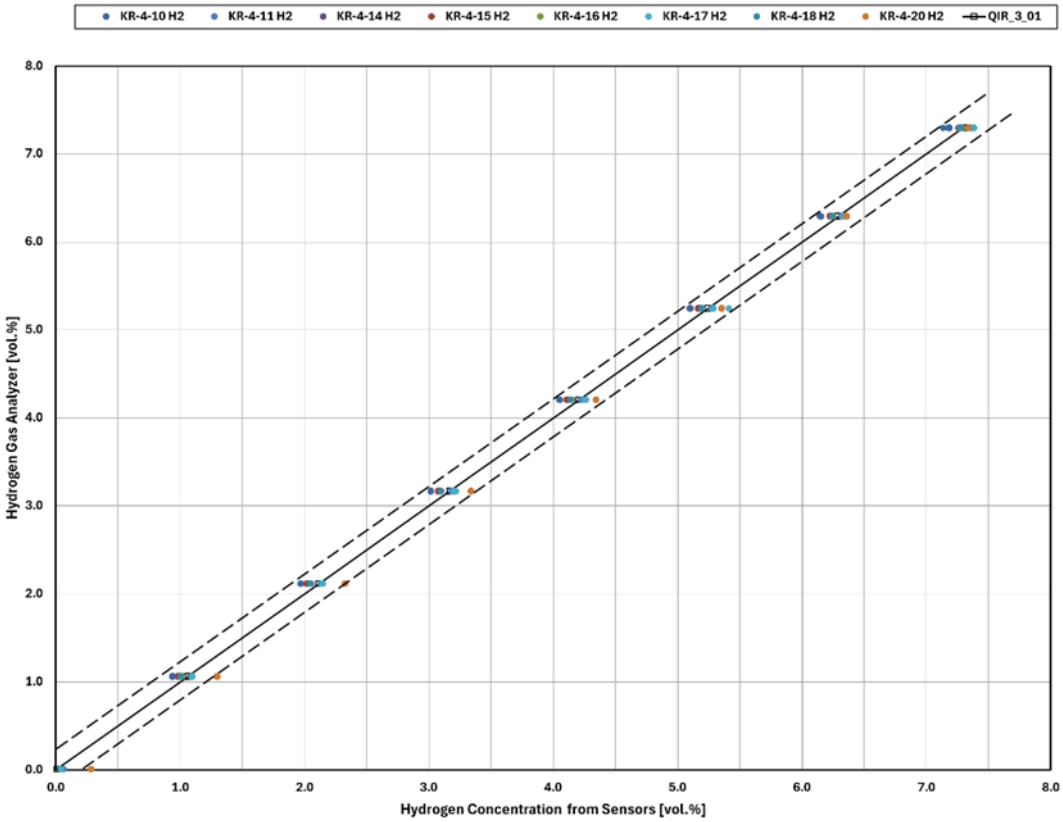

Abbildung 34: Vergleich der Messwerte der Wasserstoffsensoren mit den Messungen des Gasanalysators

Zur Befestigung des Rekombinators im Behälter hängen vier Stahlketten mit Karabinern an den Enden in quadratischer Anordnung von der Behälterdecke herab. Nach der Montage befindet sich die Unterkante des Rekombinators in einer Höhe von etwa 140 cm. Ein Sensorpaar, bestehend aus einem Thermoelement und einem Wasserstoffsensor, wird am Einlass und am Auslass des Rekombinators angebracht. In einer Höhe von 140 cm wird ein Sensorpaar neben der Einlassöffnung angebracht. Dadurch wird der Einfluss der Wärmestrahlung von den katalytischen Oberflächen reduziert. Es ist wichtig zu beachten, dass der vom Wasserstoffsensor am Auslass des Rekombinators angezeigte Absolutwert stark von mehreren Faktoren beeinflusst wird, wie z. B. dem genauen Abstand zum Katalysator, der horizontalen Position, d. h. oberhalb des Katalysators oder oberhalb des Strömungsspaltes dazwischen, der heißen Auslassgastemperatur und der hohen Feuchtigkeit des aus dem Rekombinator austretenden Gases. Daher wird dieses Signal nur qualitativ berücksichtigt, um einen Hinweis auf den laufenden Betrieb des Rekombinators zu

erhalten. Das Thermoelement am Auslass wird ebenfalls durch den Abstand zum Katalysator beeinflusst.

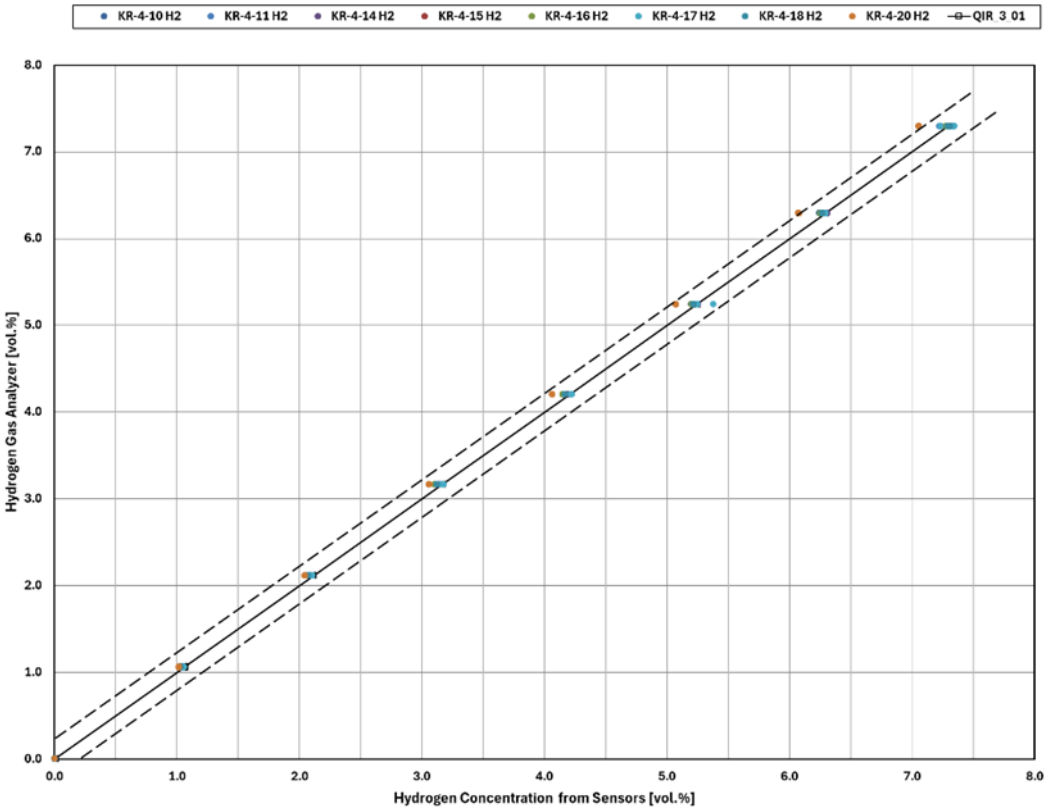

Abbildung 35: Vergleich der Messwerte der Wasserstoffsensoren nach Beseitigung des Offsets mit den Messungen des Gasanalysators.

Für die vorliegende Untersuchung wurden zwei Aufbauten verwendet: Einzelrekombinator (Abbildung 36, links) und zwei Rekombinatoren (Abbildung 36, rechts).

Für die Tests mit einem einzelnen Rekombinator zeigt Abbildung 37 die Platzierung der Thermoelemente und Wasserstoffsensoren. Die Messung der Einlassgastemperatur erfolgt mit dem Thermoelement TR-12. Der Wasserstoffsensor an derselben Position (KR-20) misst die Wasserstoffkonzentration am Einlass des Rekombinators. Beide Sensoren befinden sich an der Seite des Rekombinators, um nicht durch die Wärmestrahlung des Katalysators beeinflusst zu werden. TR-17 und KR-16 sind das Thermoelement und der Wasserstoffsensor, die sich am Ausgang des Rekombinators befinden. Abbildung 38 zeigt die vier Thermoelemente, die die Katalysatortemperatur messen: TR-10, TR-14, TR-13 und TR-16. Die Thermoelemente TR-10 und TR-14 befinden sich jeweils oben und unten an der letzten Katalysatorplatte im Rekombinator. Die Thermoelemente TR-16 und TR-13 befinden sich jeweils oben und unten an einer inneren Katalysatorplatte.

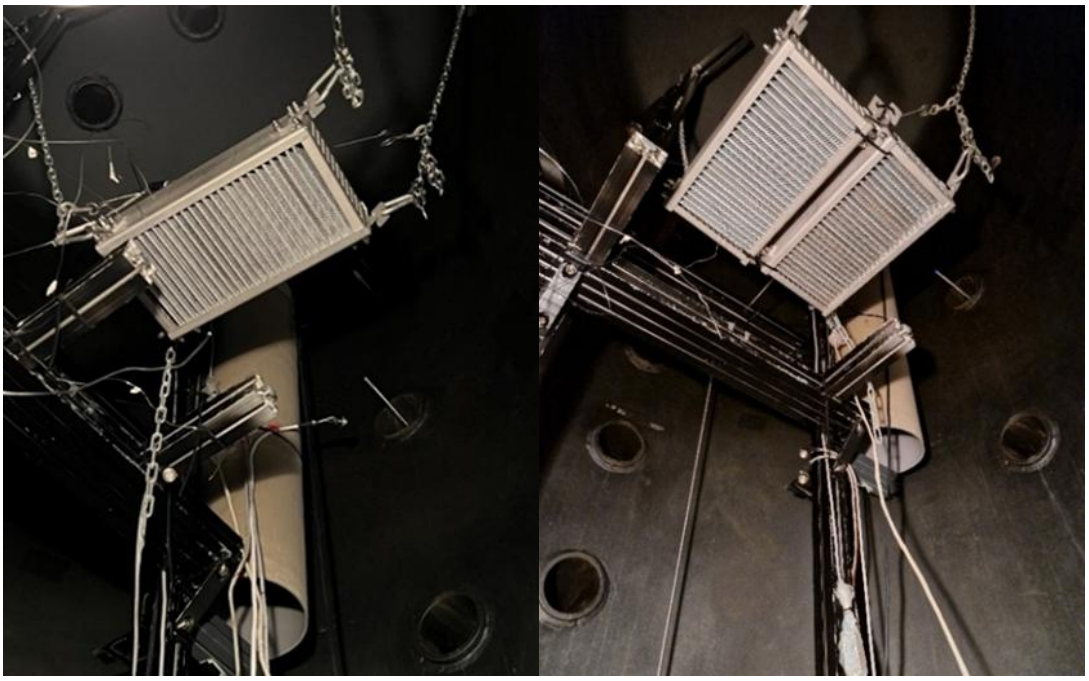

Abbildung 36: Installation mit einem Rekombinator (links) und zwei Rekombinatoren (rechts) neben dem Mischventilator

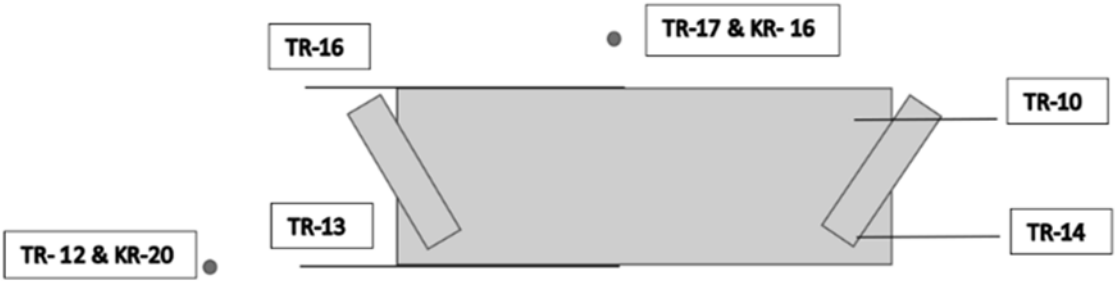

Abbildung 37: Sensorposition im und um den Rekombinator

Abbildung 38: Thermoelemente im Rekombinator

2. Modifikationen für Niedrigtemperaturversuche

Für die Niedertemperatur-Experimente mit einem einzigen Rekombinator liegt der gewünschte niedrigste Temperaturbereich bei etwa -15 °C. Das Flussdiagramm der Modifikationen ist in Abbildung 39 zu sehen.

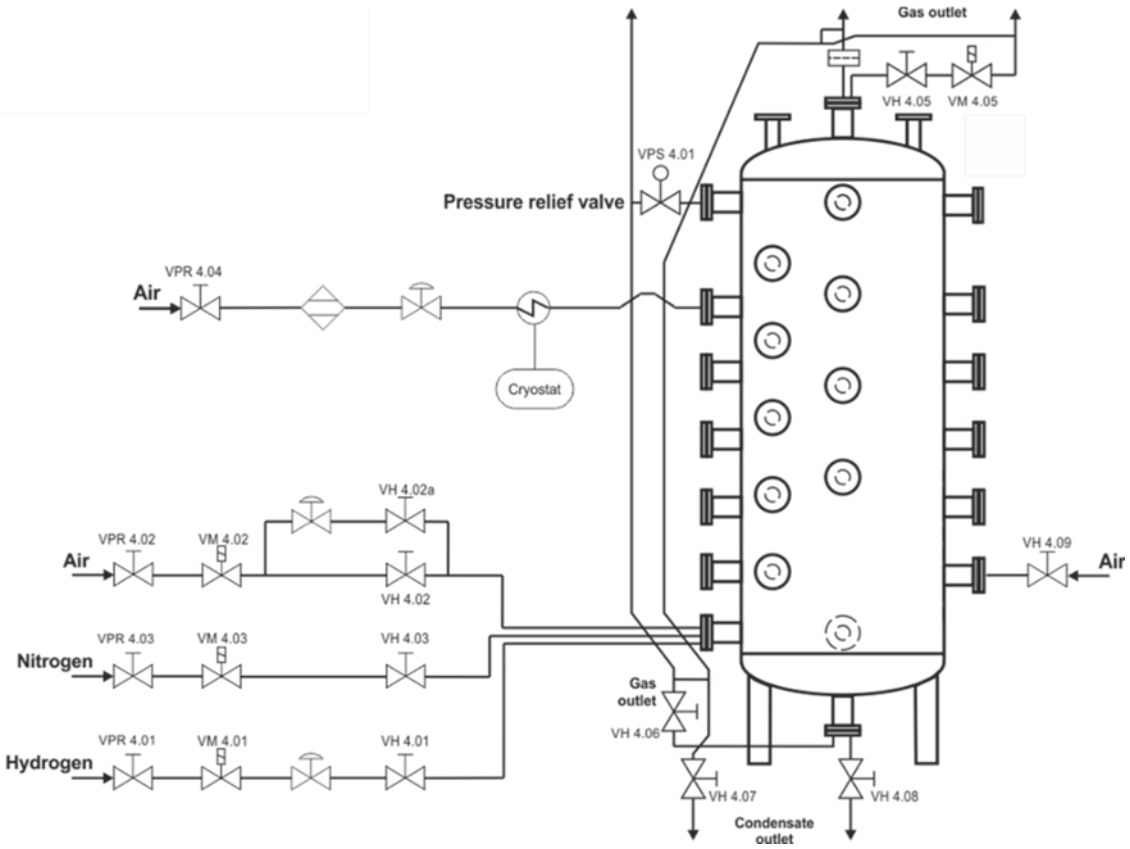

Abbildung 39: Fließbild von REKO-4 mit Modifikationen

Um die niedrigste Temperatur zu erreichen, muss jeglicher Wasserdampf in der Druckluft entfernt werden, damit die Rohrleitungen nicht durch Gefrieren blockiert werden. Es wurde ein Atlas Copco CD 3 installiert, siehe Abbildung 40 (links). Mit Modifikationen an den Rohrleitungen werden der in den REKO-1-Experimenten verwendete Lufttrockner, ein Atlas Copco CD 2.5+, und der neu installierte Lufttrockner parallel betrieben. Der CD3 ist ebenfalls ein kaltadsorptiver Trockner, der für industrielle Zwecke zur Entfernung von Feuchtigkeit aus Druckluft eingesetzt wird und über zwei Türme, einen Lufteinlass und -auslass, ein Magnetventil, Schalldämpfer, einen Ventilblock und eine Steuerung verfügt. Die beiden Türme enthalten ein Trocknungsmittel, das eine große Menge Wasserdampf adsorbieren kann. Der CD3 arbeitet ebenfalls in einem sich wiederholenden Zyklus, dessen Dauer werkseitig voreingestellt ist. Das Trocknungsmittel in einem Turm trocknet die Druckluft, während sich das Trocknungsmittel im zweiten Turm regeneriert. Die Regeneration erfolgt durch Luftspülung aus dem Turm. Die Druckluft strömt durch einen Turm nach oben und wird

dabei getrocknet. Zur Regeneration wird ein kleiner Teil der getrockneten Luft expandiert und strömt nach unten über das Trocknungsmittel, wodurch dieses getrocknet wird.

Abbildung 40: Altas Copco CD3-Lufttrockner (links), Luftkühler von Sterling Thermal Technology (rechts)

Nachdem die Luft getrocknet ist, strömt sie durch einen 1000 n-L/min MFC, wie in Abbildung 40 (links) dargestellt. Der MFC regelt den Luftstrom in den Luftkühler, Abbildung 40 (rechts). Der Luftkühler ist eine von Sterling Thermal Technology entwickelte Sonderlösung. Trockene Luft strömt in den Einlass und kalte Luft strömt aus dem System. Es handelt sich um ein wassergekühltes Gerät. Die Lufttemperatur wird durch die Luftströmungsgeschwindigkeit geregelt. Je schneller der Durchfluss, desto höher die Temperatur, und je langsamer der Durchfluss, desto niedriger die Temperatur.

Der kalte Luftstrom gelangt über isolierte Rohrleitungen in den REKO-4. Um die niedrigen Temperaturen im Inneren des REKO-4 zu messen, sind die Rohrleitungen unmittelbar nach dem Eintritt in den Behälter sowie ein Wasserstoffstrom erforderlich, der durch Vermischung mit der kalten Luft entsteht, Abbildung 41. Darüber hinaus wird der Ventilator ausgeschaltet, um die Kühlung nicht zu stören.

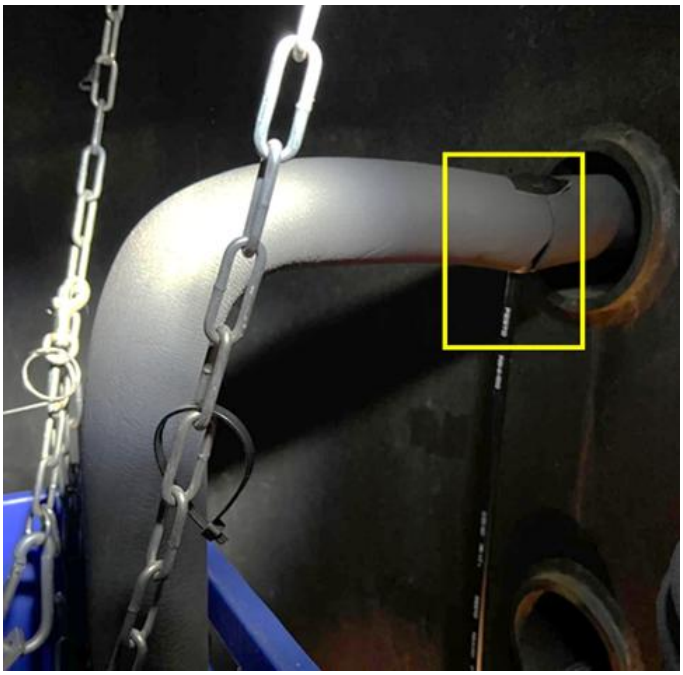

Abbildung 41: Verbindung von Kaltluft mit Wasserstoff in REKO-4

Darüber hinaus wird eine lokale Niedrigtemperaturumgebung geschaffen. Am Boden wird eine blaue Box mit einem Metall-Duschkopf angebracht. Der Duschkopf hat Löcher, die vertikal nach oben und horizontal zur Mitte hin ausgerichtet sind, damit das Wasserstoff-Luft-Gemisch austreten kann. Der Rekombinator hängt etwa 10 cm über der Rohrleitung, Abbildung 42. In der Anordnung (Abbildung 43) sind die unteren Löcher mit Schrauben verschlossen.

Abbildung 42: Box mit Rohrleitungsvorrichtung und Rekombinator

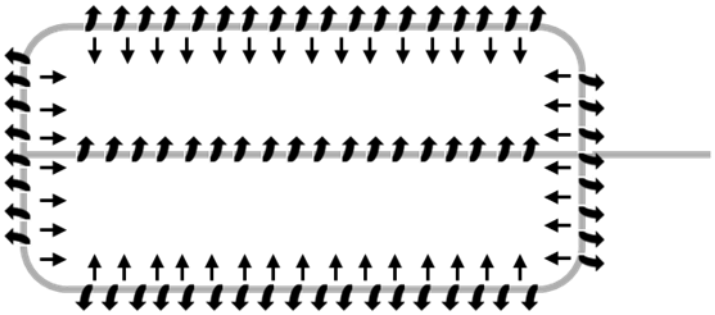

Abbildung 43: Schematische Darstellung des Duschkopfs, der das kalte Wasserstoff-Luft-Gemisch verteilt

Zur Messung des kalten Wasserstoff-Luft-Gemisches sind zwei Wasserstoffsensoren an den Seiten des Kastens angebracht, KR09 und KR13. Am Einlass des Rekombinators befindet sich außerdem ein Thermoelement, TR12. Zwei Thermoelemente sind auf einer inneren Katalysatorplatte angebracht, TR13 und TR 16. TR 13 befindet sich an der Unterkante des Katalysators und TR16 an der Oberkante des Katalysators. Etwa 10 cm über dem Rekombinator befinden sich ein Thermoelement, TR11, und ein Wasserstoffsensor, KR16.

3. Methoden

Für den einzelnen Rekombinator und für zwei Rekombinatoren wurde dieselbe Methode verwendet. Nachdem der Rekombinator und die Sensoren angebracht wurden, wird REKO-4 versiegelt. Der Ventilator wird gestartet, um während der gesamten Testsequenz gut durchmischte Bedingungen im Inneren des Behälters zu gewährleisten. Abbildung 44 zeigt ein Beispiel für den Testablauf, wobei relevante Punkte durch die schwarzen gestrichelten Linien mit den Bezeichnungen A-E hervorgehoben sind.

Die Linie A markiert den Beginn der Wasserstoffinjektion in REKO-4. Es erfolgt eine kontinuierliche Wasserstoffinjektion mit konstanter Rate, bis ein quasi-stationärer Zustand erreicht ist. In diesem Beispiel beträgt die Wasserstoffinjektionsrate 0,2 n-m³/h. Linie B markiert das Anlaufen des Katalysators. Die Anlaufzeit und -temperatur des Katalysators werden registriert, wenn die Rekombination 50 % der maximalen Rekombinationsrate erreicht. Die Zeit zwischen den Linien B und C ermöglicht es dem Rekombinator, einen quasi-stationären Zustand zu erreichen. Linie C markiert den Beginn des quasi-stationären Zustands. In einem ersten Test wurde festgestellt, dass zwei Stunden ausreichend sind, um ein Gleichgewicht zu erreichen. Wenn die Wasserstoffinjektion gestoppt wird (Linie D), endet die stationäre Phase des Tests und die dynamische Phase des Tests beginnt. In der dynamischen Phase entfernt der Rekombinator kontinuierlich Wasserstoff aus der Atmosphäre, ohne dass zusätzlicher Wasserstoff injiziert wird.

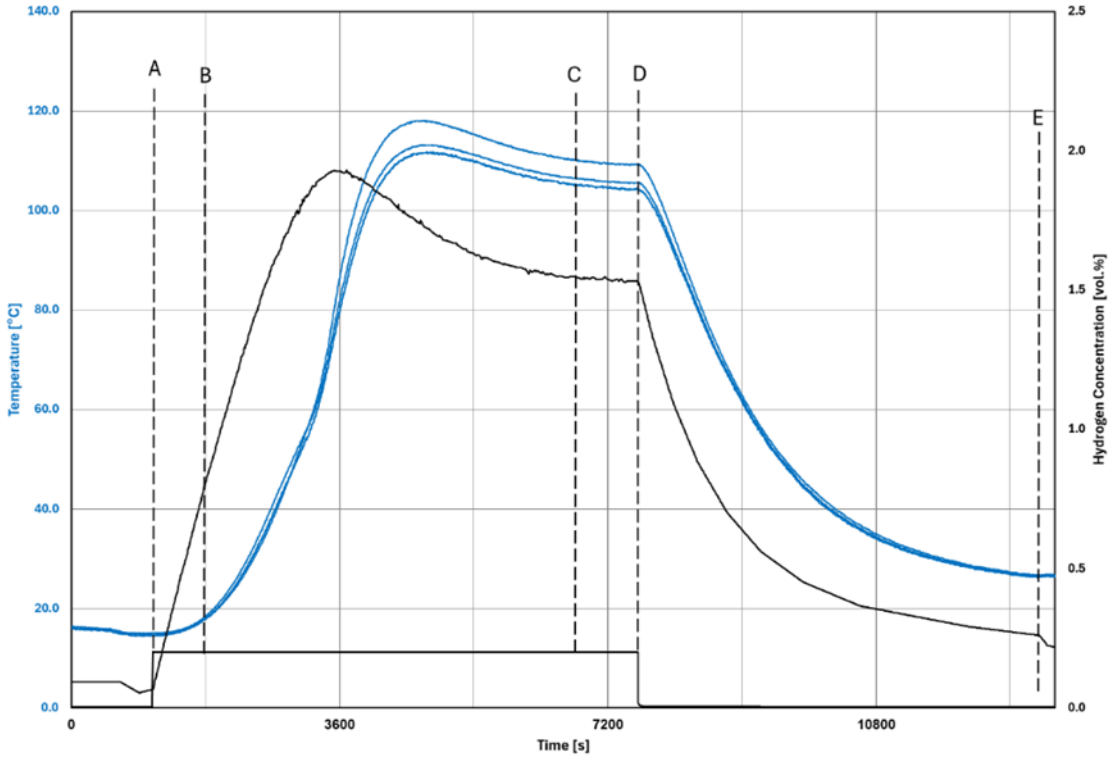

Abbildung 44: Beispiel für das Testverfahren: stationäre und dynamische Phase

Linie E markiert das Ende der dynamischen Phase des Tests, wenn mit dem Spülen des Behälters begonnen wird. Zu diesem Zeitpunkt kann geschlossen werden, dass der Katalysator des Rekombinators nicht mehr reagiert, was durch die Stabilität der Temperatursensoren bestätigt wird. Dies bedeutet das Ende der dynamischen Phase des Experiments. Tabelle 10 zeigt die Anzahl der Rekombinatoren, die Wasserstoff-Einspeiseraten und ob die Bodenventile geöffnet oder geschlossen waren. Die Tests Nr. 01 bis 04 wurden mit geöffnetem Bodenventil des Behälters durchgeführt, um den Behälterdruck streng auf einem konstanten Wert zu halten.

Für Versuche mit dem einzelnen Rekombinator wurden Einspeiseraten zwischen 0,1 n-m³/h und 0,25 n-m³/h mit einer Steigerung von 0,05 n-m³/h ausgewählt. Die maximale Einspeiserate wurde für die Tests mit zwei Rekombinatoren verdoppelt, und weitere Einspeiseraten wurden entsprechend ausgewählt, um die Testmatrix zu vervollständigen.

Tabelle 10: REKO-4-Testmatrix

Test-Nr.	Anzahl der Rekombinatoren	Bodenventil	Wasserstoff-Einspeiserate [n-m³/h]	Anmerkungen
01	1	geschlossen	0,25	
02	1	geschlossen	0,15	
03	1	geschlossen	0,25	
			0,20	
			0,15	
			0,10	
04	1	geschlossen	0,20	
05	1	geschlossen	0,25	
			0,20	
			0,15	
			0,10	
06	1	geschlossen	0,15	
07	1	offen	0,25	
			0,20	
			0,15	
			0,10	
08	1	offen	0,25	
			0,20	
			0,15	
			0,10	
09	2	offen	0,50	
10	2	offen	0,10	
11	2	geschlossen	0,50	
			0,25	
			0,10	
			0,50	Beendet aufgrund von Sauerstoffmangel
12	2	geschlossen	0,50	
13	2	geschlossen	0,40	
			0,20	

Zur Bestimmung der Rekombinationsrate im Gleichgewichtszustand wird eine molare Wasserstoffbilanz eingeführt. Unter stationären Bedingungen bleibt die Wasserstoffkonzentration im Behälter konstant und die Rekombinationsrate kann direkt aus der Einspeiserate bestimmt werden

Bei den Experimenten mit offenem Bodenventil muss der entweichende Wasserstoff berücksichtigt werden. Unter den vorliegenden Bedingungen beträgt die Abweichung zwischen dem exakten Gleichgewicht für die Fälle mit geöffnetem Bodenventil und dem Gleichgewicht für die Fälle mit geschlossenem Behälter weniger als 1 %.

Der Vorteil dieser Methode zur Bestimmung der Rekombinationsrate liegt darin, dass die Unsicherheit der Ergebnisse aus den Messungen des Massendurchflussreglers bzw. des

Sensors abgeleitet werden kann. Dadurch lassen sich komplexe Fehlerfortpflanzungen vermeiden.

Für die Niedrigtemperaturversuche wird der Ventilator eingeschaltet, um den Wasserstoff im gesamten Behälter zu verteilen. Das Testverfahren für den Niedrigtemperaturaufbau ist wie folgt:

- Einspeisung von Wasserstoff mit einer Rate von 0,5 n-m³/h
- Stoppen der Wasserstoffinjektion, damit der Rekombinator arbeiten kann
- Wiederholen der Schritte 1 und 2, bis die Konzentration im Behälter 1 Vol.-% erreicht hat
- Vorgang für jeden Wasserstoff-Schritt wiederholen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Korrelationsmodell

Zunächst werden die Tests mit einem einzelnen Rekombinator behandelt. Abbildung 45 zeigt Test Nummer 03. Auf der primären y-Achse ist die Temperatur über die Zeit aufgetragen. Sowohl die Einlass- als auch die Auslasstemperatur des Rekombinators, TR-4-12 und TR-4-17, zeigen eine Anfangstemperatur der Atmosphäre von etwa 20 °C. Die Temperatur der Atmosphäre steigt im Laufe des Tests an und die Endtemperatur liegt bei etwa 28 °C. Die vier Thermoelemente, die sich auf dem Katalysator befinden, liegen während der gesamten Dauer des Tests konstant nahe beieinander. Die Katalysatortemperaturen sinken mit abnehmender Einspeiserate, da weniger Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche stattfinden.

Auf der sekundären Achse ist die Wasserstoffkonzentration in Vol.-% in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Der Sensor KR-4-20 zeigt eine abnehmende Wasserstoffkonzentration am Einlass bei sinkenden Einspeiseraten. Im Gegensatz dazu zeigt der Sensor KR-4-16 starke Schwankungen aufgrund seiner Position über dem Rekombinator. Hier kommen die kombinierten Auswirkungen von schwankenden Strömungsmustern, hoher Temperatur und hoher Luftfeuchtigkeit zum Tragen, die auch bei der Gastemperaturmessung über dem Rekombinator, TR-17, zu beobachten sind.

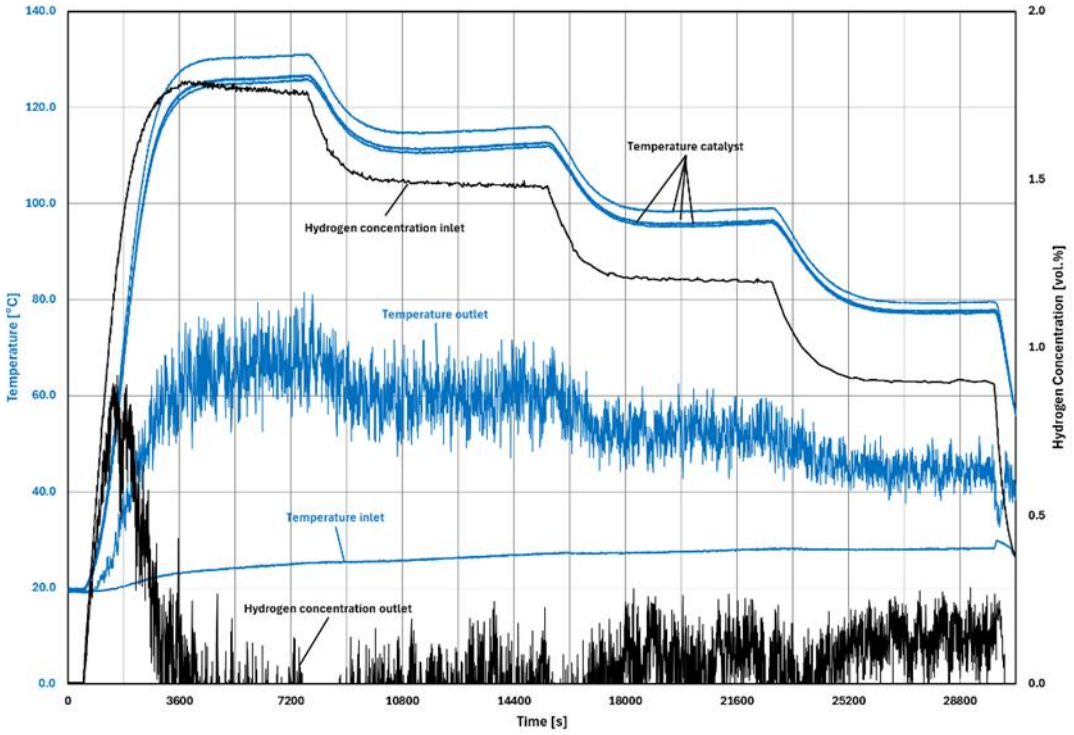

Abbildung 45: Die Katalysatortemperatur und die Wasserstoffkonzentration während des gesamten Tests Nr. 03 – Einzelrekombinator.

Die durchschnittlichen Katalysatortemperaturen während der quasi-stationären Zustände sind in Abbildung 46 dargestellt. TR-16 misst bei allen vier Einspeiseraten eine deutlich höhere Temperatur als TR-13. In ähnlicher Weise misst TR-10 bei allen vier Einspeiseraten eine etwas höhere Temperatur als TR-14. TR-16 weist aufgrund der erzeugten und anschließend von den benachbarten Platten übertragenen Wärme eine erhöhte Temperatur auf. Da auf beiden Seiten keine benachbarten Katalysatorplatten vorhanden sind, weist TR-10 im Vergleich zu TR-16 eine niedrigere Temperatur auf. Der Unterschied zwischen den Temperaturen einer inneren Katalysatorplatte und einer äußeren Platte entspricht einem ähnlichen Ergebnis wie bei zuvor untersuchten Rekombinatoren. Im Gegensatz zu zuvor untersuchten Rekombinatoren weist die Oberkante der Katalysatorplatten jedoch eine höhere Temperatur auf als die Unterkante der Katalysatorplatten. Bei zuvor untersuchten Rekombinatoren ist die Unterkante, mit der das Einlassgas zuerst in Kontakt kommt, deutlich heißer als die Oberkante, da aufgrund einer über den Platten gebildeten Grenzschicht an der Unterkante mehr Reaktionen stattfinden als an der Oberkante.

Abbildung 47 veranschaulicht die Phänomene, die sich aus dem Testverfahren ergeben. Die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen am Einlass und Auslass sind schwarz dargestellt (rechte vertikale Achse), während die gemessenen Gastemperaturen am Einlass und Auslass blau dargestellt sind (linke vertikale Achse).

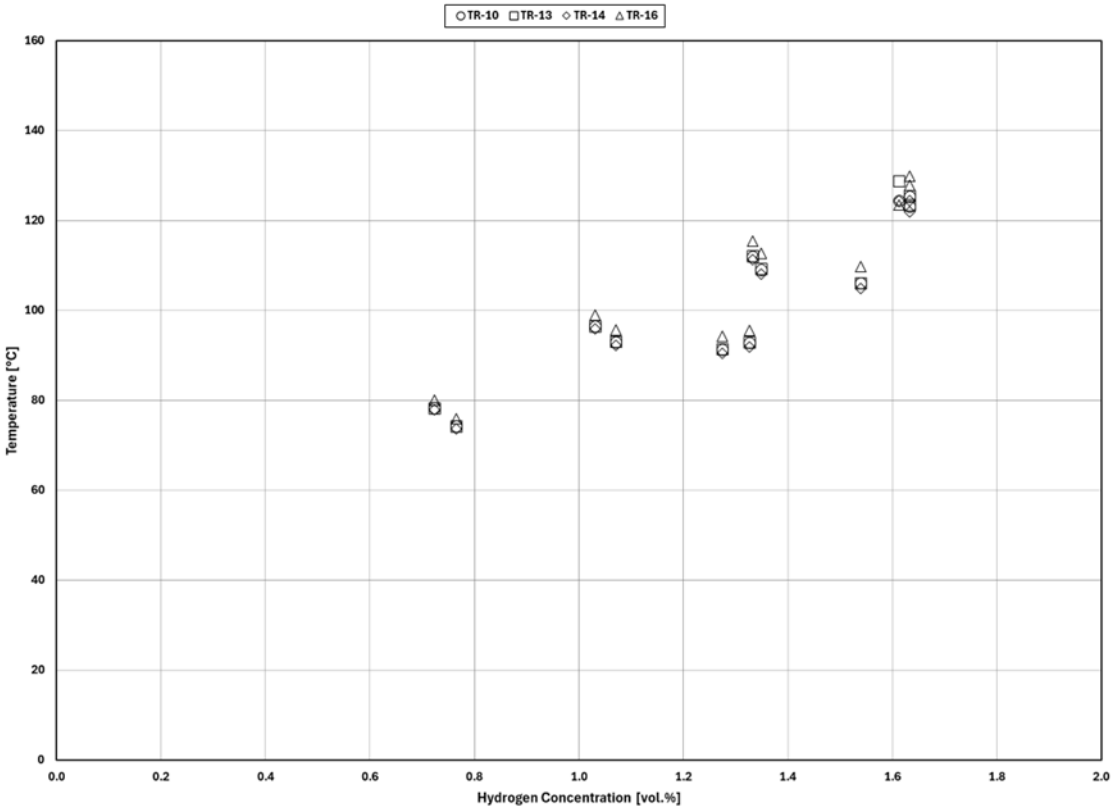

Abbildung 46: Temperatur im Vergleich zur Wasserstoffkonzentration für die Experimente 1, 2, 3 und 5

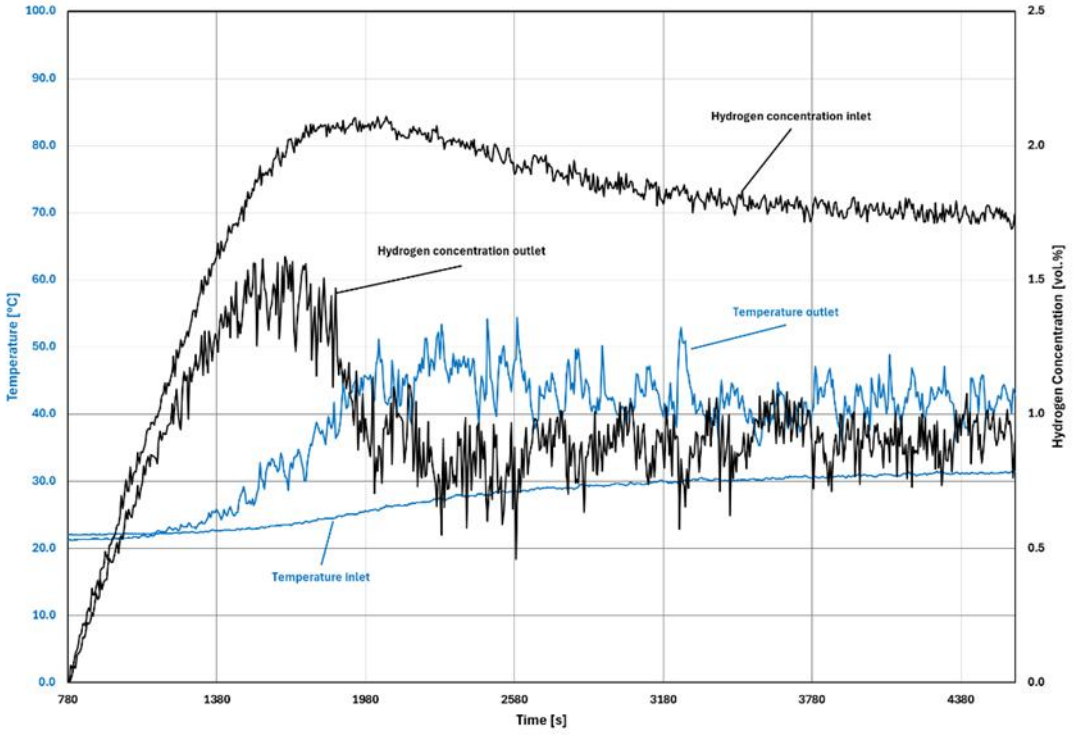

Abbildung 47: Messungen der Gastemperatur und Wasserstoffkonzentration während Test Nr. 09 (Wasserstoff-Einspeiserate: 0,5 n-m³/h)

Nach 780 s beginnt die Wasserstoffinjektion mit einer Rate von 0,5 n-m³/h. Die Wasserstoffkonzentration am Einlass und am Auslass beginnt proportional mit der Zeit anzusteigen. Bei einer Wasserstoffkonzentration von etwa 0,5 Vol.-% beginnen beide Signale auseinanderzulaufen. Während die Konzentration am Einlass des Rekombinators weiterhin mit mehr oder weniger derselben Geschwindigkeit ansteigt, steigt die Konzentration am Auslass bis zu einem Maximum bei etwa 1600 s an. Als Zeichen für den Betrieb des Rekombinators sinkt der Sensor dann trotz starker Schwankungen auf einen stabilen Wert zwischen 0,75 und 1,0 Vol.-%. Ein weiterer Indikator für den Betrieb des Rekombinators ist die gemessene Gastemperatur am Auslass. Die Abweichung von der Einlassgastemperatur beginnt sich nach 1000 s zu entwickeln, was die katalytische Aktivität der exothermen Reaktion zeigt. Im stationären Zustand schwankt der Wert zwischen 38 und 48 °C.

Die am Einlass des Rekombinators gemessene Wasserstoffkonzentration steigt an, bis der Betrieb des Rekombinators mit der Wasserstoffeinspeisung im Gleichgewicht ist. Ein Maximalwert von 2,1 Vol.-% wird nach etwa 2000 s erreicht. Im Gleichgewichtszustand erreicht die Wasserstoffkonzentration einen Endwert von 1,75 Vol.-%. Die am Einlass des Rekombinators gemessene Temperatur zeigt den allgemeinen Anstieg der Gastemperatur im Inneren von REKO-4 während des Rekombinationsprozesses von 22 °C auf 31 °C am Ende des Tests. Insgesamt ist die Gastemperatur im oberen Bereich des Behälters etwas höher, wie aus den Feuchtigkeitsmessungen in Abbildung 48 hervorgeht. Während die am Boden und am oberen Ende des Behälters gemessene absolute Feuchtigkeit mit Werten zwischen 23 und 27 g/m³ sehr ähnlich bleibt, ist die relative Feuchtigkeit am oberen Ende mit etwa 56 % deutlich niedriger als am Boden mit etwa 83 %, was auf eine Gastemperatur von 35 °C am oberen Ende des REKO-4 zurückzuführen ist.

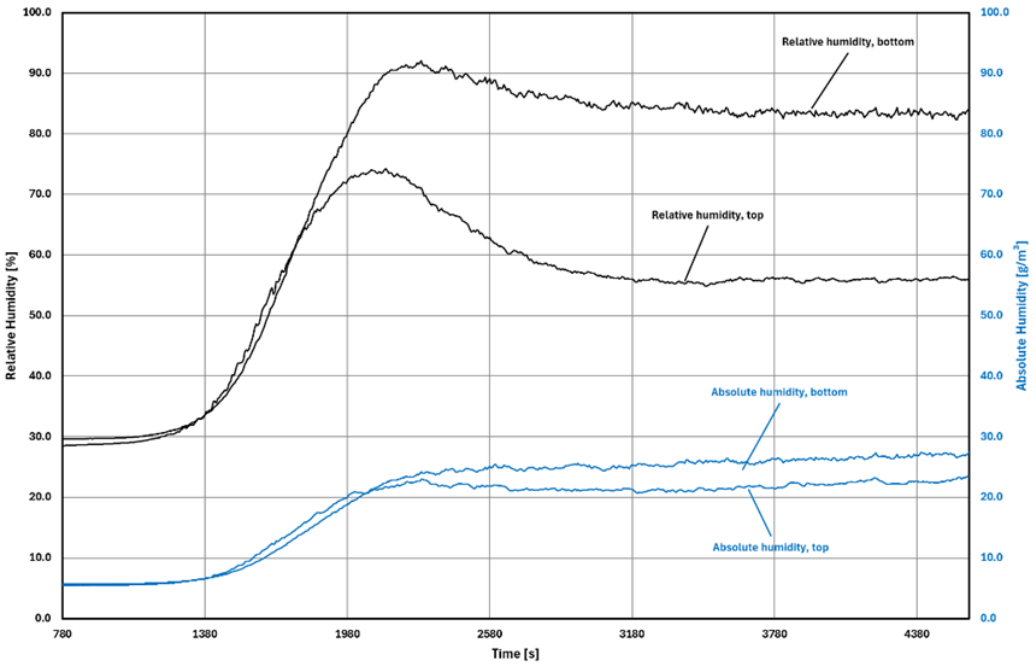

Abbildung 48: Messungen der Feuchtigkeit (relativ und absolut) während Test Nummer 09

Abbildung 49 und Abbildung 50 zeigen den Unterschied in der Druckentwicklung für Test Nummer 03, bei dem das Bodenventil geöffnet war, und Test Nummer 06, bei dem das Bodenventil geschlossen war.

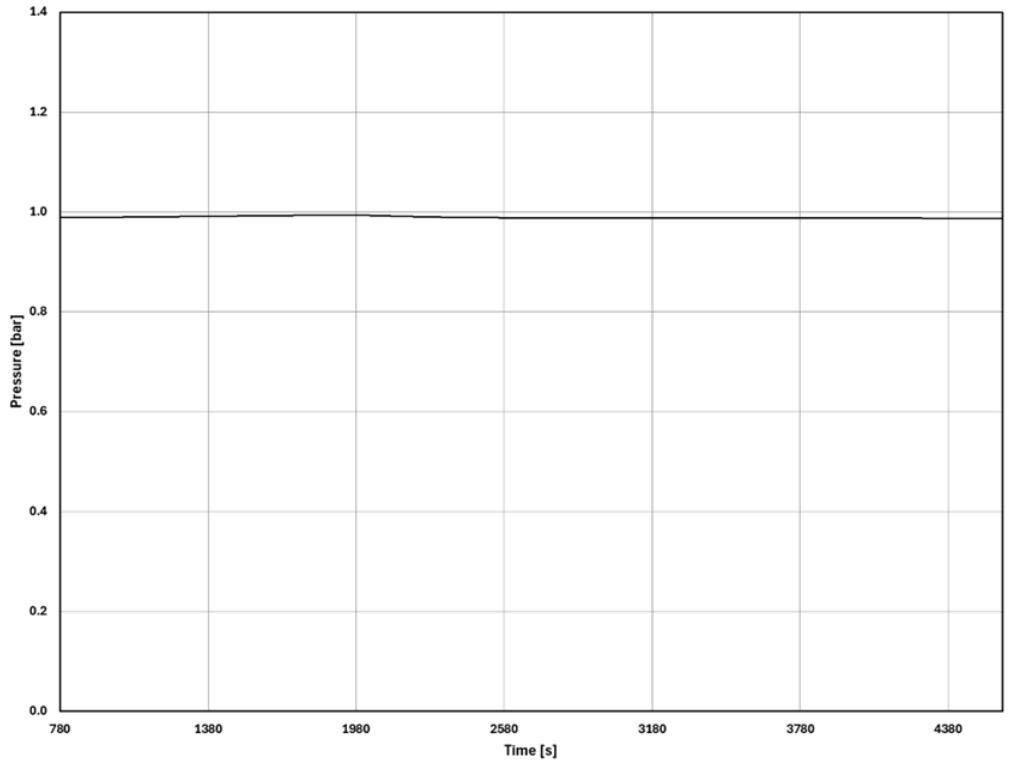

Abbildung 49: Druckentwicklung während Test Nr. 09 mit geöffnetem Bodenventil

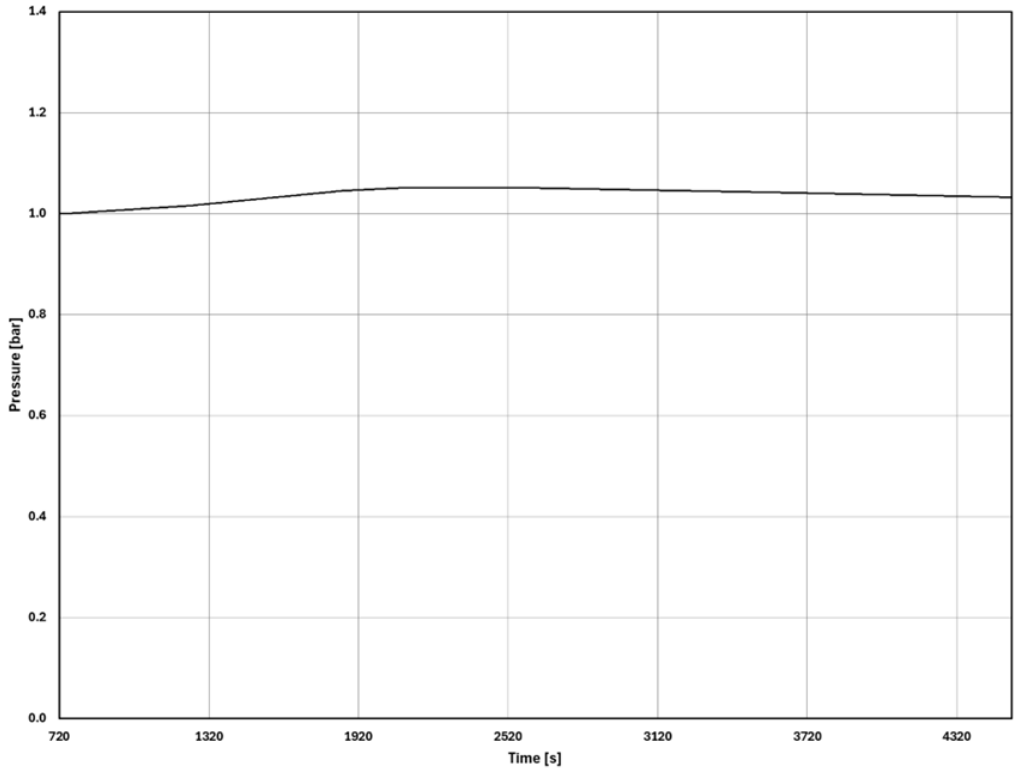

Abbildung 50: Druckentwicklung während Test Nr. 12 mit geschlossenem Bodenventil

Während Test Nr. 05 wurde ein Zustand der Sauerstoffunterversorgung erreicht, wie in Abbildung 51 zu sehen ist. Nach der Änderung der Wasserstoffinjektionsrate von 0,1 n-m³/h auf 0,5 n-m³/h bei 21.900 s hatten die gemessenen Werte bei etwa 24.300 s fast ein Gleichgewicht erreicht. Es stellte sich jedoch heraus, dass der in der Atmosphäre des Behälters vorhandene Sauerstoff bereits weitgehend verbraucht war (blaue Linie). Bei etwa 24.300 s führt der Sauerstoffmangel zu einem kontinuierlichen Rückgang der Rekombinationsrate, was sich in einem deutlichen Anstieg der Wasserstoffkonzentration im Inneren des Behälters zeigte.

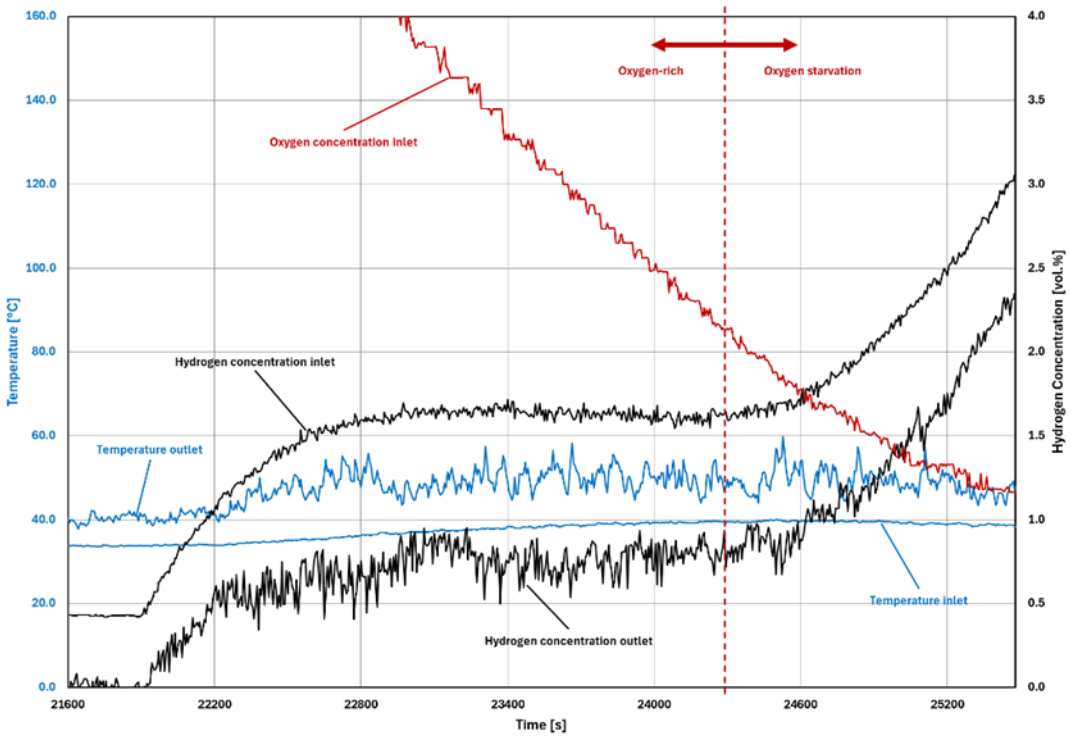

Abbildung 51: Sauerstoffmangel, beobachtet in Test Nr. 11

Abbildung 52 zeigt die Rekombinationsraten, die für den einzelnen Rekombinator (geschlossene Symbole) und für die beiden Rekombinatoren (offene Symbole) als Funktion der stationären Wasserstoffkonzentrationen bestimmt wurden. Wie erwartet sind die Raten bei den Tests mit den beiden Rekombinatoren doppelt so hoch.

Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten liegen die beobachteten Abweichungen in einem vertretbaren Bereich. Nur in Test Nr. 04 wurde das thermische Gleichgewicht nicht sichtbar erreicht, obwohl die Injektion mehr als 5 Stunden dauerte. Dies ist der Test mit der niedrigsten anfänglichen Injektionsrate, siehe Tabelle 10. In anderen Tests, bei denen die niedrige Rate von 0,1 n-m³/h später während des Experiments eingestellt wurde, war der Rekombinator eindeutig bereits thermisch entwickelt und das Gleichgewicht wurde bei einer deutlich niedrigeren Konzentration erreicht.

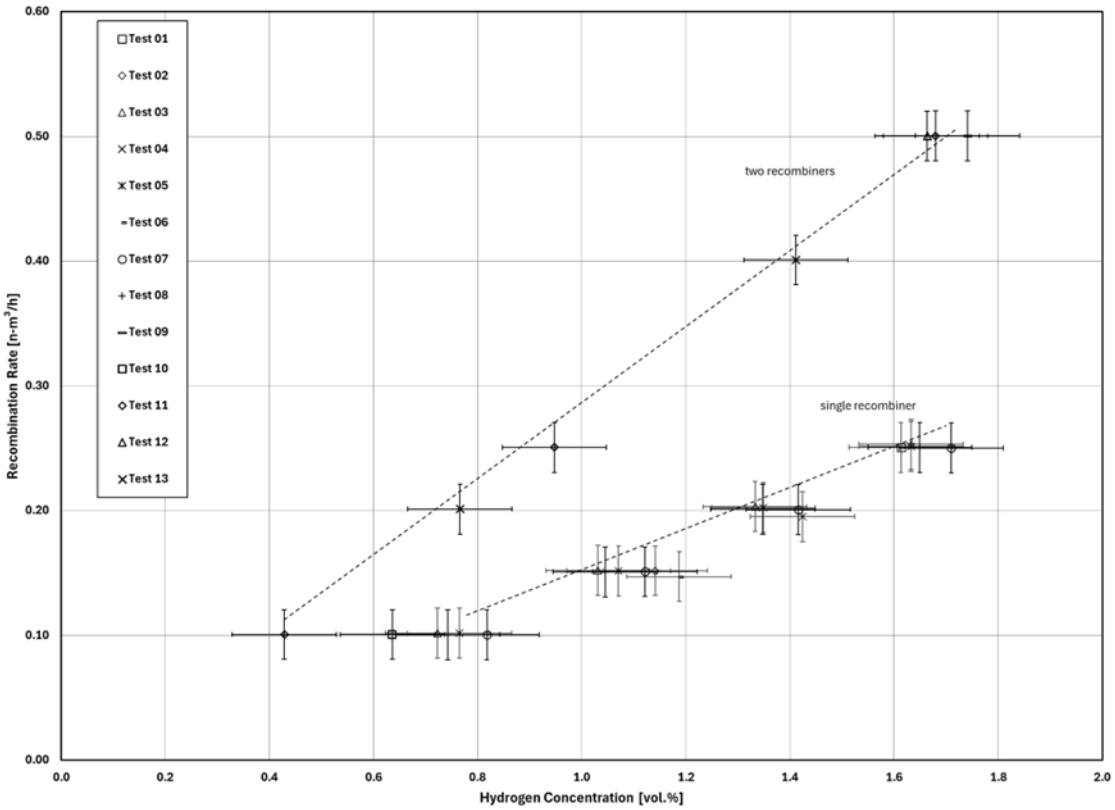

Abbildung 52: Steady-State-Rekombinationsraten für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen für Tests mit einem und zwei Rekombinatoren

Der Beginn der katalytischen Reaktion wurde in allen Fällen bei etwa 0,5 Vol.-% beobachtet. Abbildung 53 zeigt die Rekombinationsrate pro Einlassquerschnitt (418 cm²) für einen einzelnen Rekombinator, als Funktion der Wasserstoffkonzentration. Die Ergebnisse zeigen einen konsistenten Trend über den gesamten Messbereich. Aus den Daten wurde eine Korrelation abgeleitet, die wie folgt lautet: $rate_{H2} = a + b \cdot y_{H2}$ in n-m³/(h m²) mit a = – 0,8605 und b = 4,015. Diese Korrelation gilt für Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0,5 Vol.-% und 2,0 Vol.-%. Die volle Rate kann als erreicht angesehen werden, sobald der Light-off bei etwa 1,7 Vol.-% eingetreten ist.

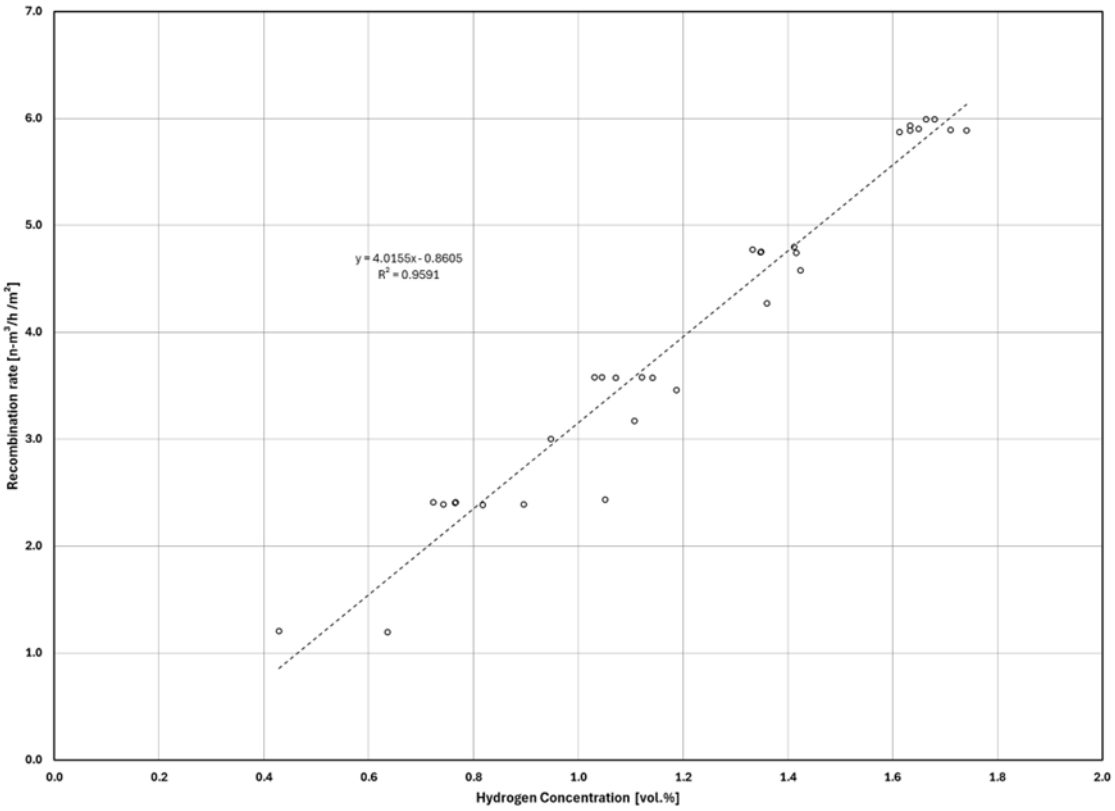

Abbildung 53. Rekombinationsrate pro Einlassquerschnitt als Funktion der Wasserstoffkonzentration für beide Rekombinator-Anordnungen

Rekombinationsraten bei niedrigen Temperaturen

Abbildung 54 zeigt die berechneten Molzahlen über die Zeit, die aus den experimentellen Ergebnissen berechnet wurden. Aus der Steigung der Verarmungskurven ergibt sich die Rekombinationsrate in mol/s.

Tabelle11 zeigt die Umrechnung der Einheiten in n-m³/h. Dies ermöglicht den Vergleich der Rekombinationsraten aus den Niedrigtemperaturversuchen mit den Versuchen mit einem und zwei Rekombinatoren, Abbildung 55. Die Niedrigtemperaturdaten passen insgesamt gut zu den bei Umgebungstemperatur erzielten Ergebnissen. Aufgrund der größeren Unsicherheiten streuen die Niedrigtemperaturdaten stärker.

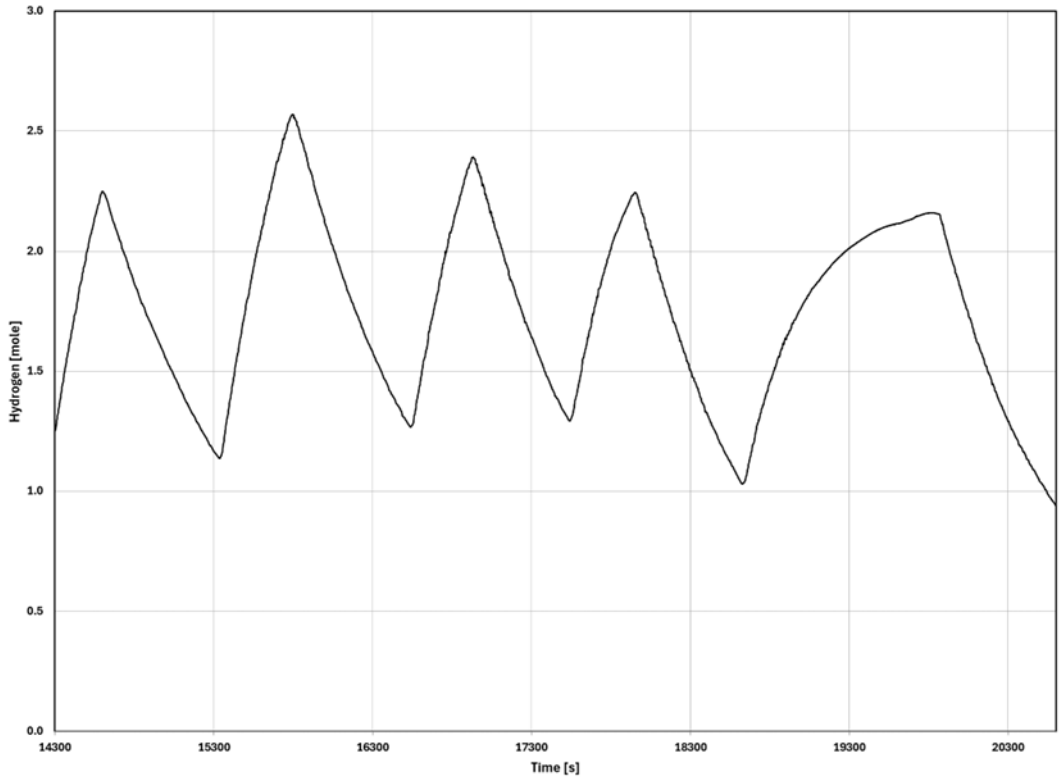

Abbildung 54: Wasserstoff im Versuchsbehälter vs. Zeit

Tabelle 11: Rekombinationsraten für die Verarmungskurven

	Rate, mol/s	Rate, mol/h	Rate, n-m³/h
Verbrauch Nr. 4	-0,0019	-6,84	-0,15336
Verringerung Nr. 5	-0,0023	-8,28	-0,18565
Verringerung Nr. 6	-0,0022	-7,92	-0,17758
Verringerung Nr. 7	-0,0022	-7,92	-0,17758
Verringerung Nr. 8	-0,0022	-7,92	-0,17758

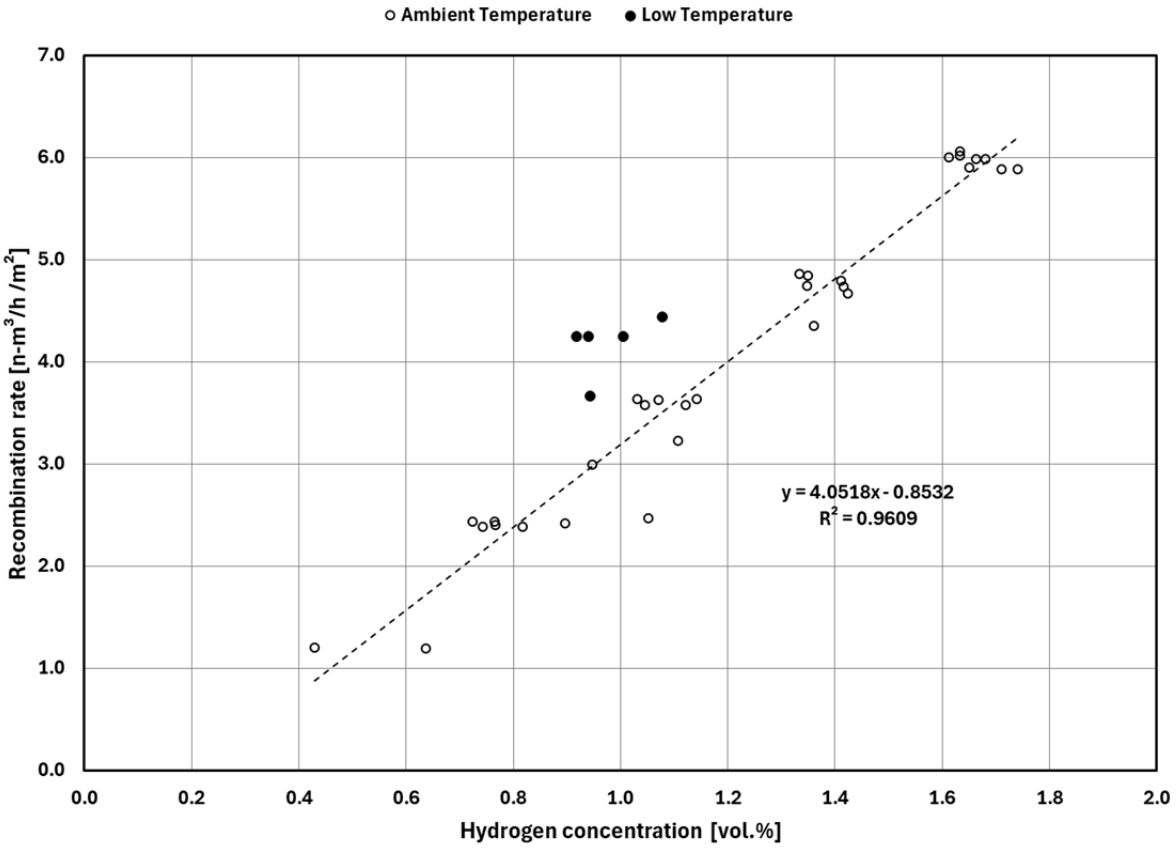

Abbildung 55: Vergleich der Niedrigtemperatur-Rekombinationsrate, Test 14, mit den Rekombinationsraten bei Umgebungstemperatur

Vergleich mit Rekombinatoren aus der Kerntechnik

Die neue Korrelationsrate für den Hawker-Rekombinator kann verwendet werden, um die Rekombinationsraten mit denen verschiedener Arten von katalytischen Rekombinatoren zu vergleichen, die in Kernkraftwerken verwendet werden. Zu diesem Zweck wurden die mit dem Korrelationsmodell für Framatome-Rekombinatoren erhaltenen Rekombinationsraten für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0,6 Vol.% und 2,0 Vol.% berechnet. Zum Vergleich mit den Hawker-Daten wurde der Druck auf 1 bar eingestellt.

Das Framatome-Korrelationsmodell verwendet zwei Modellparameter für die verschiedenen Rekombinatortypen. Der kleinste Rekombinator (FR90/1-150) hat einen Einlassquerschnitt von 332 cm², der größte (FR90/1-1500) einen Querschnitt von 5.053 cm². Der Einlassquerschnitt des Rekombinators FR90/1-320 (614 cm²) entspricht in etwa dem Querschnitt des Hawker-Rekombinators (544 cm²). Der grundlegende Unterschied zum Hawker-Rekombinator ist der Kamin, der sich oberhalb des Katalysatorabschnitts befindet, der bei den drei kleineren Typen eine Gesamthöhe von 1 m und bei den drei größeren Typen eine Gesamthöhe von 1,4 m hat.

Abbildung 56 zeigt einen Vergleich der mit den Korrelationsmodellen ermittelten Rekombinationsraten pro Einlassquerschnitt. Es ist offensichtlich, dass die Hinzufügung

eines Kamins beim Framatome-Design die Rekombinationskapazität deutlich erhöht. Bei dem Rekombinator vom Typ FR90/1-320, der einen ähnlichen Einlassquerschnitt wie der Hawker-Rekombinator hat, ist die Rekombinationsrate bei 2 Vol. % mehr als dreimal so hoch. Bei den Rekombinatoren mit großem Kamin (1,4 m) sind die Rekombinationsraten etwa 4,5- bis 5,5-mal höher.

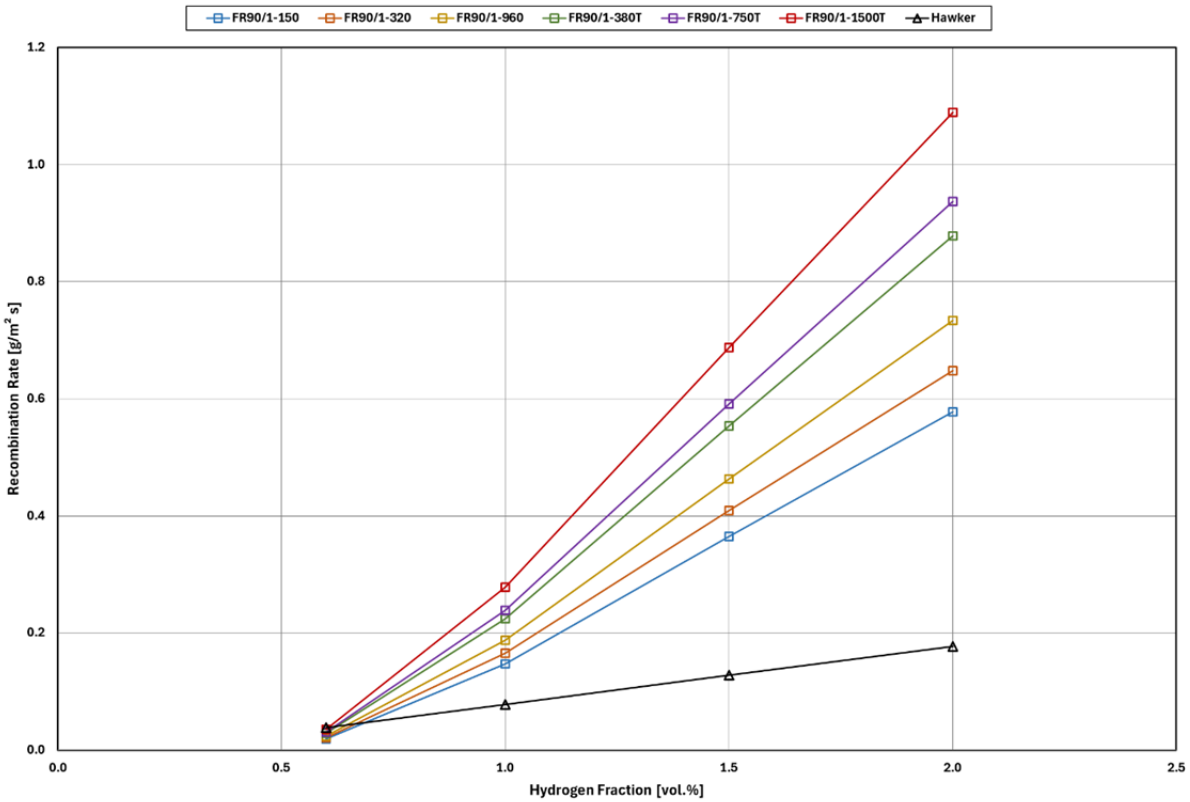

Abbildung 56: Berechnete Rekombinationsraten für Rekombinatoren von Framatome und Hawker (bezogen auf die Einlassquerschnitte)

Beim Vergleich der Rekombinationsraten in Bezug auf das Rekombinatorvolumen bietet der Hawker-Rekombinator eine deutlich bessere Leistung als die Framatome-Rekombinatoren. Abbildung 57 zeigt die berechneten Werte. Bei 2 Vol.-% sind die Hawker-Raten fast viermal höher als die Framatome-Raten. Insbesondere bei niedrigeren Wasserstoffkonzentrationen scheint der Hawker-Rekombinator erhebliche Vorteile zu haben, da seine Leistung nicht von der Entstehung einer Kaminströmung abhängt. Daher ist der Hawker-Rekombinator aufgrund seiner kompakten Bauweise in kleinen Räumen und geometrisch beengten Bereichen nützlich, während Framatome-Rekombinatoren in großen Räumen möglicherweise effizienter sind.

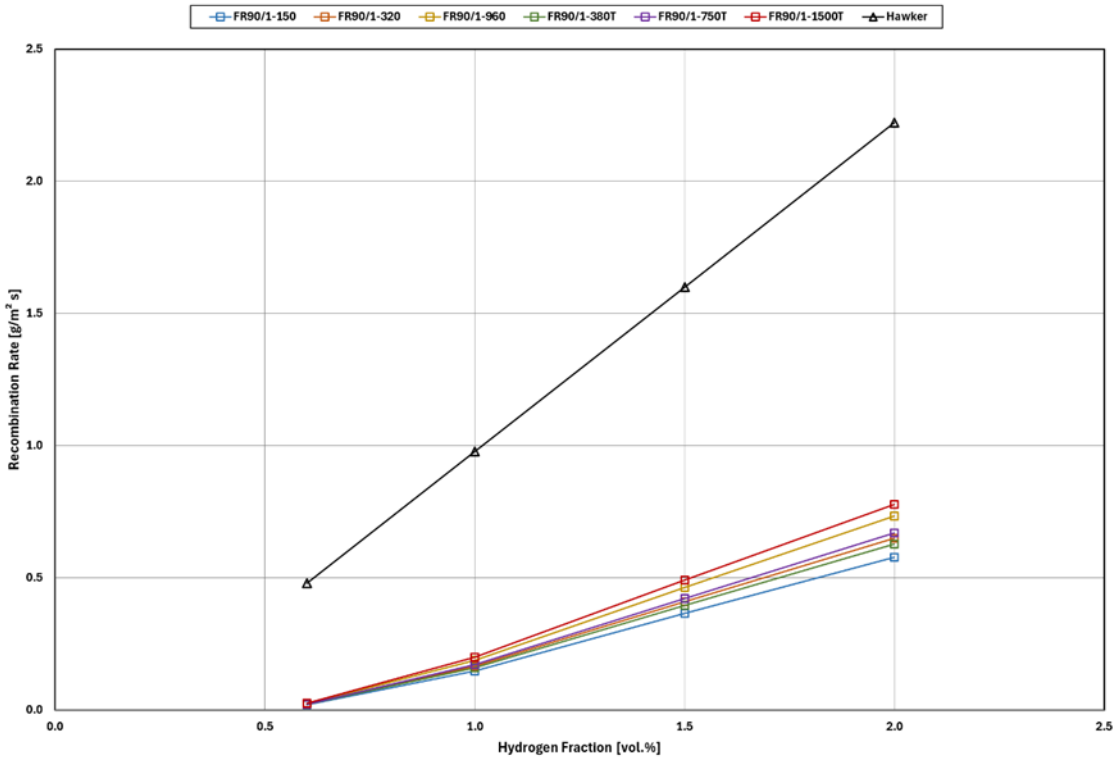

Abbildung 57: Berechnete Rekombinationsraten für Rekombinatoren von Framatome und Hawker (bezogen auf das Rekombinatorvolumen)

VI. Ergebnisse der anderen Teilprojekte

Durch die Behandlung sicherheitsrelevanter Fragen im Zusammenhang mit der Speicherung und dem Transport von kryogenem Wasserstoff trägt das Projekt dazu bei, die Einführung von LH2-Speicher- und Transporttechnologien mittelfristig zu erleichtern. Die Weiterentwicklung von Methoden zur Sicherheitsbewertung wird mittelfristig ausgereiftere Instrumente zur Unterstützung der sicheren Einführung von Wasserstofftechnologien liefern.

1. AP 1: Stand der Technik und Identifikation von Szenarien (IRSN/Frankreich)

Die erste Sichtung ergab, dass für die Konstruktion von LH2-Schiffen noch keine Vorschriften, Normen und Standards für die Bunkerung von LH2 entwickelt wurden. Nur wenige Vorschriften für den Transfer von LH2 konnten für die Bunkerung angepasst werden. Ein Beispiel für eine solche Vorschrift ist „Sicherheit bei der Lagerung, Handhabung und Verteilung von flüssigem Wasserstoff“, Doc 06/19, verfasst von der European Industrial Gases Association (EIGA). Die bestehenden Vorschriften basieren überwiegend auf LNG. Aufgrund der erheblichen Unterschiede zwischen den physikalischen Eigenschaften von LH2 und LNG muss die Übernahme jedoch sorgfältig erfolgen.

Det Norske Veritas (DNV) führte für die norwegische Straßenverkehrsbehörde eine Reihe von LH2-Freisetzungstests durch, um mehr Informationen über Flüssigwasserstofflecks zu erhalten. Die Tests wurden in einem 30 m³ großen, geschlossenen Containerraum durchgeführt, der mit einem 13 m hohen Lüftungsschacht verbunden war. Der Container war mit Thermoelementen und Sauerstoffsensoren in verschiedenen Höhen und Entfernungen vom Leckageort ausgestattet. Die Testergebnisse liefern wertvolle Informationen über den zu erwartenden Temperaturbereich für die Bildung gasförmiger Wasserstoff-Luft-Gemische. So lagen beispielsweise die Temperaturmessungen unter der Decke, wo Rekombinatoren installiert würden, im Bereich von bis zu -90 °C. Basierend auf dieser Studie wurden die die Versuchsanlagen am CNRS (Brennkammer), FZJ (Rekombinationsanlagen) und KGU (Katalysatorprüfung) modifiziert, um so weit wie möglich diesen Temperaturbereich zu ermöglichen.

2. AP 2: Grundlagen der Verbrennung bei niedrigen Temperaturen (CNRS/Frankreich)

Seit mehreren Jahrzehnten werden die Verbrennung von Wasserstoff und die Phänomene, die eine Explosion auslösen, untersucht. Auf der Grundlage dieser Studien liegen zahlreiche Daten zur Explosion von Wasserstoff unter Standardbedingungen hinsichtlich Druck und Temperatur vor. Allerdings gibt es nur wenige Erkenntnisse über die Explosionsneigung von Wasserstoff unter kryogenen Bedingungen, die eine wesentliche Veränderung der Verbrennungseigenschaften bewirken.

In dieser Studie wird eine zylindrische Bombe mit konstantem Volumen und einem Innenvolumen von 4,6 l verwendet, um die Zündgrenzen von Wasserstoff-Luft in einem Temperaturbereich von 20 °C bis –30 °C zu ermitteln. Die axiale Richtung der zylindrischen Bombe ist für optische Beobachtungen zugänglich, sodass Hochgeschwindigkeitskameras für die Schlierenvisualisierung der Flammenkontur eingesetzt werden können. Ein Drucksensor, der bündig mit der Innenwand der Bombe angebracht ist, misst den dynamischen Druck während der Verbrennung des mit der Partialdruckmethode hergestellten Gemisches. Das Gemisch wird bei Umgebungstemperatur in die abgekühlte Bombe eingespritzt und gezündet (mit einem Lichtbogen von einigen Dutzend mJ), sobald das Gas die gewünschte Temperatur erreicht hat. Die Entflammbarkeitsgrenzen werden somit aus dem Druckanstieg im Inneren der Bombe und der visuellen Beobachtung der Flamme bestimmt. Derzeit liegen nur Entflammbarkeitsgrenzen für sich nach oben ausbreitende Flammen in einem Rohr vor[15,16]. EU- und US-Normen für Zündgrenzen-Messungen stützen sich auf den Druckanstieg (jeweils 5 % und 7 % des anfänglichen Druckanstiegs) und/oder die visuelle Beobachtung der Flammenkernausbreitung, um die Zündgrenzen zu bewerten. Hier wird das visuelle Kriterium verwendet, da es das Strengste ist. Die logistische Regression wird an die binären Ergebnisse (0: keine Entzündung, 1: Entzündung) angepasst, um die Zündgrenzen zu bestimmen.

In der Literatur finden sich mehrere Korrelationen, die die Entflammbarkeitsgrenzen als Funktion der Anfangstemperatur ausdrücken: Zabetakis[17], Kondo et al.[18], Britton und Frurip[19], Schroeder und Holtappels[20]. Diese Korrelationen werden verwendet, um die Zündgrenzen für Anfangstemperaturen zwischen 90 und 300 K zu bewerten. Abbildung 58 veranschaulicht die Schätzung der oberen Entflammbarkeitsgrenze (UFL) und der unteren Zündgrenze (LFL) auf der Grundlage der Korrelationen und enthält auch Zündgrenzen bei Anfangstemperaturen von 130 bis 300 K, die in experimentellen Studien von verschiedenen Autoren ermittelt wurden (Karim et al. und Wierzba et al.) ermittelt wurden. Bei der unteren Entflammbarkeitsgrenze ist eine Diskrepanz zwischen den experimentellen Werten von Karim et al. und Wierzba et al. zu beobachten. Die Daten von Karim et al. zeigen, dass die Abnahme der Anfangstemperatur einen größeren Einfluss hat als in den Ergebnissen von Wierzba et al. Was die Korrelationen betrifft, so besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Zabetakis, Kondo et al. und Britton und Frurip, während die Schätzung von

---

[15] Karim, G. A., Wierzba, I. and Boon, S., The Lean Flammability Limits in Air of Methane, Hydrogen and Carbon Monoxide at Low Temperatures, Cryogenics, 24, 1984, pp. 305-308.

[16] Wierzba, I., Harris, K. and Karim, G., Effect of Low Temperature on the Rich Flammability Limits in Air of Hydrogen and Some Fuel Mixtures Containing Hydrogen, International Journal of Hydrogen Energy, 17, 1992, pp. 149-152.

[17] Zabetakis, M. G., Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors, U.S. Bureau of Mines Bulletin No. 627, 1965.

[18] Kondo, S., Takizawa, K., Takahashi, A., Tokuhashi, K. and Sekiya, A., A Study on Flammability Limits of Fuel Mixtures, Journal of Hazardous Materials, 155, 2008, pp. 440-448.

[19] Britton, L. G. and Frurip, D. J., Further Uses of the Heat of Oxidation in Chemical Hazard Assessment, Process Safety Progress, 22, 2003, pp. 1-19.

[20] Schroeder, V. and Holtappels, K., Explosion Characteristics of Hydrogen-Air and Hydrogen-Oxygen Mixtures at Elevated Pressure, Proc. International Conference on Hydrogen Safety (ICHS-2005), Pisa, Italy, September 7-9, 2005.

Schroeder und Holtappels einen geringeren Einfluss der Anfangstemperatur auf die LFL zeigt. Auf der Seite der UFL besteht eine große Diskrepanz zwischen der Schätzung von Zabetakis und der von Kondo et al. Die Korrelation von Zabetakis gibt die Daten von Wierzba et al. sehr gut wieder.

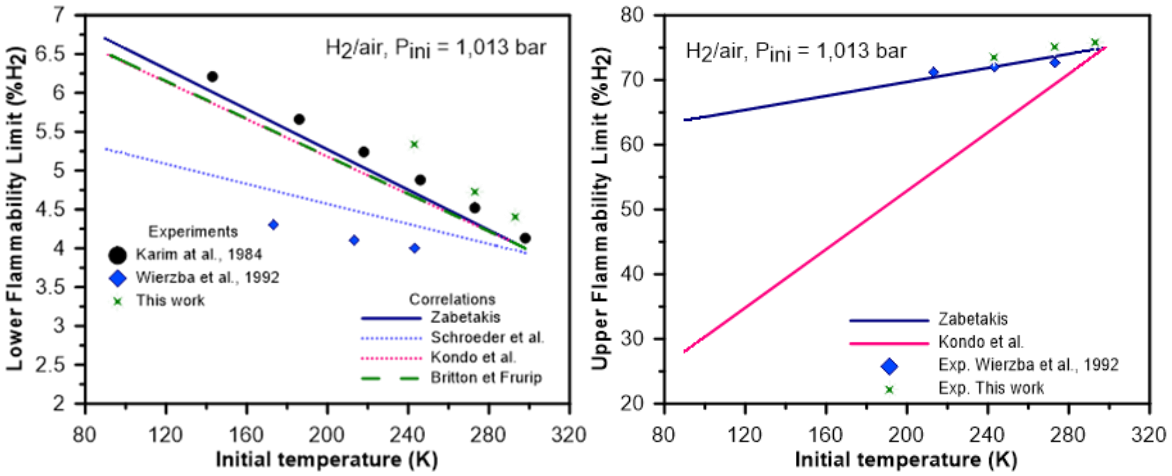

Abbildung 58: Zündgrenzen, gemessen in einer Brennkammer mit konstantem Volumen (STACY), im Vergleich zur aufwärtsausbreitenden Flamme in einem Rohr (Karim et al. und Wierzba et al.) und zu den Korrelationen von Zabetakis, Kondo et al., Britton und Frurip, Schroeder und Holtappels

Eine umfangreiche Versuchsreihe wurde vom CNRS (> 1000 Durchläufe, 300 Versuchsbedingungen) für Temperaturen von 20 °C bis -12 °C durchgeführt. Die zylindrische Versuchsvorrichtung wurde entsprechend angepasst, siehe Abbildung 59.

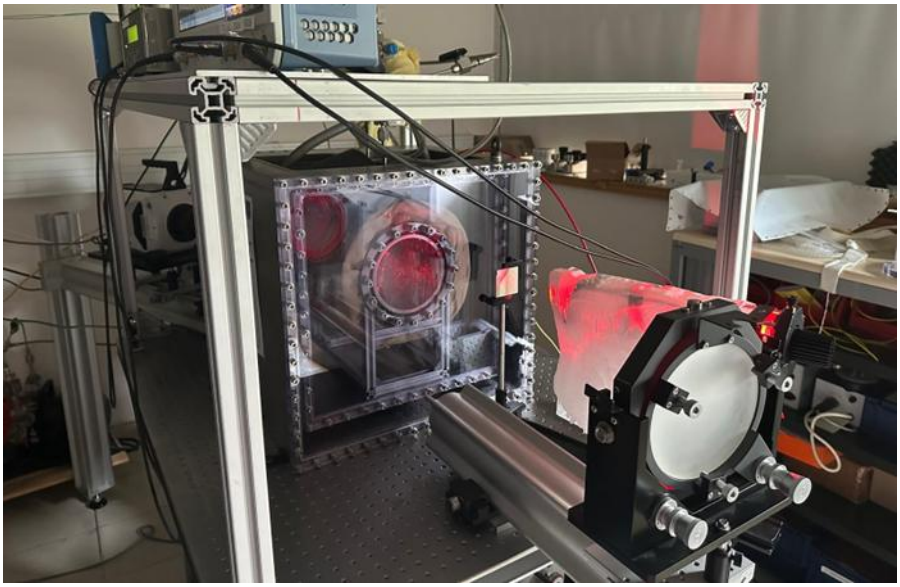

Abbildung 59: Versuchsaufbau am CNRS

Die Ergebnisse im Vergleich zur Literatur in Abbildung 58 zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den Experimenten im Rohr und in der Bombe mit konstantem Volumen. Für die LFL besteht eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten von Karim et al. und mit den drei Korrelationen aus der Literatur. Unsere Daten sagen einen starken Einfluss der Anfangstemperatur auf die LFL voraus, im Gegensatz zu den Daten von Wierzba et al. und der Korrelation von Schroeder und Holtappels. Für die UFL besteht eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten von Wierzba et al. und der Korrelation von Zabetakis. In dieser Arbeit war die Zündenergie höher als 2 J, um sicherzustellen, dass dem System genügend Energie zugeführt wurde. Es ist unklar, ob die Diskrepanzen nicht auf einige experimentelle Konfigurationen zurückzuführen sind, die nicht gut beschrieben und/oder bewertet wurden.

Die zeitliche Entwicklung des Drucks im zylindrischen Behälter wird vom Druckwandler gemessen und aufgezeichnet. Aus diesem Profil lässt sich der maximale Überdruck ableiten, der mit ΔP_{max} bezeichnet wird. Der maximale theoretische Druck, der bei einer vollständigen adiabatischen Verbrennung in einem geschlossenen Behälter erreicht werden kann, lässt sich unter Berücksichtigung der einzelnen Spezies berechnen, die an der detaillierten Verbrennung von Wasserstoff in Luft beteiligt sind. Dieser theoretische maximale Überdruck wird mit ΔP_{aicc} bezeichnet. Der Vergleich zwischen dem experimentellen ΔP_{max} und dem theoretischen ΔP_{aicc} zeigt, ob die Verbrennung vollständig ist.

In Abbildung 60 wird der maximale experimentelle Überdruck ΔP_{max} (Symbole) mit dem theoretischen maximalen Überdruck ΔP_{aicc} (gestrichelte Linie) verglichen. Ein starker Anstieg ist bei etwa 9 Vol.-% Wasserstoff zu erkennen, was dem „Severity limit“ entspricht. Diese Grenze variiert nicht wesentlich mit der Anfangstemperatur. Eine Verringerung der Anfangstemperatur führt zu einem Anstieg von ΔP_{max} sowie von ΔP_{aicc}. Der nach der Verbrennung in einem Behälter mit konstantem Volumen erreichte maximale Druck bleibt bei einer Umgebungstemperatur von über 10 Vol.-% Wasserstoff in der Luft größer als dieser Wert.

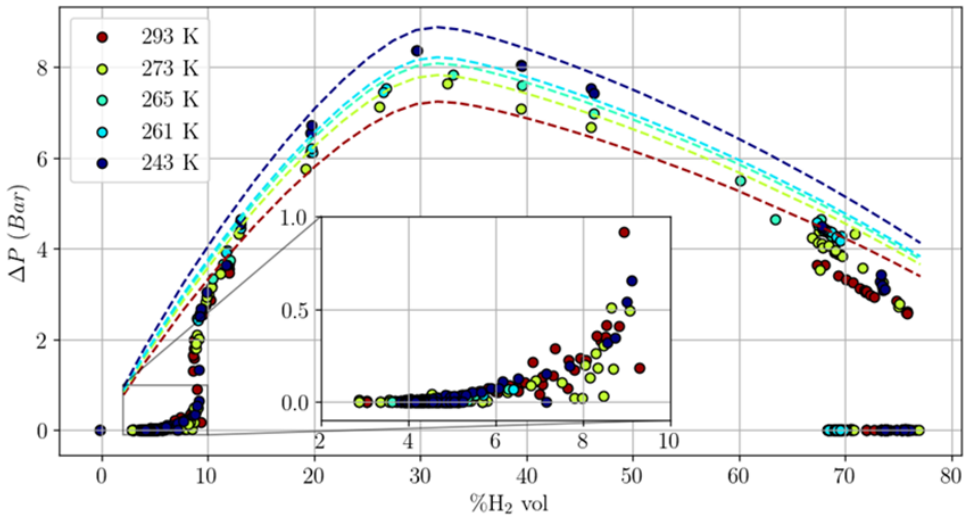

Abbildung 60: Gemessener max. Überdruck ΔP_{max} im Vergleich zum theoretischen max. Überdruck ΔP_{aicc} bei adiabatischer isochorer vollständiger Verbrennung

Die Flammenstruktur für Gemische, die anfänglich bei 273 K liegen, ist in Abbildung 61 für 5,5 Vol.-% H_2, 8,9 Vol.-% H_2 und 10,3 Vol.-% H_2 dargestellt. Diese drei Fälle veranschaulichen Bedingungen unterhalb, an und oberhalb des „Severity Limits“. Der Druckanstieg steht in direktem Zusammenhang mit dem Volumen des verbrennenden Frischgases. Bei 5,5 Vol.-% H_2 in Luft führt die Zündung zu einer kleinen Flamme, die die obere Wand erreicht und erlischt. Bei 8,9 Vol.-% H_2 verursachen Rayleigh-Taylor-Instabilitäten aufgrund der Auftriebskraft eine Wellung im unteren Teil der Flamme, während der obere Teil glatt bleibt. Das Gesamtvolumen des Frischgases reagiert nicht und P_{max} ~50 % P_{aicc} in diesem Fall. Bei 10,3 Vol.-% H_2 schließlich ist die Flammenausbreitung sphärisch, wobei hydrodynamische Instabilitäten die Flamme wellenförmig verzerren, den vollständigen Verbrauch des Frischgases fördern und ~90 % P_{aicc} erreichen. Bei 243 K unterscheidet sich die Flammenstruktur grundlegend von der bei 273 K beobachteten. Tatsächlich hat eine Änderung der Anfangstemperatur Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften des Gemisches, was zu einem unterschiedlichen Einsetzen thermodiffusiver Instabilitäten führt. Dieses Verhalten würde zu einer unterschiedlichen Selbstbeschleunigung der Flamme führen.

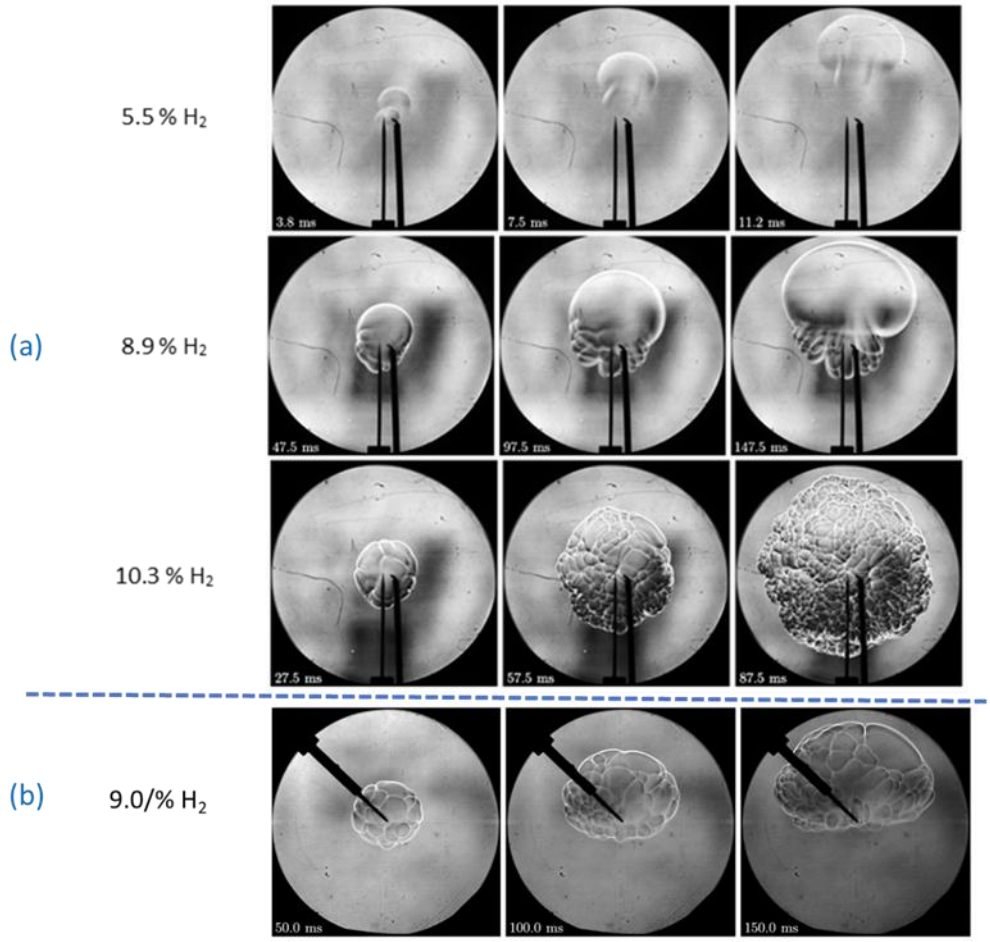

Abbildung 61: Flammendynamik bei drei verschiedenen Wasserstoffanteilen in Luft bei 273 K (a) und 243 K (b)

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass eine Verringerung der Anfangstemperatur mehrere Konsequenzen hat: (i) Der Bereich der Entflammbarkeitsgrenzen verringert sich; (ii) das „Severity Limit“ wird nicht wesentlich beeinflusst.

3. AP 3: Katalysatorentwicklung und -qualifikation (KGU/Japan)

Wenn es in geschlossenen oder teilweise geschlossenen Räumen zu unbeabsichtigten Wasserstofffreisetzungen kommt, sind Belüftung und Verdünnung die wirksamsten Methoden, um die Bildung explosiver Gemische zu verhindern. Maritime Wasserstofftanker enthalten jedoch Bereiche mit unzureichender Belüftung, in denen katalytische Rekombinatoren als wichtige Wasserstoffsenken dienen könnten. Katalytische Rekombinatoren wurden in den letzten Jahrzehnten umfassend für den Einsatz in Kernkraftwerken qualifiziert. Sie sind jedoch für den Einsatz in Atmosphären mit typischerweise 150 °C und einem Druck von bis zu 5 bar vorgesehen. Über ihre Leistung bei niedrigen Temperaturen liegen nur sehr wenige Informationen vor.

Um einen neuen Katalysator für den Betrieb unter typischen Bedingungen von LH2-Freisetzungsszenarien zu entwickeln und zu qualifizieren, haben KGU und Daihatsu Motor Co. in Zusammenarbeit mit JAEA die Katalysatoren entworfen und bewertet und Materialanalysen bei SPring-8 durchgeführt. KGU und FZJ haben gemeinsam die REKO-Einrichtungen genutzt, um die Betriebseigenschaften der Katalysatoren zu bewerten.

Es wurden Katalysatoren auf Platin- und Palladiumbasis mit einer keramischen Beschichtung (γ-Al2O3) für die Wasserstoffoxidation bei kryogenen Temperaturen entwickelt. Nach einer Vorbehandlung der Katalysatoren durch Reduktion oder Oxidation wurde die Aktivität in einem Temperaturbereich von -150 °C bis 25 °C untersucht. Der Pt-Katalysator ist ab -90 °C aktiv, der Pd-Katalysator ab -80 °C. Nach der Oxidationsbehandlung ist Pd(4,0)/Al_2O_3 selbst bei Raumtemperatur inaktiv, während Pt(4,0)/Al_2O_3 bei niedrigen Temperaturen aktiver ist und eine bessere Haltbarkeit aufweist (Abbildung 62).

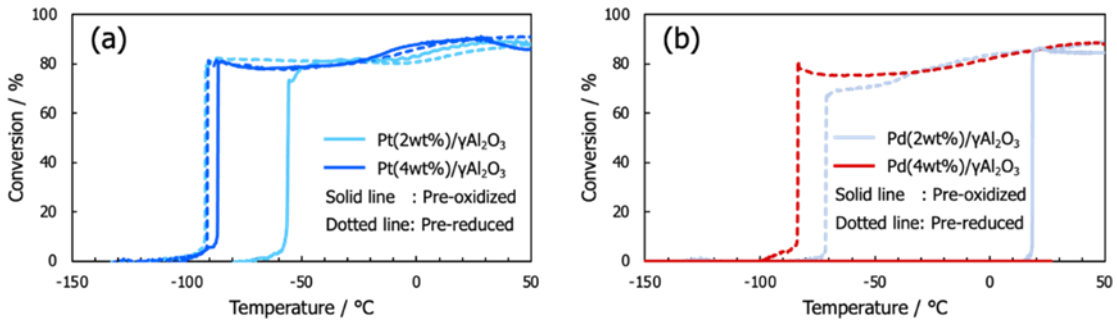

Abbildung 62: Kryogene Aktivität von vorreduzierten und voroxidierten Katalysatoren, (a) Pt/Al_2O_3 und (b) Pd/Al_2O_3 (Reaktionsgas: 7 % H_2 + 3 % O_2 (max. 85,7 % H_2-Umwandlung)

Die Anwendbarkeit eines mehrstufigen Katalysators für hohe Wasserstoffkonzentrationen wurde unter Verwendung des REKO-1-Strömungsreaktors am FZJ untersucht. Es wurden Katalysatoren mit reduzierter Edelmetallkonzentration verwendet, und es wird ein Design in Betracht gezogen, bei dem die Reaktion entsprechend der Wasserstoffkonzentration abläuft (Abbildung 63). Der Aufbau verhindert einen schnellen Temperaturanstieg über einen weiten Bereich von Wasserstoffkonzentrationen in der Luft (2,0–10,0 Vol.-%) und bestätigt die Wirksamkeit des optimalen mehrstufigen Katalysatordesigns (Abbildung 64).

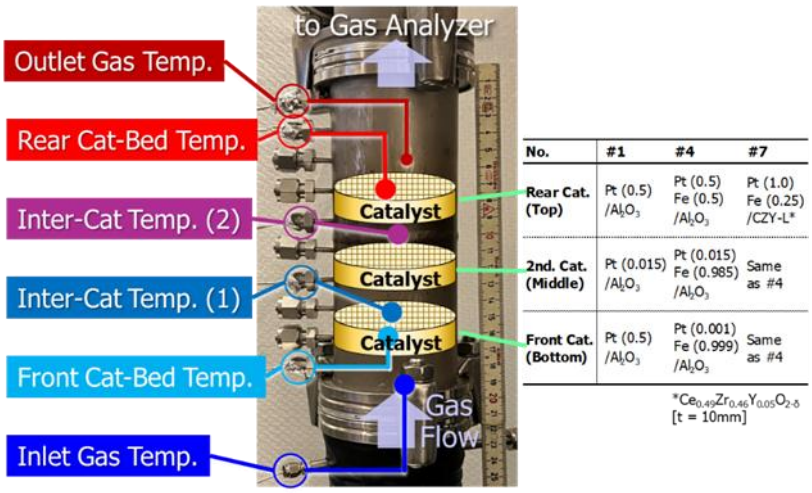

Abbildung 63: Mehrstufige Katalysatoranordnung unter Verwendung von REKO-1 bei FZJ

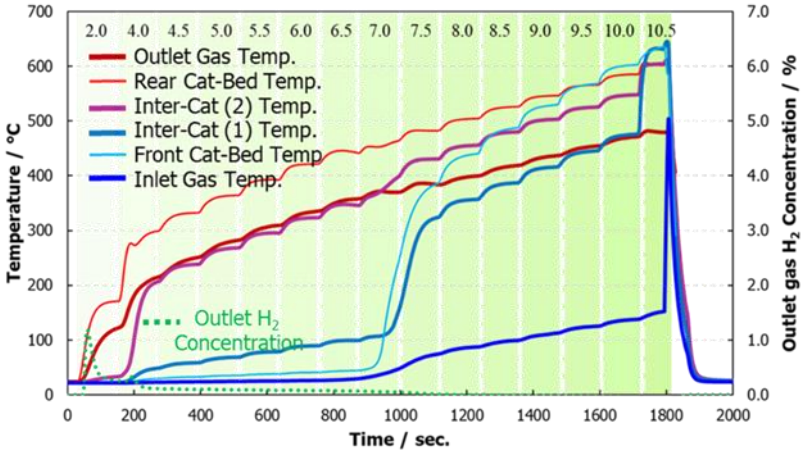

Abbildung 64: Mehrstufiger Katalysatorsatz Nr. 07 (2 x Pt-Fe/Al_2O_3 + Pt-Fe/CZY-L), Eingangswasserstoffkonzentration oben im Diagramm angegeben

4. AP 4: Anpassung der Methoden zur Sicherheitsbewertung (IRSN/Frankreich)

Die Bewertung der Wirksamkeit von Minderungsmaßnahmen basiert entweder auf probabilistischen (PRA) oder quantitativen Risikobewertungsansätzen (QRA), um repräsentative und begrenzende Szenarien zu identifizieren. Zu diesem Zweck wurde ein durch den Schiffsbauer identifiziertes Szenario berücksichtigt[21]. Dieses Szenario beinhaltet ein Wasserstoffleck im Maschinenraum eines LH2-Trägers, einem geschlossenen Bereich, in dem die vom IGC-Code[22] empfohlene Belüftungsrate für Wasserstoff im Vergleich zu anderen Gasen (z. B. Methan) technische Einschränkungen aufweist[23]. Abbildung 65 (links) zeigt den Maschinenraum.

Für die Analysen wurde das in Arbeitspaket 3 (siehe Abschnitt 5.3) entwickelte Rekombinatormodell, das das Betriebsverhalten katalytischer Rekombinatoren unter Niedrigtemperaturbedingungen beschreibt, in den Fluent-CFD-Code implementiert. Der Maschinenraum des Schiffes wurde wie in Abbildung 65 (rechts) dargestellt vereinfacht. Die vereinfachte Geometrie berücksichtigt nur die Außenabmessungen und lässt die komplexen inneren Komponenten außer Acht. Vier katalytische Rekombinatoren (dargestellt durch gelbe Kästchen) wurden in das Modell aufgenommen. Zusätzlich wurde angenommen, dass das Belüftungssystem nicht in Betrieb war.

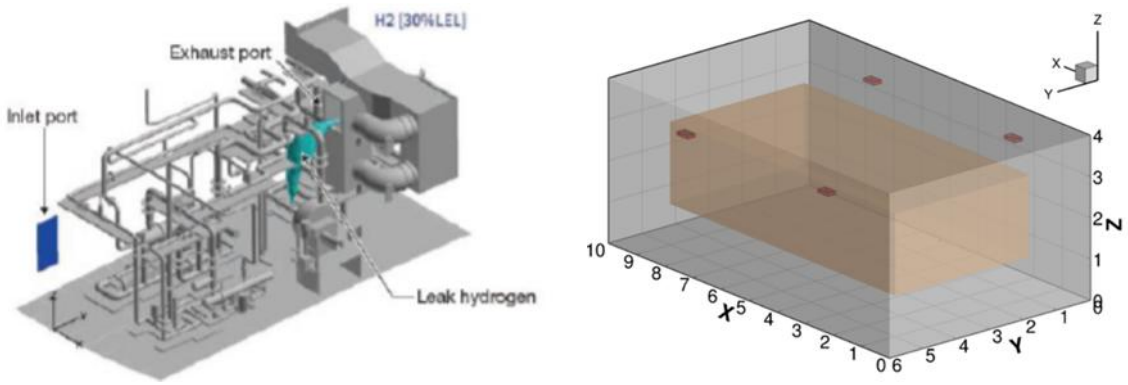

Abbildung 65: Schema des Maschinenraums (links); vereinfachte Geometrie (rechts), Positionen der vier Rekombinatoren als Kästchen dargestellt

[21] Kamiya, S., Ventilation Rate as per IGC and its Technical Issues for a LH2 Carrier, 2nd STACY Workshop, Orléans, France, September 4-6, 2023.

[22] International Maritime Organization (IMO), International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk (IGC Code), ISBN 9789280116311, 2016.

[23] Klebanoff, L.E., Pratt, J.W. and LaFleur, C.B., Comparison of the Safety-related Physical and Combustion Properties of Liquid Hydrogen and Liquid Natural Gas in the Context of the SF-BREEZE High-speed Fuel-cell Ferry, International Journal of Hydrogen Energy, 42, No. 1, 2017, pp. 757-774.

Das Leck befindet sich an der Seitenwand (Abbildung 66) mit einer horizontalen Wasserstofffreisetzung von 2,08 10^{-4} kg/s bei einer Temperatur von 60 K. Die angenommene Größe der Leckstelle beträgt 4 10^{-6} m².

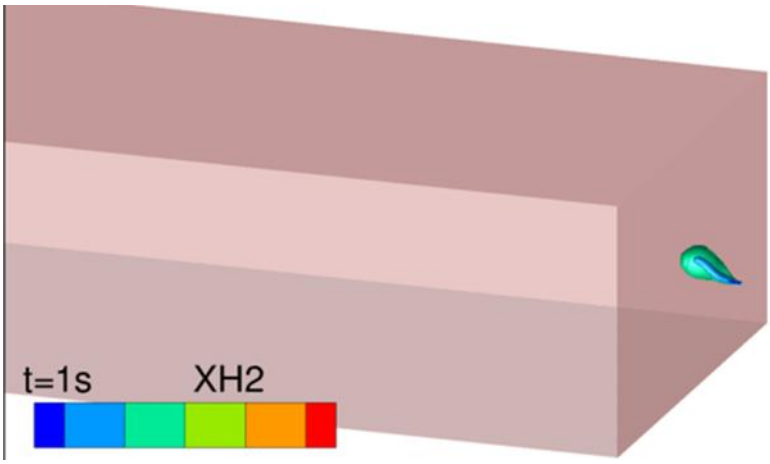

Abbildung 66: Ansicht der Wasserstoff-Leckagestelle

Zur Bewertung des Sicherheitsgewinns wurde ein Referenzfall analysiert, in dem die katalytischen Rekombinatoren als deaktiviert betrachtet wurden. In diesem Fall sammelt sich der Wasserstoff nach der Freisetzung im oberen Bereich an, bevor er in untere Regionen diffundiert. Die Wasserstoffkonzentration überschreitet in diesem Fall die für die Umgebungsbedingungen festgelegten Zündgrenzen (der Zündbereich von Wasserstoff wird durch die untere Zündgrenze von 4 Vol.-% und die obere Zündgrenze von 75 Vol.-% definiert). Abbildung 67 (oben) zeigt, dass der im oberen Teil des Raums angesammelte Wasserstoff die untere Zündgrenze (LFL) und den zulässigen Konzentrationsgrenzwert von ¼ der LFL gemäß den ATEX-Richtlinien überschreitet.

Der zweite Fall geht davon aus, dass die Rekombinatoren aktiv sind. Die Ergebnisse, wie in Abbildung 67 (unten) dargestellt, veranschaulichen die Wirkung der Rekombination. Auch wenn die durch die Rekombinatoraktivität verursachte Wolke zu einer Ansammlung von Wasserstoff in der Nähe des Lecks führt, tragen die Rekombinatoren effizient zur Verringerung des Wasserstoffanteils im Raum bei, wie in Abbildung 68 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, wie CFD-Simulationen zur Analyse von Unfallszenarien und zur Bewertung der Wirksamkeit von Gegenmaßnahmen eingesetzt werden können. Damit eignen sie sich zur Abschätzung der erforderlichen Kapazität von Schutzmaßnahmen wie katalytischen Rekombinatoren und zur Bereitstellung wertvoller Randbedingungen für die Auslegung von Sicherheitsstrategien. Für die Anwendung im Bereich LH2 ist jedoch insbesondere eine verbesserte und erweiterte Datenbank zur Modellvalidierung erforderlich.

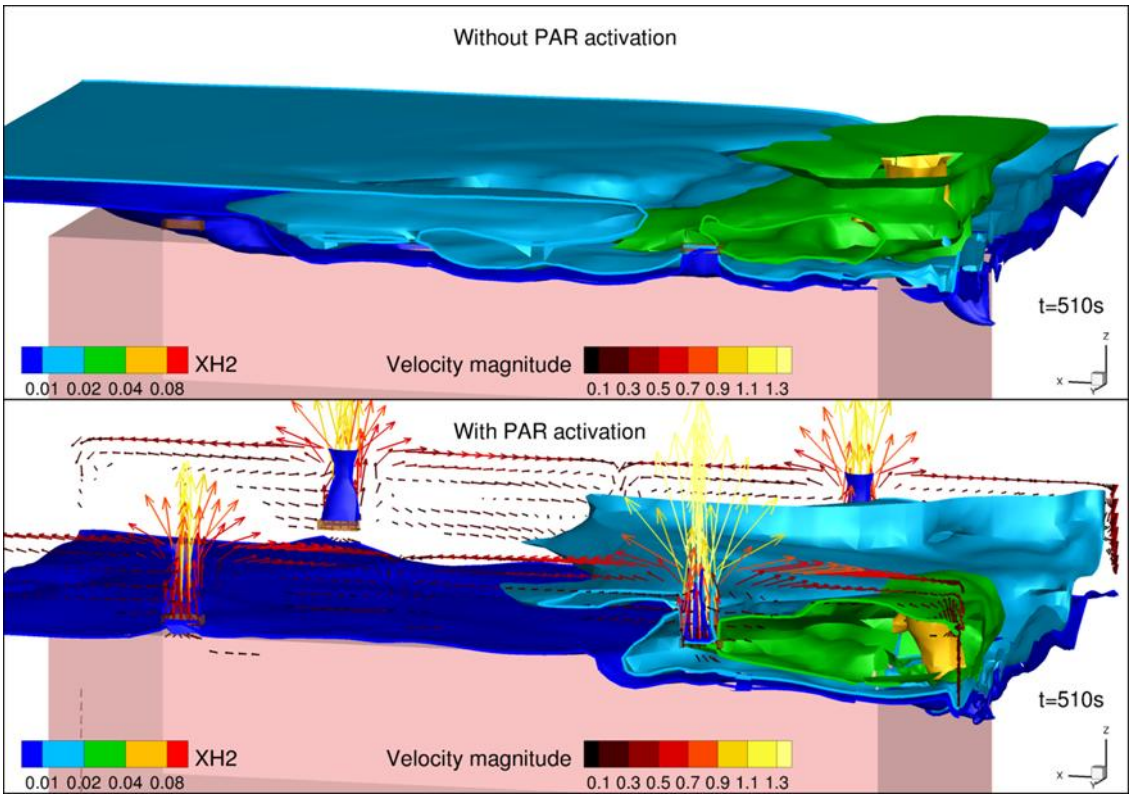

Abbildung 67: Ansicht der Wasserstoffverteilung nach 510 s mit (unten) und ohne (oben) Betrieb der katalytischen Rekombinatoren

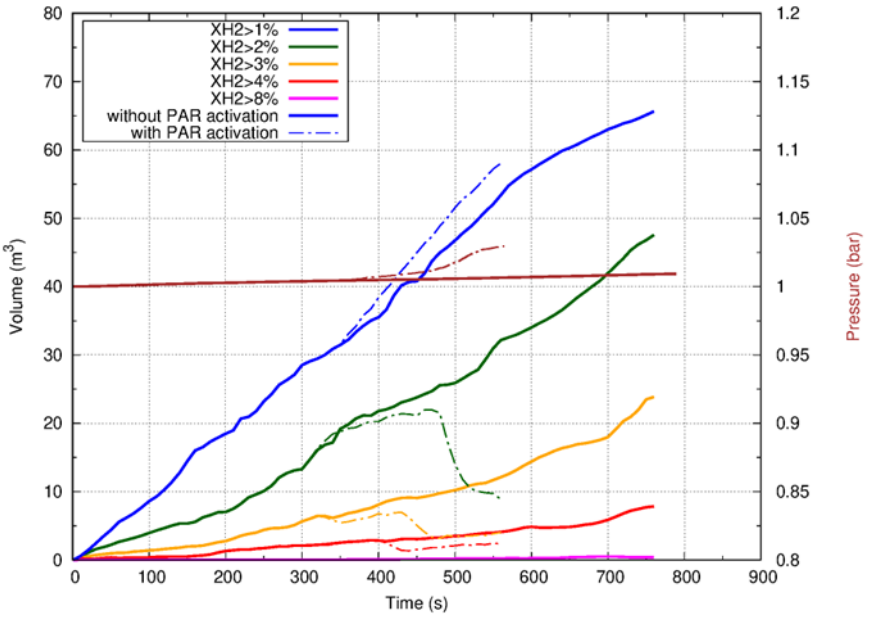

Abbildung 68: Zeitliche Entwicklung des Volumens der Wasserstoffwolken in verschiedenen Konzentrationsbereichen

VII. Zusammenfassung und Ausblick

Die Verwendung von verflüssigtem Wasserstoff zum Transport und zur Speicherung von Wasserstoff mit hoher Energiedichte birgt mehrere Sicherheitsrisiken. Wenn LH2 versehentlich in großen Bereichen freigesetzt wird, beispielsweise auf einem Schiff, das LH2 transportiert, kann es bei niedrigen Temperaturen zu großen Wolken aus brennbarem Gas kommen. Das STACY-Projekt unter der Schirmherrschaft von EIG-CONCERT Japan hat Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Wasserstoffverbrennung bei niedrigen Temperaturen und zum Betrieb von katalytischen Rekombinatoren durchgeführt, um die Bildung explosiver Gasgemische zu verhindern.

CNRS-ICARE hat durch Experimente bei niedrigen Temperaturen in einer zylindrischen Brennkammer das Verständnis der wesentlichen Verbrennungseigenschaften in Bezug auf die Sicherheit erweitert. Die Forschung an der Kwansei Gakuin University konzentrierte sich auf die Entwicklung fortschrittlicher Katalysatortechnologien mit dem Ziel, die katalytische Aktivität bei niedrigen Temperaturen zu verbessern, die Reaktivität unter sauerstoffarmen Bedingungen zu erhöhen, die Zündung durch Unterdrückung der katalytischen Aktivität zu verzögern und die Widerstandsfähigkeit gegen Katalysatorvergiftung sicherzustellen. Darüber hinaus wurden in den REKO-Einrichtungen des Forschungszentrums Jülich Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluss niedriger Temperaturen auf die Start- und Umwandlungseffizienz von Katalysatoren zu untersuchen und so Daten für die Entwicklung von Rekombinatorsimulationen zu generieren. Schließlich hat IRSN Risikobewertungsmethoden und -codes aus der Bewertung von Kernkraftwerken genutzt, um die Anwendbarkeit und Grenzen bestehender numerischer Simulationswerkzeuge zu demonstrieren.

Die STACY-Partner organisierten drei gemeinsame Workshops, die in Kobe/Japan (2022), Orléans/Frankreich (2023) und Jülich/Deutschland (2024) stattfanden. Die Workshops umfassten Vorträge von STACY-PIs und Mitgliedern des Industriebeirats, Präsentationen externer Experten, eine technische Besichtigung der lokalen Einrichtungen und relevanten Anlagen sowie einen Workshop für den wissenschaftlichen Nachwuchs. Dies waren spannende Veranstaltungen für die teilnehmenden jungen Forscher (Studierende, Doktoranden und Postdoktoranden).

FZJ und KGU waren für die Projektkoordination verantwortlich. Zentrale Veranstaltungen waren die genannten Präsenzworkshops, die in Zusammenarbeit mit den lokalen Organisatoren KGU, CNRS bzw. FZJ durchgeführt wurden. Um eine produktive Kommunikation innerhalb des Projekts zwischen den Präsenztreffen zu gewährleisten, stellte die KGU die Plattform für regelmäßige Web-Meetings zur Verfügung, die auf Anfrage mindestens zweimal pro Jahr stattfanden.

Da eine regelmäßige Kommunikation zwischen den Forschern und dem Industriebeirat als Voraussetzung für den Erfolg des Projekts angesehen wurde, wurden die Industriepartner zweimal jährlich zu Webkonferenzen und Workshops eingeladen, um sich über den aktuellen Stand des Projekts zu informieren. Der Industriebeirat regte die wissenschaftliche Diskussion

an und beteiligte sich an der Ermittlung potenzieller Anwendungen und zukünftiger Entwicklungen. Die Beiratsmitglieder nahmen an Web-Meetings (auf Einladung) sowie virtuell oder sogar persönlich an den Workshops und Versuchskampagnen teil.

Weitere Aufgaben der Koordinatoren waren die Ausarbeitung der Konsortialvereinbarung, die Überwachung des Fortschritts der Arbeitspakete und die Erstellung der Projektberichte. Sowohl das FZJ als auch die KGU setzten sich erfolgreich für den Informationsaustausch zum Thema Wasserstoffsicherheit zwischen dem European Hydrogen Safety Panel und dem High Pressure Gas Safety Institute of Japan ein.

Im Laufe des Projekts wurden die im Rahmen von STACY durchgeführten Arbeiten von den STACY-Partnern kontinuierlich auf relevanten Konferenzen vorgestellt, darunter die 24. Weltkonferenz für Wasserstoffenergie (WHEC-2024) in Cancún/Mexiko, die 34. Europäische Konferenz für Sicherheit und Zuverlässigkeit (ESREL-2024) in Krakau/Polen und der 10. Internationalen Konferenz zur Wasserstoffsicherheit (ICHS 2023) in Québec/Kanada. Die Netzwerkaktivitäten des STACY-Projekts umfassten auch die Teilnahme und Präsentationen bei Treffen thematisch verwandter Projekte, wie dem ESKHYMO-Fachworkshop in Paris/Frankreich im März 2023, dem gemeinsamen Workshop des SUSHy-Projekts im März 2023, dem internationalen Workshop zur Wasserstoffsicherheit für Kernkraftwerke in Fontenay-aux-Roses/Frankreich im Januar 2023 und dem ELVHYS-Workshop zum Stand der Technik bei kryogenen Transfertechnologien und damit verbundenen Sicherheitsfragen im Juni 2023. Intensive Diskussionen mit der internationalen Wasserstoffsicherheitsgemeinschaft über den Arbeitsplan und die Ergebnisse des Projekts fanden im November 2022 beim Research Priorities Workshop in Québec/Kanada und im September 2024 in Minneapolis statt, die von der International Association on Hydrogen Safety (IA HySafe) organisiert wurden.

Die gemeinsame japanisch-europäische Finanzierung war für die Erreichung der Projektziele von entscheidender Bedeutung. Dies gilt insbesondere für die gemeinsamen Versuchsdurchläufe am FZJ, bei denen eine japanische Delegation von Studenten und ihrem Professor von der KGU in jedem Projektjahr eine Woche lang im Wasserstofflabor des FZJ in Deutschland verbrachte. Das gemeinsame Arbeitsprogramm umfasste die Prüfung der Leistungsfähigkeit der an der KGU entwickelten Katalysatoren im technischen Maßstab.

Das STACY-Projekt war über die gesamte Laufzeit von einem hohen Maß an kollegialer Zusammenarbeit und offenem wissenschaftlichem Gedankenaustausch geprägt. Das dabei entstandene Netzwerk wird absehbar auch über STACY hinaus für zukünftige internationale Forschungsprojekte genutzt werden.

VIII. Veröffentlichungen

E.-A. Reinecke, A. Bentaib, N. Chaumeix, H. Tanaka, Y. Ballossier, J. Itsuki, S. Krenz, T. Nakayama, K. Seita, S. Uegaki
Results of the STACY project towards safe storage and transportation of cryogenic hydrogen
Proc. International Conference on Hydrogen Safety, Seoul, Republic of Korea, September 22-26, 2025

Itsuki Jinjo, Tomohito Nakayama, Shinya Uegaki, Seita Kurono, Takuro Aotani, Shannon Krenz, Masashi Taniguchi, Ernst-Arndt Reinecke, Hirohisa Tanaka
Multi-Stage Catalyst to Prevent Hydrogen Explosions in Liquefied Hydrogen Leakage and Self-Ignition by Reaction Heat
Proc. International Conference on Hydrogen Safety, Seoul, Republic of Korea, September 22-26, 2025

H. Tanaka, E.-A. Reinecke, N. Chaumeix, A. Bentaib, D. Matsumura, M. Taniguchi, Sh. Krenz, T. Nakayama, S. Uegaki, I. Jinjo, S. Kurono
STACY: International collaboration towards liquefied hydrogen safety
13th International Conference on Environmental Catalysis, Isola delle Femmine, Italy, June 2-5, 2025

S. Krenz
Improving Liquid Hydrogen Safety: Demonstration of a Passive Autocatalytic Recombiner to Prevent the Formation of Flammable Gas Mixtures in Case of Hydrogen Leakage
Dissertation, University of Cincinnati, date of defence: June 4, 2025

S. Krenz, A.P. Angelopoulos, E.-A. Reinecke
Fundamental study of the operational characteristics of recombination catalysts for hydrogen risk mitigation at low temperatures
Hydrogen 6/2 (2025) 32
https://doi.org/10.3390/hydrogen6020032

S.R. Krenz and E.-A. Reinecke
Determining the hydrogen conversion rates of a passive catalytic recombiner for hydrogen risk mitigation
Hydrogen Safety 2/1 (2025) 24-35
https://doi.org/10.58895/hysafe.17

H. Tanaka, E.-A. Reinecke, N. Chaumeix, A. Bentaib, M. Taniguchi, D. Matsumura, S. Krenz, I. Jinjo, T. Nakayama, S. Uegaki, T. Aotani, T. Kita
Experimental verification to developing safety technology for liquefied hydrogen in the project "STACY"
International Journal on Hydrogen Energy 141 (2025) 1088-1097
https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.284

E.-A. Reinecke, S. Krenz, H. Tanaka, A. Bentaib, N. Chaumeix
Hydrogen risk mitigation by catalytic recombiners
Proc. 34th European Safety and Reliability Conference (ESREL-2024), Cracow, Poland, June 23-27, 2024

H. Tanaka, E.-A. Reinecke, N. Chaumeix, A. Bentaib, M. Taniguchi, D. Matsumura, I. Jinjo, T. Nakayama, S. Uegaki, T. Aotani, T. Kita
Experimental verification to developing safety technology for liquefied hydrogen: Project "STACY"
Proc. 24th World Hydrogen Energy Conference (WHEC-2024), Cancun, Mexico, June 23-27, 2024

T. Nakayama, S. Uegaki, T. Aotani, M. Taniguchi, S. Krenz, E.-A. Reinecke, H. Tanaka
Catalyst to prevent explosion due to leakage of liquefied hydrogen - countermeasure against self-ignition by reaction heat
5th International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials ICEAN 2024, Newcastle, Australia, November 4-8, 2024

E.-A. Reinecke, A. Bentaib, N. Chaumeix, H. Tanaka
STACY – Towards Safe Storage and Transportation of Cryogenic Hydrogen
HySafe Research Priorities Workshop, Minneapolis, MN, USA, September 23-24, 2024

E.-A. Reinecke, A. Bentaib, N. Chaumeix, H. Tanaka, Y. Ballossier, S. Krenz
Launch of the STACY project - Towards safe storage and transportation of cryogenic hydrogen
Proc. 10th International Conference on Hydrogen Safety (ICHS 2023), September 19-21, 2023, Québec, Canada

S.R. Krenz, E.-A. Reinecke, H. Tanaka, A. Bentaib, N. Chaumeix
Experimental characterization of the operational behavior of a catalytic recombiner for hydrogen mitigation
Proc. 10th International Conference on Hydrogen Safety (ICHS 2023), September 19-21, 2023, Québec, Canada

H. Tanaka, M. Taniguchi, D. Matsumura, K. Inagawa, T. Aotani, S. Uegaki, T. Nakayama, A. Bentaib, N. Chaumeix, E.-A. Reinecke
Hydrogen passive autocatalytic recombiner overcoming CO poisoning
Proc. 10th International Conference on Hydrogen Safety (ICHS 2023), September 19-21, 2023, Québec, Canada

E.-A. Reinecke
Application of catalytic recombiners for combustion risk mitigation
2nd STACY Symposium, Orléans, France, September 4-6, 2023

E.-A. Reinecke
STACY - Towards Safe Storage and Transportation of Cryogenic Hydrogen
2nd STACY Symposium, Orléans, France, September 4-6, 2023

E.-A. Reinecke, N. Chaumeix, A. Bentaib, H. Tanaka
STACY - Towards Safe Storage and Transportation of Cryogenic Hydrogen
ELVHYS 1st Stakeholders' Workshop, Paris, France, June 21, 2023 (virtual)

E.-A. Reinecke, N. Chaumeix, A. Bentaib, H. Tanaka
STACY - Towards Safe Storage and Transportation of Cryogenic Hydrogen
ESKHYMO Technical Workshop, Paris, France, March 29-30, 2023

E.-A. Reinecke, A. Bentaib, N. Chaumeix, H. Tanaka
STACY - Towards Safe Storage and Transportation of Cryogenic Hydrogen
SUSHy Project Joint Workshop, Bergen, Norway, March 9-10, 2023 (virtual)

E.-A. Reinecke, A. Bentaib, N. Chaumeix, H. Tanaka
STACY - Towards Safe Storage and Transportation of Cryogenic Hydrogen
International Workshop on Hydrogen Safety for Nuclear Power Plants, Fontenay-aux-Roses, France, January 19-20, 2023

E.-A. Reinecke, A. Bentaib, N. Chaumeix, H. Tanaka
STACY - Towards Safe Storage and Transportation of Cryogenic Hydrogen
HySafe Research Priorities Workshop 2022, Québec, Canada, November 21-23, 2022

E.-A. Reinecke
STACY - Towards Safe Storage and Transportation of Cryogenic Hydrogen
EIG CONCERT-JAPAN 8th Joint Call Kick-off Workshop "Sustainable Hydrogen Technology as Affordable and Clean Energy", online, December 8, 2022

E.-A. Reinecke
STACY - Towards Safe Storage and Transportation of Cryogenic Hydrogen
1st STACY International Symposium, Kobe, Japan, December 15, 2022

1. STACY Symposium, Kobe, Young Generation Session

- Sogo Iwata: Research on Hydrogen Safety Catalyst for Decommissioning of Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant
- Shannon Krenz: Application of passive auto-catalytic recombiners for LH2 safety
- Yuta Hasegawa: Radiation Induced Synthesis of Niobium Oxide Nanoparticle Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells : Effect of Carbon Support on Catalytic Activity
- Eric Krenz: Programming Software for Scientists
- Yves Ballossier: Toward efficient tools for hydrogen safety challenges
- Anthony Oswaldo Roque Ccacya: Experimental observations of Shock-flame interactions of Hydrogen-air mixtures: New Facility at CNRS-ICARE within PHYSSA Project
- Sharath Nagaraju: Flame Combustion regimes of H2-Air-Steam mixtures in an obstacles laden closed tube, ENACCEF-II
- Nguyen Chi Trung Ngo: Effect of Ca and Sr doping on the low temperature power generation of leadfree pyroelectric Ba(Zr Ti)O3

- Buddhika Amila Kumara Sodige: Utilizing the pulse electric fields to improve pyroelectric power generation from pyroelectric materials

2. STACY Workshop, Orléans, Young Generation Session

- Anthony Roque: Some data analysis from flame shock interaction experiments in a new facility at ICARE
- Yves Ballossier: Characteristics of homogeneous and heterogeneous ignition of hydrogen, H2IC
- Chethan Siddappa: Numerical investigation of shock wave migration during hydrogen explosions by a polydispersed water spray
- Christian Mejia-Botero: Flame Acceleration and Deflagration to Detonation Transition in Smooth Channels
- Emilie Yhuel: H2-Air Flame –Shock Interaction
- Fabian Cano: Flame acceleration analysis for severe hydrogen explosions using ENACCEF 2
- Hiroaki Watanabe: Analysis on chemical time scales inside the cell in hydrogen detonation
- Shannon Krenz: Update on the application of catalytic recombiners for liquid hydrogen safety
- Shinya Uegaki: Elucidation of Hydrogen Oxidation Reaction on Pt Catalyst under CO Poisoning by In situ XAFS

3. STACY Workshop, Jülich, Young Generation Session

- Jinjo Itsuki: Platinum-iron catalysts to prevent self-ignition and improve reaction properties
- Sirar Chakaroun: Modeling and Simulation of Thermal Runaway in a Battery Cell for Propagation Risks Assessment at Module and Pack Scales
- Kurono Seita: In situ XAFS Observation of Redox Behavior of Precious Metal Catalysts in Low Temperature Environment
- Pascal Diévart: Effect of methane and water addition on the flame propagation of hydrogen/air flames
- Shannon Krenz: Understanding Kinetics of a Catalytic Recombiner: Platinum
- Hiratani Takanori: The Performance Enhancement In Energy Harvesting Through High Oxygen Concentration Annealing
- Shinya Uegaki: Research on Elucidating the Reaction Mechanism of PAR for Counteracting CO Poisoning by In-situ XAFS
- Alejandra Palomino Martinez: Experimental flammability limits of H_2 - CO mixture in air, diluted in CO_2