

INSTITUT FÜR  
ENERGIETECHNIK UND  
THERMODYNAMIK

Institute for Energy Systems and Thermodynamics

# Diplomarbeit

## *Vergleich verschiedener Methoden zur Speicherung von Wasserstoff*

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines  
Master of Science unter der Leitung von

**Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas WERNER**

Institut für Energietechnik und Thermodynamik

eingereicht an der Technischen Universität Wien  
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

***Schill Jacques***

***0916322***

***Rummelhardtgasse 4/16***

***1090 Wien***

Wien, im *Monat Jahr*

---

Vorname, Nachname



## Vorwort

Diese Arbeit bildet mit der Diplomprüfung den Abschluss des Masterstudiums "Maschinenbau" an der Technischen Universität Wien, wobei mein Hauptaugenmerk auf der Energietechnik lag.

Das Thema der Arbeit entstand mit dem Wunsch, etwas zur Entwicklung, Erforschung und Verbesserung alternativer und erneuerbaren Energiequellen und der dazugehörigen Energiespeicherung beitragen zu können.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Andreas Werner für das Bereitstellen dieses interessanten Themas und die freundliche Hilfsbereitschaft, die er mir während der Betreuung der Diplomarbeit entgegenbrachte.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben und mich in all meinen Entscheidungen unterstützt haben. Ebenso gilt mein Dank meiner Schwester Anne für das Korrekturlesen.

Zuletzt möchte ich noch all meinen Freunden danken, die in der Zeit der Erstellung dieser Arbeit für mich da waren.

## **Kurzfassung**

### **Vergleich verschiedener Methoden zur Speicherung von Wasserstoff**

Aus Umweltsicht hat der Einsatz von Wasserstoff als kohlenstofffreier Energieträger durchaus seine Vorteile und wird bei der zukünftigen Energieversorgung eine zentrale Rolle spielen. Angesichts des global steigenden Energiebedarfs und der begrenzten Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe, sowie steigender Umweltbelastung durch die Emission von Schadstoffen macht es durchaus Sinn sich mit Wasserstoff als mögliche Alternative zu befassen. Wasserstoff kann mithilfe der Elektolyse und erneuerbaren Energiequellen wie Wasserkraft, Windenergie und Sonnenenergie praktisch emissionsfrei hergestellt werden und besitzt somit auch das Potenzial ein großer Energiespeicher zu sein.

Neben der Herausforderung Wasserstoff energieeffizient herzustellen, wird die Speicherung und Verteilung von Wasserstoff eine wichtige Rolle spielen. Wasserstoff lässt sich auf vielerlei Weisen speichern. Durch seine geringe volumetrische Dichte bei Standardbedingungen unterscheidet sich der Umgang mit Wasserstoff von den bisher genutzten Energieträgern. Die volumetrische Energiedichte von Wasserstoff ist bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur so gering, dass es auf jeden Fall notwendig ist, diese Energiedichte durch Drucksteigerung, Verflüssigung oder durch chemische oder physikalische Bindung an einen anderen Stoff zu erhöhen. In dieser Arbeit werden, aufbauend auf literaturbekannten Daten, verschiedene bestehende sowie potentielle Speichertechnologien von Wasserstoff vorgestellt und teilweise je nach Anwendungsbereich miteinander verglichen.

## **Abstract**

### **Comparison of different methods for hydrogen storage**

From an environmental point of view, the use of hydrogen as a carbon-free energy source certainly has its advantages and will play a central role in future energy supply. In view of the globally rising energy demand and the limited availability of fossil resources, as well as increasing environmental pollution caused by the emission of pollutants, it makes perfect sense to consider hydrogen as a possible alternative. Hydrogen can be produced virtually emission-free with the help of electrolysis and renewable energy sources such as hydropower, wind energy and solar power, and thus has the potential to be a major energy store.

In addition to the challenge of producing hydrogen in an energy-efficient manner, the storage and distribution of hydrogen will play an important role. Hydrogen can be stored in many ways. Due to its low volumetric density under standard conditions, the handling of hydrogen differs from the previously used energy sources. The volumetric energy density of hydrogen at atmospheric pressure and room temperature is so low that it is in any case necessary to increase this energy density by increasing the pressure, liquefying or by chemical or physical bonding to another substance. In this work, based on data known from the literature, various existing and potential storage technologies of hydrogen are presented and partly compared with each other depending on the field of application.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Nomenklatur</b> .....	<b>2</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>2 Wasserstoffwirtschaft</b> .....	<b>5</b>
<b>3 Eigenschaften und Herstellung von Wasserstoff</b> .....	<b>6</b>
3.1 Eigenschaften.....	6
3.2 Wasserstoffherstellung .....	8
3.3 Problemstellung.....	10
3.4 Forderungen an Wasserstoffspeicher .....	11
<b>4 Methoden der Wasserstoffspeicherung</b> .....	<b>13</b>
4.1 Physikalische Speicher.....	13
4.1.1 Druckspeicher.....	14
4.1.2 Flüssigspeicher.....	19
4.1.3 Kryo-komprimierter Wasserstoff.....	24
4.1.4 Salzkavernenspeicher .....	27
4.1.5 Porenspeicher, Aquiferformationen, Felskavernen und aufgelassene Bergwerke .....	30
4.2 Adsorptionsspeicher .....	35
4.2.1 Aktivkohle .....	35
4.2.2 Fullerene.....	37
4.2.3 Carbon-Nanotubes .....	40
4.2.4 Zeolithe .....	43
4.2.5 Metal Organic Framework .....	45
4.3 Absorptionsspeicher .....	49
4.3.1 Hydridspeicher.....	49
4.3.2 Mikrogaskugel.....	55
4.4 Power-to-X .....	60
4.4.1 Liquid Organic Hydrogen Carrier-Systems(LOHC) .....	61
4.4.2 CO <sub>2</sub> -Hydrierung zu Methan/Methanol .....	67
4.4.3 Ammoniak.....	74
<b>5 Schlussfolgerung</b> .....	<b>78</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>81</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>81</b>
<b>6 References</b> .....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>

## Nomenklatur

Symbol	Einheit	Definition
$\gamma_g$	kWh/kg	Gravimetrische Energiedichte
$\gamma_v$	kWh/m <sup>3</sup>	Volumetrische Energiedichte
$\eta$	--	Wirkungsgrad
$\kappa$	--	Isentropenexponent
$\lambda$	W/m <sup>2</sup> K	Wärmeleitfähigkeit
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte
$c$	%	Konzentration
$c_H$	%	Wasserstoffkonzentration
$c_p$	J/kgK	Spez. Wärmekapazität (konst. Druck)
$c_v$	J/kgK	Spez. Wärmekapazität (konst. Volumen)
$H_i$	kWh/kg	Heizwert
$H$	kJ/kg	Enthalpie
$\Delta H$	kJ/mol	Reaktionsenthalpie
$m$	kg	Masse
$M$	g/mol	Molare Masse
$n$	mol	Stoffmenge
$P$	W	Leistung
$Q$	W	Wärmeleistung
$R$	J/kgK	Gaskonstante
$R_s$	J/kgK	Spez. Gaskonstante
$T$	°C, bzg. K	Temperatur
$v$	m <sup>3</sup> /kg	Spez. Volumen
$V$	m <sup>3</sup>	Volumen
$W$	kWh/kg	Arbeit
$Z$	--	Kompressibilitätsfaktor

# 1 Einleitung

Seit den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wird in der Öffentlichkeit, als Alternative zu den bis dahin fast ausschließlich genutzten fossilen Energieträgern, eine nachhaltige und regenerative Energieversorgung auf Basis von erneuerbaren Energiequellen diskutiert. Die Öffentlichkeit wurde auf die Umweltschäden durch die fossilen Energieträger aufmerksam, wobei die Klimaveränderung durch  $\text{CO}_2$ -Emissionen und des daraus folgenden Treibhauseffektes im Vordergrund stand. Da die  $\text{CO}_2$ -Emissionen seit dem 19-ten Jahrhundert exponentiell steigen (siehe Abbildung 1) und die fossilen Energieträger begrenzt sind, ist es unumgänglich sich nach Alternativen umzuschauen. Bei der derzeitigen Verbrauchsrate sollten die nachgewiesenen Erdgas- und Kohlevorkommen jedoch etwa 70 bzw. 200 Jahre halten, und es wird erwartet, dass das Öl noch früher zu Ende gehen wird. [1, 2]

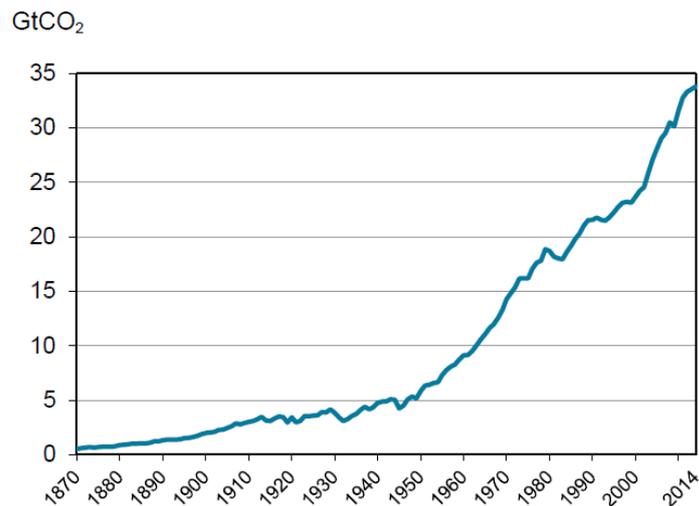


Abbildung 1: Entwicklung der  $\text{CO}_2$ -Emissionen durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen, 1870-2014 [3]

Die derzeitige einzige Lösung dieser Problematik liegt in der Nutzung erneuerbarer Energiequellen. Diese sind jedoch vor allem im Falle von Wind und Sonnenstrahlung zeitlichen und auch statistischen Schwankungen unterworfen und stehen selten bedarfsgerecht zur Verfügung. Nur großtechnische Speicherung dieser elektrischen Energie wird diese Unstetigkeit ausgleichen können, muss sie doch einen Energieausgleich über Tage oder gar Wochen ermöglichen.

In diesem Kontext wird Wasserstoff als neuer Endenergieträger seit einiger Zeit ernsthaft in Betracht gezogen. Die Einführung von Wasserstoff als Energieträger und Energiespeicher wird schon lange diskutiert und stützt sich auf eine Reihe von Argumenten, die die Vorteile von Wasserstoff hervorheben. Das erste Argument

betrifft die Möglichkeit, den Strom aus zeitlich schwankenden erneuerbaren Energiewandlern wie Wind- und Solarkraftwerken auf diese Weise zu speichern. Das zweite Argument betrifft die schadstofffreie oder zumindest -arme Umwandlung in Wärme, Kraft bzw. Strom. Das dritte Argument bezieht sich auf den Einsatz von Brennstoffzellen und Wasserstoff auch in kleinen Leistungseinheiten. [1, 4]

Von allen alternativen Treibstoffen scheint „grüner Wasserstoff“, also Wasserstoff, der mit erneuerbaren Energiequellen hergestellt wurde, die nachhaltigste Lösung zu sein. Wasserstoff lässt sich fast an jedem beliebigen Ort durch Elektrolyse aus Wasser oder durch Reformierung einer wasserstoffhaltigen Substanz herstellen. Die Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser mittels Elektrolyse ist ein technisch altes Verfahren, das seit über 100 Jahren weltweit etabliert ist. Jedoch werden derzeit jährlich ca. 700 Mrd. Nm<sup>3</sup> Wasserstoff überwiegend über Dampfreformierung aus Erdgas, partieller Oxidation von Mineralöl oder Kohlevergasung produziert. Der Hauptteil davon wird direkt am Ort der Erzeugung in der chemischen Industrie verbraucht. Nur 4 % des Wasserstoffs weltweit werden momentan mittels Elektrolyse hergestellt, wobei es sich hier nicht nur um regenerative Energieerzeugung handelt. [4–6]

Durch geeignete Wasserstoffspeicher ist es möglich, Wasserstoff ohne großen Aufwand und Verlust zu transportieren oder lokal zu nutzen. Mit Wasserstoffspeicherung wird die umkehrbare Aufbewahrung von Wasserstoff bezeichnet. Ziel ist es, dessen chemische und physikalische Eigenschaften für eine weitere Verwendung zu erhalten. Der Umgang mit Wasserstoff unterscheidet sich jedoch von den bisher genutzten Energieträgern. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über Eigenschaften von Energieträgern, die relevant für die Speicherung von Energieträgern sind. [4]

	Aggregatzustand	Dichte	Heizwert	
		kg/l	kWh/kg	kWh/m <sup>3</sup>
Wasserstoff	1,013 bar, 0 °C	0,000899	33,3	3
	700 bar, 293 K	0,039	33,3	1299
	Fflüssig, 20 K	0,071	33,3	2360
Methan	gasförmig	0,00771	13,9	9,94
Methanol	flüssig	0,794	6,11	4800
Diesel	flüssig	0,84	12	9800
Benzin	flüssig	0,748	13	9200

Tabelle 1: Brennstoffeigenschaften verschiedener Energieträger [1, 4, 7]

Die gravimetrische Energiedichte von Wasserstoff beträgt 33,3 kWh/kg, diese ist ca. dreimal so hoch, wie bei fossilen Brennstoffen wie Benzin oder Diesel, woraus das

Potential resultiert, welches Wasserstoff als Energieträger hat. Mit seiner geringen Dichte bei 273 K und Atmosphärendruck ist Wasserstoff das Element mit der geringsten volumetrischen Dichte und hat deshalb bei Normalbedingungen eine geringe volumetrische Energiedichte.

Eine Herausforderung, neben der Herstellung von Wasserstoff durch Ausbau erneuerbaren Energien, besteht also in der sicheren Speicherung von Wasserstoff in lokal großtechnischen sowie mobil anwendbaren Speichertechnologien.

In dieser Arbeit soll ein Überblick über bestehende Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung gegeben werden und Vor- und Nachteile der gewissen Technologien aufgezeigt werden und somit ein kompletter Überblick verschafft werden, über mögliche Methoden Wasserstoff stationär oder mobil zu speichern. Die Speicherungsmöglichkeiten werden anhand verschiedener Kriterien dargestellt und gegliedert. Zuerst wird ein Überblick über die Eigenschaften, die Problematik von Wasserstoff, sowie die Forderungen an Wasserstoff dargestellt.

## 2 Wasserstoffwirtschaft

Im Hinblick auf Energieversorgung wird es im 21ten Jahrhundert eine Herausforderung werden, einen Weg zu finden die langsam aber unvermeidlich sinkenden fossilen Brennstoffe mit erneuerbaren Ressourcen zu ersetzen und somit zur gleichen Zeit CO<sub>2</sub>-Emissionen zu reduzieren. Wasserstoffwirtschaft ist ein Konzept einer Energiewirtschaft, die hauptsächlich oder ausschließlich Wasserstoff als Energieträger verwendet. Bisher wurde die praktische Umsetzung einer Wasserstoffwirtschaft noch in keinem Land verwirklicht. Die Vorstellungen gehen von einer Durchsetzung des Wasserstoffes auf allen Ebenen der Energiewirtschaft aus:

- Erschließung benötigter Primär-Energiequellen
- Energiegewinnung
- Energiespeicherung
- Nutzung der Energie
- Energiehandel und Verteilung
- Vertrieb und Abrechnung
- Gewährleistung der Versorgungssicherheit

Jede dieser Ebenen ist für Wasserstoff technisch erforscht und teilweise praktisch realisiert. Visionär aus europäischer Sicht sind Ideen von gigantischen Solaranlagen in friedlichen Ländern Nordafrikas, die Wasserstoff durch Elektrolyse von Meerwasser erzeugen, der dann mit Tankschiffen oder Pipelines nach Europa kommt. Wasserstoff würde dann mit Luftsauerstoff zu Energie, Wärme und reinem Wasser ohne

umweltschädliche Abgase umgewandelt werden. Ein flächendeckendes Tankstellennetz würde den Individualverkehr mit wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen ermöglichen. Um dies alles gewährleisten zu können, werden Wasserstoffspeicher benötigt, die lokal große Mengen an Wasserstoff speichern können, sowie Speicher die mobil anwendbar sind. [8]

Wasserstoffwirtschaft gilt als Zukunftsvision für eine langfristige Energieversorgung. Jedoch bis Wasserstoffverbindungen fossile Kraftstoffe ersetzen ist es noch ein langer Weg. Hinderlich in der Umsetzung sind die hohen Kosten des Aufbaus einer eigenen Wasserstoffinfrastruktur und die hohen Preise der Wasserstoff-Entladetechnologien wie Brennstoffzellenfahrzeuge, Brennstoffzellen-BHKW und Rückverstromungseinheiten. Unbestritten werden die führenden Wasserstoffversorger in Infrastruktur investieren, sobald sich ein breites Käuferinteresse (z.B. an Wasserstofffahrzeugen) an Wasserstoff abzeichnet.

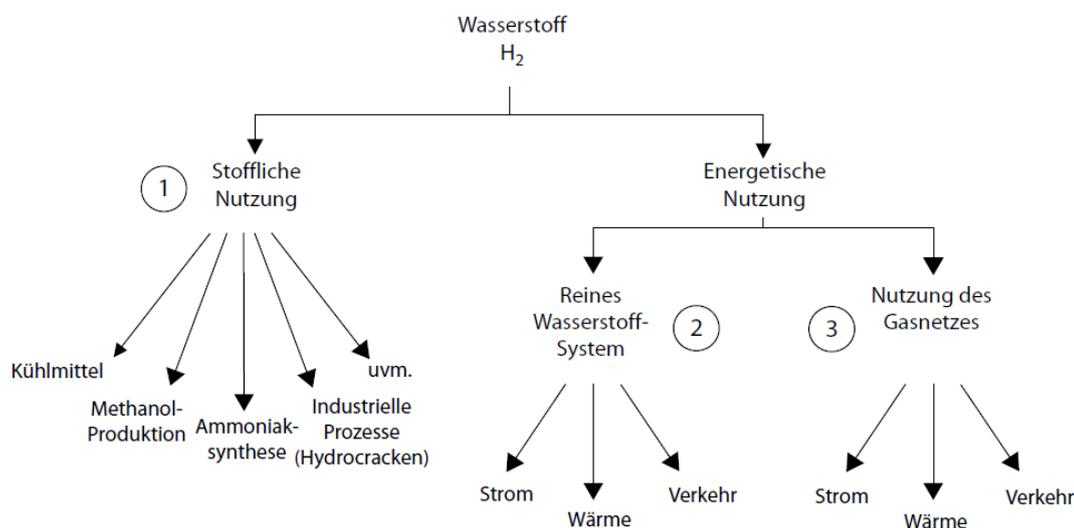


Abbildung 2: Überblick über die Nutzungsmöglichkeiten von Wasserstoff [9]

## 3 Eigenschaften und Herstellung von Wasserstoff

### 3.1 Eigenschaften

Wasserstoff liegt unter Normalbedingungen (ATSP) gasförmig vor. Bezogen auf einen Kubikmeter beträgt der Heizwert von Wasserstoff 3 kWh. Im Vergleich hierzu besitzt Dieselkraftstoff einen Heizwert von etwa 9800 kWh/m<sup>3</sup>. Begründet liegt dies in der geringen Dichte des Wasserstoffs, die bei Normalbedingungen 0,0899 kg/m<sup>3</sup> beträgt. Um Wasserstoff volumeneffizient speichern zu können, muss er verdichtet oder verflüssigt werden. Tabelle 2 und Abbildung 4 gibt einen Vergleich von Heizwerten verschiedener Brennstoffe gegenüber verdichtetem und verflüssigtem Wasserstoff.

Unter Berücksichtigung der idealen Gasgleichung lässt sich der Heizwert  $H_i$  von Wasserstoffgas mit dem Druck  $p$  im Vergleich zu Wasserstoffgas unter Normdruck ( $p_{Norm} = 1,013 \text{ bar}$ ), bezogen auf eine Speichergröße von einem Kubikmeter, folgendermaßen abschätzen [10]:

$$H_i = \frac{p}{p_{Norm} \cdot 1\text{m}^3} \cdot 3,00\text{kWh}$$

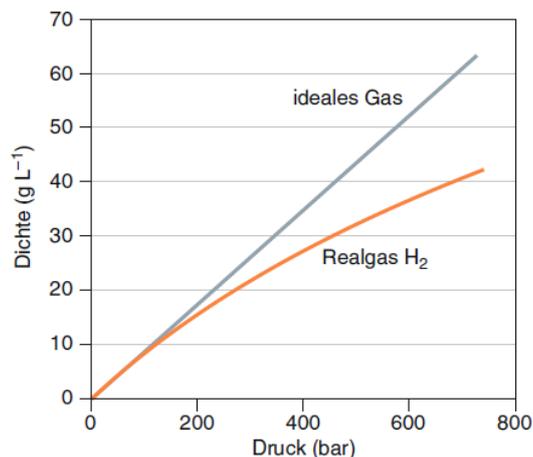


Abbildung 3: Abweichung vom idealen Gasgesetz bei hohen Drücken [8]

Bei höheren Drücken verhält sich Wasserstoff nicht mehr wie ein ideales Gas, dessen Dichte linear mit dem Druck ansteigt. Aus der van-der-Waals-Gleichung lässt sich der Kompressibilitätsfaktor  $Z$  mithilfe der spezifischen Gaskonstante  $R_s$  (für Wasserstoff:  $R_s = 4124,2 \text{ J/kgK}$ ) und des spezifischen Volumens  $v$  ableiten, der die Abweichung beschreibt [10]:

$$Z = \frac{p \cdot v}{R_s \cdot T}$$

Bei 200 bar beträgt die Korrektur  $Z = 1,132$ , bei 300 bar steigt sie auf  $Z = 1,201$  und bei 700 bar erreicht sie einen Wert von  $Z = 1,489$ . Im Vergleich zur idealen Gasgleichung sinkt der Heizwert von Wasserstoff bei einem Druck von 350 bar auf  $838 \text{ kWh/m}^3$  anstelle von  $1036 \text{ kWh/m}^3$  ab.

	Wasserstoff, flüssig	Wasserstoff, 700 bar	Erdgas, 200 bar	Benzin	Diesel	Kohle	Methanol	Lithium- Batterie
kWh/kg	33,3	33,3	12,2-13,9	11,1-12,1	11,8-11,9	7,8	5,6-6,2	0,1-0,2
kWh/L	2,1-2,4	1,30	2,58	8,2-8,8	9,8	11,7	4,4	0,25-0,67

Tabelle 2: Energiedichte von Brennstoffen (Heizwert) [11]

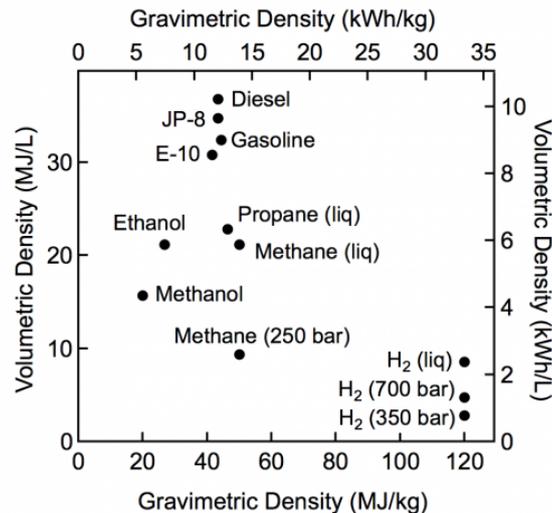


Abbildung 4: Vergleich von gravimetrischer Energiedichte und volumetrischer Energiedichte für mehrere Brennstoffe auf der Basis von niedrigeren Heizwerten [12]

### 3.2 Wasserstoffherstellung

Wasserstoff ist das weitaus häufigste Element der Welt, allerdings kommt es auf der Erde außer in den höchsten Atmosphärenschichten nicht elementar vor. Wasserstoff kann nicht gewonnen werden, sondern muss erzeugt werden durch Reformieren von Erdgas oder Naphtha sowie durch die Kohle-, Koks- oder Biomassevergasung über Synthesegas als Zwischenprodukt. [1]

Mit dem Ausbau regenerativer Energie ergibt sich die Notwendigkeit einer Stromspeicherung, insbesondere in chemischen Energiespeichern, die Leistungen im MW-Bereich mit Speicherkapazitäten im Bereich mehrerer MWh verlustarm speichern können. Die meisten dieser chemischen Energiespeicher arbeiten auf der Grundlage der Wasserelektrolyse, die elektrische Energie in chemische Energie von Wasserstoff umwandelt. Um Wasserstoff als Element zu gewinnen, z. B. aus Methan, Alkohol oder Wasser, muss Energie aufgewendet werden. Bei diesem Prozess wird das Wasserstoffgas zum Energieträger, denn die eingesetzte Energie wird bei der Verbrennung des Wasserstoffs zu Wasser wieder frei, und ist z. B. als Kraftstoff nutzbar. Die chemische Gleichung verdeutlicht die Reaktionen [13]:



Das Wasser wird über beide Prozesse zwar benutzt, aber nicht verbraucht. Kreisläufe wie dieser sind der Inbegriff der Nachhaltigkeit. In der Energiewirtschaft gibt es bislang nur diesen einen. Die Elektrolyse erlaubt durch den Einsatz elektrischer Energie die direkte Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser. Elektrolyseure bestehen aus einer Kathode, einer Anode, einem Separator und einem Elektrolyten.

Dabei wird an der Anode das Wasser zu Wasserstoff und OH<sup>-</sup> reduziert und an der Kathode dann das OH<sup>-</sup>-Molekül zu Wasser und Sauerstoff oxidiert [14]:

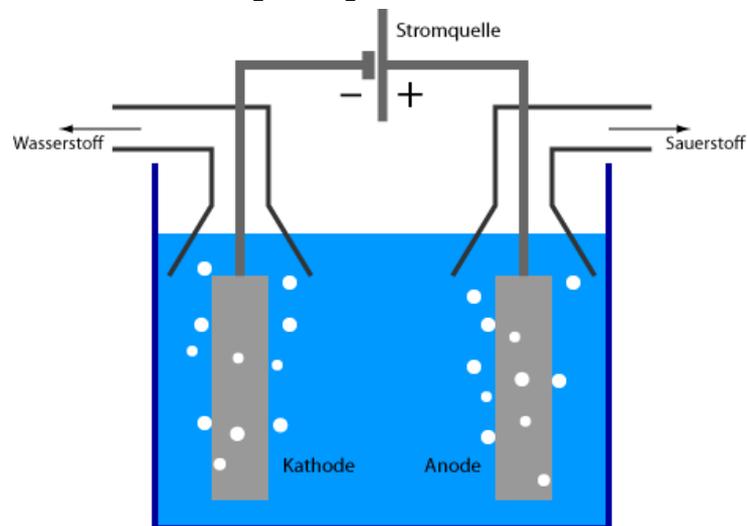
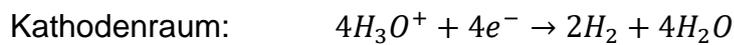


Abbildung 5: Prinzipieller Aufbau für die Wasser-Elektrolyse

©<https://www.energie-lexikon.info/elektrolyse.html>

Der jedoch größte Anteil, ungefähr 96 % der Wasserstoffproduktion weltweit, wird noch aus fossilen Energieträgern gewonnen. Nur ca. 4 % des Wasserstoffes werden aus Strom über Elektrolyse gewonnen. Das heute mit Abstand gebräuchlichste Verfahren ist die Dampfreformierung.

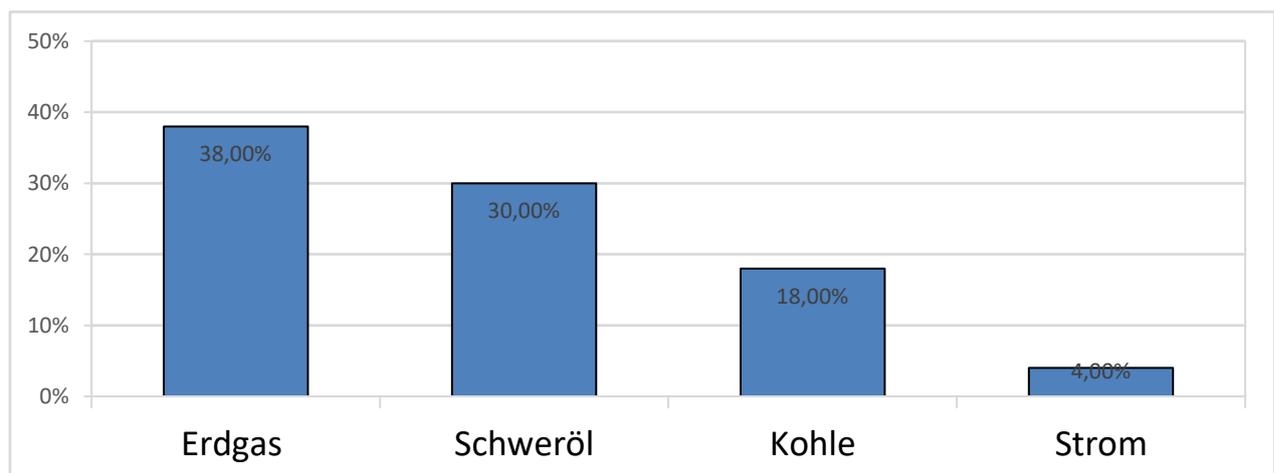
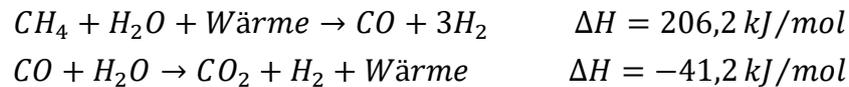


Abbildung 6: Anteile an Wasserstoffproduktion [5]

Die Dampfreformierung von Erdgas erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird aus Methan und Wasser, bei hohem Druck (15–25 bar) und hoher Temperatur (750 °C–1000 °C) Kohlenmonoxid und Wasserstoff erzeugt. Die Reaktion wird durch

einen Katalysator beschleunigt. Im zweiten Schritt wird dann wieder durch die Zufuhr von Wasser aus dem Kohlenmonoxid Kohlendioxid und Wasserstoff hergestellt (Shift-Reaktion) [1]:



Der Gesamtwirkungsgrad liegt bei 70 % bezogen auf den Heizwert des Erdgases. Die Erzeugung von Wasserstoff durch Elektrolyseure ist eine erprobte Technik mit Wirkungsgrad von bis zu 80 %, wenn der Heizwert des Wasserstoffes auf die Leistung des Stromes bezogen wird. Das Problem der Elektrolyse liegt aber in der Wirtschaftlichkeit. Die Wasserstoff-Herstellungskosten bei Dampfreformierung liegen zurzeit bei ca. 2,6 €-ct/kWh, wobei man zum Beispiel bei Elektrolyse auf Basis von Windenergie auf Preise von 25-35 €-ct/kWh kommt. Wird der Wasserstoff zu Kraftstoff weiterverarbeitet, sinkt der Wirkungsgrad weiter auf insgesamt etwa fünfzig Prozent. Rund die Hälfte der eingesetzten Energie geht also verloren. Wegen der hohen Investitionskosten müssen Elektrolyse-Anlagen jährlich mindestens 4000 Stunden laufen, um wirtschaftlich betrieben werden zu können. [1]

### 3.3 Problemstellung

Wegen seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich der Umgang mit Wasserstoff von den bisher genutzten Energieträgern [1, 9, 14, 15]:

- Wasserstoff bildet beim Austreten ein entzündliches Gemisch mit der Umgebungsluft, bei einem Anteil von 4 % bis 75 %. Ein explosives Gemisch (Knallgas) bildet Wasserstoff erst bei einem Anteil von 18 %. Weil Wasserstoff das leichteste von allen Elementen ist, verflüchtigt es sich in offener Umgebung, bevor es ein explosives Gemisch bilden kann, oder es brennt in heißen Umgebungen bereits bei der Konzentration von 4 % ab.
- Wasserstoff hat im Vergleich zu vielen Kohlenwasserstoffen eine niedrige Verbrennungsenthalpie und damit eine niedrige volumenbezogene Energiedichte (ca. 1/3 von Erdgas). Das erfordert zum Speichern äquivalenter Energiemengen einen dreimal so großen Tank oder einen dreimal so hohen Druck wie für Erdgas. Auf Grund der geringen molaren Masse ergibt sich jedoch eine vergleichsweise hohe massenbezogene Energiedichte (z.B. mehr als die doppelte massenbezogene Energiedichte von Erdgas).
- Durch seine geringe Molekülgröße diffundiert Wasserstoff relativ gut durch eine Vielzahl von Materialien, sodass viele Materialien für die Tankhülle ungeeignet

sind. Durch hohe Temperaturen und hohen Innendruck wird der Diffusionsprozess verstärkt. Durch Wasserstoffversprödung werden metallische Tankhüllen zusätzlich belastet.

- Bei der kryogenen Wasserstoffverflüssigung kommt es durch unvermeidbare thermische Isolationsverluste zum Verdampfen/Ausgasen. Kann dieses entstehende Wasserstoffgas nicht genutzt werden, entstehen erhebliche Verluste.
- Da Wasserstoff praktisch nur in gebundener Form vorkommt und nicht wie andere Rohstoff einfach »abgebaut« werden kann, ist seine Herstellung energieintensiv – z. B. in der Wasserelektrolyse mit Wirkungsgraden im Bereich von ca. 54–84 %.
- Nicht nur zur Herstellung von Wasserstoff, sondern auch zur Speicherung werden große Energiemengen benötigt (Kompression ca. 12 %, Verflüssigung ca. 20 %).
- Die Planung einer klimafreundlichen energetischen Herstellung und Nutzung von Wasserstoff ist mittel- bis langfristig mit dessen Herstellung auf der Basis erneuerbarer Energien verknüpft.
- Sogenannte »Henne-Ei-Problematik«: Ohne Infrastruktur gibt es nur wenige Abnehmer und umgekehrt. Z.B. wenn es keine Wasserstofftankstellen gibt, werden vom Kunden keine Wasserstofffahrzeuge angeschafft.

### 3.4 Forderungen an Wasserstoffspeicher

Um Wasserstoff für die vorgesehene technische oder energetische Nutzung zu jeder beliebigen Zeit und an jedem beliebigen Ort in ausreichenden Mengen verfügbar zu haben, bedarf es neben den entsprechenden Erzeugungskapazitäten auch effektiver Transport- und Speichertechnologien. Bedingt durch den bereits recht umfangreichen Wasserstoffeinsatz, vor allem in der chemischen Industrie, sind einige dieser Technologien schon vorhanden und weisen einen hohen technischen Stand auf. An ihrer Vervollkommnung wird aber ebenso intensiv gearbeitet wie an der Entwicklung neuer Technologien. Um Wasserstoffspeicher aktiv nutzen zu können, sollten folgende Eigenschaften an das Speichersystem berücksichtigt werden:

- Hohe volumetrische und gravimetrische Dichte, vor Allem bei mobilen Anwendungen
- Günstige Thermodynamik (Speicherung und Freisetzung ohne großen Wärmebedarf)

- Kinetik von Adsorption und Desorption soll schnell genug sein für bestehende Anwendungen
- Verwendete Material soll widerstandsfähig für genügend Zyklendurchgänge sein
- Verwendete Material soll ausreichend mechanische Festigkeit und Haltbarkeit besitzen
- System sollte ein gutes Wärmeübertragungsmedium sein, für Weiterverarbeitung und Speicherung von Wärmeenergie
- System soll wirtschaftlich günstig sein
- Leitungen und Tanks sollten entsprechend ausgelegt sein, so dass im täglichen Gebrauch keine größeren Risiken entstehen

Hauptparameter um ein Wasserstoffspeichersystem zu bewerten sind die gravimetrische Speicherdichte  $\gamma_G$  und die volumetrische Speicherdichte  $\gamma_V$ . Die gravimetrische Speicherdichte kann man aus der Masse von Wasserstoff  $m_H$  sowie der Masse des Speichermaterial  $m_s$  berechnen [13]:

$$\gamma_G = \frac{m_H}{m_H + m_s}$$

Ähnlich berechnet sich die volumetrische Speicherdichte mit dem Gesamtvolumen des Speichersystems oder Materials  $V$  [13]:

$$\gamma_V = \frac{m_H}{V}$$

Die Zielvorgabe für mobile Anwendungen von Wasserstoffspeichern sind in Tabelle 3 angegeben. Diese Ziele wurden vom D.O.E. (U.S. Department of Energy) herausgegeben und stehen unter ständiger Überprüfung.

<b>DOE Targets</b>	<b>Einheit</b>	<b>2020</b>	<b>2025</b>	<b>Ultimativ</b>
$\gamma_G$	kgH <sub>2</sub> /kg [wt(%)]	4,5	5,5	6,5
	(kWh/kg)	(1,5)	(1,8)	(2,2)
$\gamma_V$	kgH <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	30	40	50
	(kWh/L)	(1,0)	(1,3)	(1,7)
Speicherkosten	\$/kg H <sub>2</sub>	333	300	266

Tabelle 3: DOE Ziele für mobile Anwendungen von Wasserstoffspeicher [12]

## 4 Methoden der Wasserstoffspeicherung

Wasserstoff lässt sich als einziges Gas auf viererlei Art speichern, wodurch sich sehr viele unterschiedliche Einsatzweisen ergeben. Bei der Diskussion der Möglichkeiten zur Speicherung von Wasserstoff sei daran erinnert, dass ein Ziel dabei stets sein sollte, die Dichte und damit die Energiedichte zu erhöhen. Im Prinzip handelt es sich um Druckspeicherung, Kryospeicherung des verflüssigten Gases sowie Ein- oder Anlagerung von Wasserstoff in Festkörpern. Außerdem kann man wasserstoffhaltige Verbindungen, z. B. Ammoniak und Kohlenwasserstoffe, auf konventionelle Weise speichern und dabei auf die vorhandene Infrastruktur zurückgreifen und wird als Power-to-X (P2X) bezeichnet.

### 4.1 Physikalische Speicher

Unter physikalischen Speichern versteht man Speicher, die Wasserstoff in flüssiger Form oder unter hohem Druck direkt aufnehmen können. Um Wasserstoff volumeneffizient zu speichern, kann das Gas verdichtet, verflüssigt oder chemisch in ein Trägermedium eingelagert werden. Durch die Verdichtung von Wasserstoff steigt der pro Volumen gespeicherte Heizwert (siehe hierzu Kapitel 3.1). Abbildung 7 und Abbildung 8 geben einen Überblick über die gängigsten physikalischen Speichersysteme, hinsichtlich der Dichte von Wasserstoff in Funktion von Temperatur und Druck. Hier geht es vor Allem um Speichersysteme die mobil genutzt werden können, wie z.B. als Wasserstofftank in Kraftfahrzeugen. Des Weiteren werden aber auch physikalische Speichersysteme beschrieben, bei denen es darum geht so viel Wasserstoff wie möglich stationär günstig zu speichern (z.B. Salzkavernenspeicher) und die Speicherdichte eher eine untergeordnete Rolle spielt.

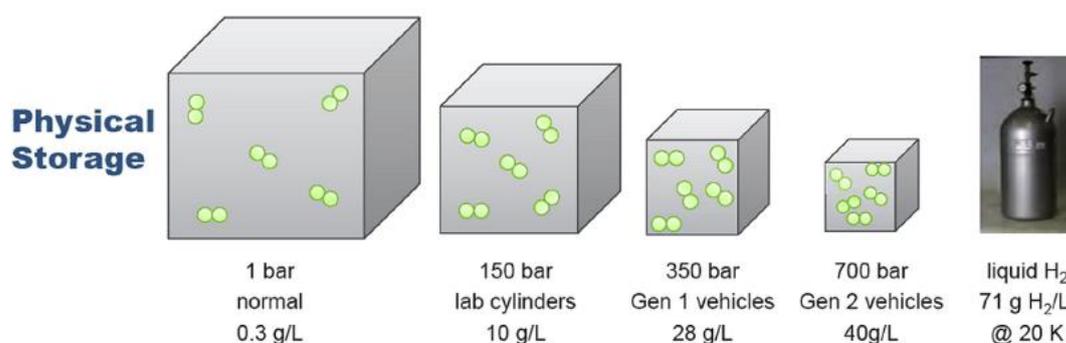


Abbildung 7: Vergleich der volumetrischen Energiedichte von physikalischen Wasserstoffspeichern [2]

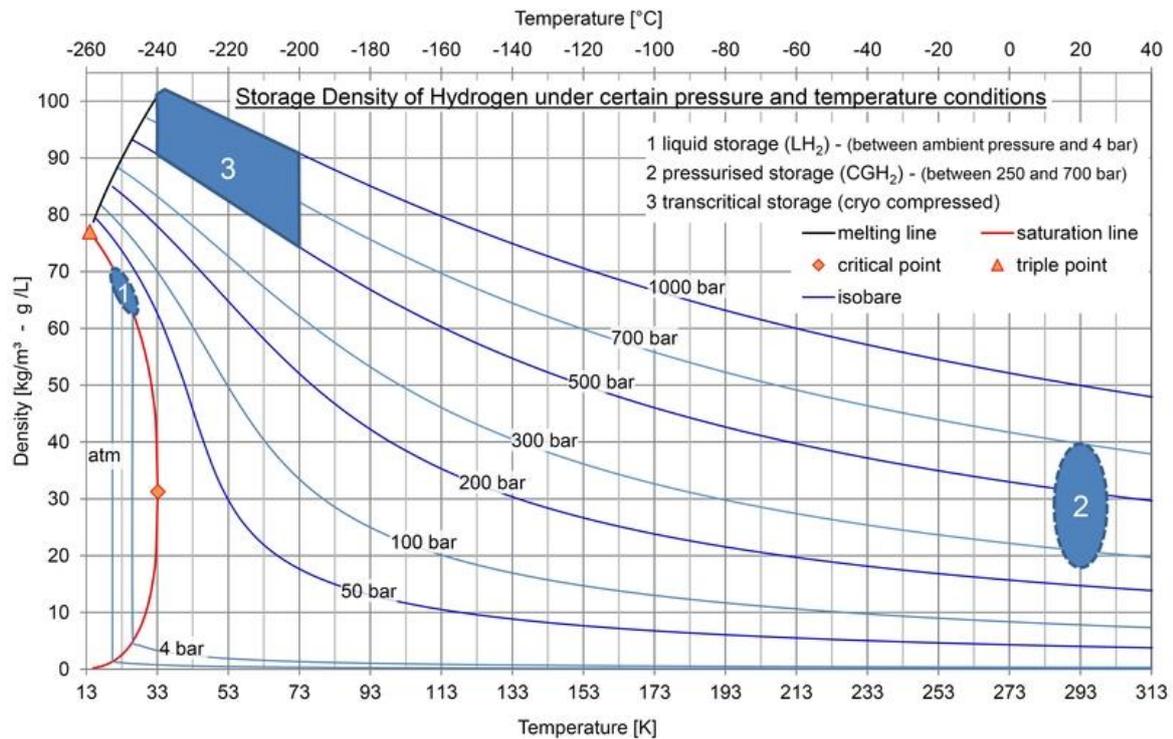


Abbildung 8: Dichte von Wasserstoff in Funktion von Temperatur und Druck [16]

### 4.1.1 Druckspeicher

Die Speicherung von Wasserstoff als Druckgas ist die am häufigsten verwendete Methode der Wasserstoffspeicherung für mobile Anwendungen. Die Speicherung von Gasen in Druckbehältern ist eine bewährte Technologie. Die meisten Gase sind in Behältern mit Drücken bis zu 300 bar erhältlich. Neuere Technologien und Materialien erlauben einen Druck von über 700 bar. Durch die Verdichtung von Wasserstoff steigert sich die volumetrische Energiedichte (ca. 20 kg/m<sup>3</sup> bei 300 bar und 40 kg/m<sup>3</sup> bei 700 bar). Die Kompression von Wasserstoff, von Atmosphärendruck auf 300 bar oder höher benötigt jedoch eine große Menge an Energie und kann durch adiabatische oder isotherme Kompression realisiert werden. Im Falle der adiabatischen Kompression erfolgt der Prozess ohne Wärmeaustausch zwischen Gas und der Umgebung. Während der isothermen Kompression bleibt die Temperatur während des Prozesses konstant und daher muss eine Kühlung des Gases in Betracht gezogen werden. Die für die adiabatische Kompression benötigte Arbeit kann durch folgende Gleichung berechnet werden [14, 17]:

$$W = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot n \cdot R \cdot T_{Anf} \cdot \left[ \left( \frac{p_{End}}{p_{Anf}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right]$$

Bei isothermer Kompression berechnet sich die Arbeit wie folgt [17]:

$$W = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p_{End}}{p_{Anf}}\right)$$

Der Isentropenexponent  $\kappa$  ist durch das Verhältnis von spezifischer Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$  und spezifischer Wärmekapazität bei konstantem Volumen  $c_v$  definiert. Die Stoffmenge ergibt sich aus dem Verhältnis Wasserstoffmasse  $m$  und der molaren Masse  $M$  ( $M_{H_2}=2,016$  g/mol). Die ideale Gaskonstante  $R$  von Wasserstoff beträgt 8,3145 J/Kmol. Der realistische Arbeitsbedarf liegt zwischen diesen beiden Linien und könnte mit einer mehrstufigen Komprimierung realisiert werden. Komprimiertes Gas muss abgekühlt werden um den Prozess weniger adiabatisch und isothermer zu machen. Die Kompression kann durch den Einsatz mechanischer Kompressoren (Kolben- und Kolbenmetallmembran) oder von nichtmechanischen Kompressoren (Metallhydridkompressoren, elektrochemische Kompressoren) realisiert werden. Wird der Kompressor elektrisch betrieben, so muss zusätzlich auch noch der elektrische Wirkungsgrad bzw. der Maschinenwirkungsgrad  $\eta_{el}$  berücksichtigt werden. Um Wasserstoff von 1,013 bar auf 300 bar zu verdichten, muss während der Kompression eine Arbeit von 3,5 kWh/kg geleistet werden, was ungefähr 10% der gespeicherten Energiemenge entspricht. Bei einem Enddruck von 800 bar, wird etwa 15% des Energiegehaltes von Wasserstoff durch die Kompression verbraucht. [10, 17]

Die gasförmige Druckspeicherung von Wasserstoff bildet ein geschlossenes System, d.h. Wasserstoff kann auch über längere Zeit verlustfrei gespeichert werden, vorausgesetzt das eingesetzte Material verhindert, dass Wasserstoff diffundiert. Bei Drücken von 700 bar ist die Wahl des Werkstoffes sowie der Behälterdimensionierung zu beachten, so dass die Tanksysteme sehr komplex werden. Die Druckgefäße sind im Allgemeinen Zylinder, aber Polymerbehälter können ebenfalls in verschiedener Form (z.B. in Form eines Torus) vorhanden sein. Wasserstoff kann in vier Arten (siehe Tabelle 4) von Druckbehältern gespeichert werden. Die Auswahl des Speichers basiert auf der endgültigen Anwendung, die einen Kompromiss zwischen den technischen Leistungen und der Kostenwettbewerbsfähigkeit erfordert. Die Wahl des Materials ist eingeschränkt durch Effekte wie Wasserstoffversprödung und Wasserstoffpermeation. [18, 19]

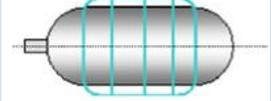
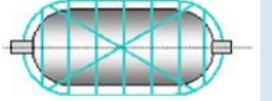
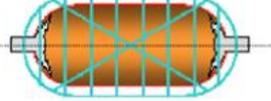
Typ I	Typ II	Typ III	Typ IV
			
Ganzmetall Zylinder	Metall mit Verstärkung im Mittelteil durch Glasfaser-Ummantelung	Metall mit Verstärkung durch Glasfaser-Ummantelung im gesamten Bereich	Polymerer (Kunststoff-) Behälter mit Verstärkung durch Glasfaser-Ummantelung und metallisch-integrierter Öffnung
Drücke bis 300 bar möglich	Drücke von mehr als 350 bar möglich	Drücke von 350 bis 700 bar möglich	Drücke von 350 bis 700 bar möglich
Preis-Leistungsverhältnis: ++	Preis-Leistungsverhältnis: +	Preis-Leistungsverhältnis: -	Preis-Leistungsverhältnis: -
Gewicht-Leistungsverhältnis: -	Gewicht-Leistungsverhältnis: 0	Gewicht-Leistungsverhältnis: +	Gewicht-Leistungsverhältnis: ++

Tabelle 4: Vergleich und schematische Darstellung der 4 Typen von Hochdruckbehältern [14, 18]

Industriell hergestellter Wasserstoff wird normalerweise in Typ-I-Behältern zwischen 150 und 300 bar (meist 200 bar) gespeichert. Es sind die am weitverbreitetsten und billigsten Hochdruckbehälter und werden vor allem als stationäre Wasserstoffspeicher angewendet. Für Druckbehälter dieses Types wird hauptsächlich niedriglegierter Stahl (gelegentlich auch austenitischer Edelstahl oder Aluminiumlegierungen) verwendet. Niedriglegierter Stahl ist ferritischer Stahl und wird üblicherweise für 10-50 L Gasflaschen verwendet. Der niedrige Gehalt an Chrom, Nickel oder Molybdän, der maximal 5% beträgt, macht diese Legierung billig. Die ferritischen Stähle können leicht geformt und geschweißt werden, was ein weiterer Vorteil dieser Materialien ist. Durch ihre hohe Wanddicke haben die Behälter neben einem begrenzten Druckmaximum ein großes Eigengewicht (ein 50 L Tank wiegt zwischen 58 und 94kg), welches einen Einsatz als automobilen Kraftstofftank unmöglich macht. [14, 18, 19]

In den letzten Jahren wurden insbesondere für den Fahrzeugbau Druckspeicher aus Verbundwerkstoffen entwickelt, die Speicherdrücke von bis zu 900 bar ermöglichen und das Eigengewicht der Behälter deutlich sinken lassen. Für die automobile Anwendung ist es wichtig die physikalischen Grenzen zu verstehen. Bei einem Wasserstoff-Verbrauch von ca. 2 kg/100km, müssen mindestens 5 kg, vorzugsweise jedoch 10 kg Wasserstoff gespeichert werden um eine genügend große Reichweite zu erreichen. Selbst bei 700 bar beträgt das erforderliche Volumen, bezogen auf eine

Dichte von 40 g/L, nur für Wasserstoff selbst etwa 125 L bzw. 250 L. Aus Gewichtsgründen können nur Behälter vom Typ III und IV für mobile Anwendungen eingesetzt werden. Die Tanks bestehen aus einem Innenbehälter, der für die notwendige Dichtigkeit sorgt, und einer Ummantelung aus Glas- oder Kohlenstoff-Fasern, um die durch den Speicherdruck hervorgerufenen mechanischen Kräfte zu kompensieren. Abbildung 9 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Tanks. [1, 18, 19]

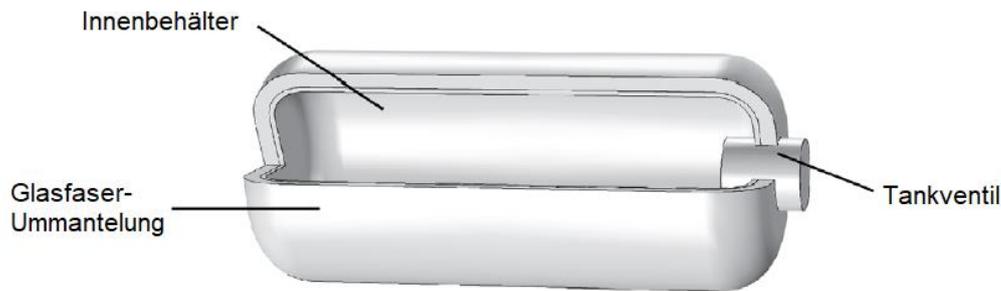


Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Typ-I oder Typ-IV Behälters [14]

Der Innenbehälter (Liner), als eigentlicher Gasbehälter, der in direktem Kontakt mit dem Wasserstoff steht, hat einen entscheidenden Einfluss auf die Funktionalität des Tanks. Er garantiert Gasdichtigkeit und bildet die Schnittstelle zur Aufnahme der Tankventileinheit. Gleichzeitig muss das Material des Innenbehälters mechanische Eigenschaften haben, die Dehnungen während der Betankungs- und Entleerungszyklen auftreten, ohne dass es zu Undichtigkeiten kommen kann. Metallische Liner, die in Containern des Typ-III zum Einsatz kommen, bestehen in der Regel aus Aluminium. Im Vergleich zu Polymerlinern haben metallische Liner im Allgemeinen den Vorteil, dass die Wasserstoffpermeation vernachlässigbar ist. Zusätzlich absorbiert eine metallische Auskleidung einen Teil der Belastung, die durch den Innendruck ausgeübt wird. Aluminium ist zwar nicht anfällig für Wasserstoffversprödung, es ist jedoch bei hohen Drücken nicht automatisch zyklensfest. Zurzeit gibt es derzeit keine auf dem Markt erhältlichen Behälter vom Typ-III, die die gesetzlich vorgeschriebenen Anforderungen für eine Fahrzeuglebensdauer hinsichtlich der Zyklensstabilität bei einem Betriebsdruck von 700 bar erfüllen.

Polymerliner dagegen, die in der Regel aus einem Thermoplast (Polyethylen hoher Dichte HDPE oder Polyamid PA) bestehen, weisen die besten mechanischen Eigenschaften für Druckbehälter auf, weshalb nur Typ-IV-Behälter derzeit alle gesetzlichen Anforderungen einschließlich der Zyklensfestigkeit erfüllen. Daher wird nur dieser Behältertyp in aktuellen Fahrzeugen mit einem Speicherdruck von 700 bar verwendet. Im Gegensatz zu Typ-III-Behältern erfordert die Zertifizierung aufgrund der nicht vernachlässigbaren Wasserstoffpermeation durch Kunststoffe die Durchführung

eines Permeationstests, bei dem das Ergebnis einen definierten Grenzwert nicht überschreiten darf. [14, 18]

Nach Fertigstellung des Innenbehälters wird der Liner mit Fasern, die vorher mit Harz imprägniert wurden, umwickelt. Die Ummantelung mit Kohlenstofffasern ermöglicht den Behältern die hohen Drücke aufzunehmen. Trotz eines hohen Materialpreises werden Kohlenstofffasern, wegen ihrer hohen Steifigkeit zur Begrenzung der Ausdehnung, der hohen Festigkeit, ihrer langen Lebensdauer und Kriechfestigkeit im Vergleich zu anderen Faserarten wie Aramid- oder Glasfasern, bevorzugt eingesetzt. [14]

Für einen 700 bar Typ-III-Behälter erhält man gravimetrische Energiedichten von 3,6 wt% und eine volumetrische Energiedichte von 0,833 kWh/L. Bei Typ-IV-Behältern kommt man auf respektive Werte von 5,5 wt% und 0,767 kWh/L. Der Preis für Tanksysteme kann von etwa 20 €/kWh gespeicherter Wasserstoffenergie für 350 bar Typ-III-Zylinder bis zu etwa 30 €/kWh für 700 bar Typ-IV-Zylinder variieren. [14, 20, 21]



Abbildung 10: Beispiele für großtechnische Wasserstoffspeicherbehälter: Kugelgasbehälter in Aachen (links), Röhrenspeicher in Urdorf, Schweiz (rechts), [9]

Eine weitere Anwendung für Druckgasspeicher liegt in der großtechnischen stationären Speicherung von Wasserstoff. Hier spielt die Energiedichte eine eher untergeordnete Rolle, da es vor Allem drum geht große Mengen stationär zu speichern. Daher müssen die Behälter auch keine hohen Drücke standhalten. Sie sind zum Beispiel als lokaler Speicher für Wasserstoff bei großen Elektrolyseanlagen angedacht. Typische großtechnische Gasspeicherbehälter sind Gasometer, Kugelgasbehälter oder Röhrenspeicher. Bei Drücken von bis zu 1,5 bar ist es möglich in verschiedenen Gasometern ein Gasvolumen von 600 000 bis 700 000 m<sup>3</sup> zu speichern. Durch den geringen Druck ist der Platzbedarf dieser Speicher jedoch riesig. Kugelgasbehälter erlauben durch ihre günstige Geometrie wesentlich höhere Betriebsdrücke (bis zu 20 bar) und damit Energiespeicherdichten, bei Speichervolumen von 15 000 m<sup>3</sup>. Diese Variante erfordert den geringsten spezifischen

Materialverbrauch für den Behälter. Das ist ein entscheidender Aspekt, da die Investitionskosten in erster Linie von den Materialkosten abhängen. Röhrenspeicher werden im Boden bei geringer Tiefe verlegte Gaspipelines. Im Gegensatz zu Untertagespeichern (siehe Kapitel 4.1.4 und 4.1.5) können diese Speicher fast in jeder Region installiert werden. In diesen Speichern sind Betriebsdrücke von 64-100 bar möglich. Die Geometrie eines langen Zylinders mit geringem Durchmesser führt allerdings zu einem viel höheren Stahlverbrauch und somit Investitionskosten, die im Vergleich zu einer Kugel viel höher ausfallen, weswegen diese Speicher für eher kleinere Kapazitäten eingesetzt werden. [9, 14]

### 4.1.2 Flüssigspeicher

Schon 1898 gelang es dem schottischen Forscher James Dewar Wasserstoff durch Abkühlung mit flüssiger Luft zu verflüssigen. Er bestimmte die Siedetemperatur von Wasserstoff mit  $-253,15\text{ °C}$  bei einem Druck von 1 bar. Durch die Entwicklung der Wasserstoffbombe in den 40ern Jahren sowie des Wasserstoffraketenantriebes in den späten 60ern Jahren stieg der Bedarf an flüssigem Wasserstoff. Im Rahmen des Apolloprogramms wurde die großtechnische Verflüssigung durch die US Air Force vorangetrieben und die erste große Verflüssigungsanlage gebaut. Heute können ca. 300 t Wasserstoff in Verflüssigungsanlagen verflüssigt werden, der größte Teil davon in den USA. [14, 22]

In Abbildung 8 ist zu sehen, dass der flüssige Phasenbereich von Wasserstoff sehr klein ist. Oberhalb des kritischen Punktes von Wasserstoff  $T_K=33\text{ K}$  existiert keine flüssige Phase mehr und der Speicherdruck steigt auf 13 bar. Flüssig-Wasserstoff besitzt eine volumetrische Energiedichte von  $70,79\text{ kg/m}^3$  bei 20 K (zum Vergleich komprimierter Wasserstoff hat eine Energiedichte von  $40\text{ kg/m}^3$  bei einem Druck von 700 bar). Wegen der niedrigen kritischen Temperatur, muss flüssiger Wasserstoff in offenen Systemen gespeichert werden, da keine flüssige Phase über der kritischen Temperatur existiert.

Das Wasserstoffmolekül  $\text{H-H}$  besteht aus zwei Protonen und zwei Elektronen. Wasserstoffmoleküle existieren in zwei verschiedenen Formen, als para- und ortho-Wasserstoff, abhängig von der Kernspinorientierung der beiden Atome. Wie in Abbildung 11 dargestellt, drehen sich die Elektronen beider Wasserstoffatome in der ortho-Form in die gleiche Richtung, während in der para-Form die Richtung entgegengesetzt ist. Bei Raumtemperatur enthält Wasserstoff 25% der para-Form und 75% der ortho-Form, wobei letztere nicht in einem reinen Zustand hergestellt werden kann. Die physikalischen Eigenschaften beider Formen sind aufgrund der Energieunterschiede unterschiedlich. Bei einem Siedepunkt (20 K) existiert fast der gesamte Wasserstoff in einer viel stabileren para-Form. Die Umwandlung von ortho-

zu-para-Form ist exotherm und temperaturabhängig und gibt viel Energie (Umwandlungsenthalpie beträgt 527 kJ/kg) frei. Aus Sicht der Verflüssigung von Wasserstoff ist die wichtigste Tatsache, dass der Energiegehalt von ortho-Wasserstoff höher ist als der von para-Wasserstoff. Dies bedeutet, dass die ortho-zu-para-Umwandlung von Wasserstoff zur Wärmeerzeugung führt. Wasserstoff kann sehr schnell abgekühlt und verflüssigt werden (in wenigen Sekunden oder Minuten). In diesem Fall entspricht die Zusammensetzung von Flüssig-Wasserstoff der normalen Zusammensetzung (Zusammensetzung bei Raumtemperatur), da die natürliche ortho-zu-para-Umwandlung in solch einer kurzen Zeitspanne kaum auftritt. Leider ist flüssiger Wasserstoff, der auf diese Weise produziert wird, nicht für eine Langzeitlagerung geeignet: Die natürliche ortho-zu-para-Umwandlung wird sich langsam fortsetzen. Da die entsprechende Wärmeerzeugung die für die Verdampfung von Flüssig-Wasserstoff erforderliche Wärme übersteigt, führt diese Umwandlung schließlich zur vollständigen Verdampfung von Flüssig-Wasserstoff. Daher verdampft aufgrund der ortho-para-Umwandlung auch bei vollkommener Wärmeisolierung ein signifikanter Teil des flüssigen Wasserstoffs (Boil-Off-Effekt). Deshalb muss Wasserstoff während der Verflüssigung im besten Fall komplett mit Hilfe von katalytischen Reaktionen in para-Wasserstoff umgewandelt werden. Kommerzielle Verflüssigungsanlagen erreichen normalerweise flüssigen Wasserstoff mit 95% para-Anteil. [14, 19]

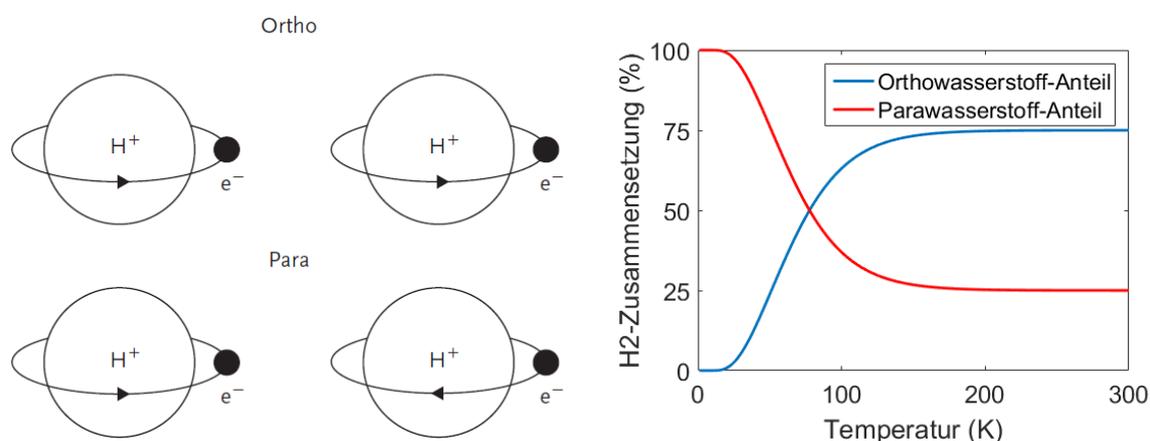


Abbildung 11: Links: Ortho- und para-Wasserstoff [19]

Rechts: Temperaturabhängigkeit der Anteile von Ortho- und Para-Spezies in molekularem Wasserstoff im thermischen Gleichgewicht

Die theoretisch minimale Verflüssigungsarbeit kann über den Carnot-Prozess berechnet werden und beträgt  $W_{th}=3,92$  kWh/kg (wurde von Peschka in [23] berechnet). Allerdings ist dieser ideal theoretische Wert weit unterhalb dessen in der Praxis erreichten Arbeitsaufwandes. Der einfachste Verflüssigungsprozess (siehe

Abbildung 12) ist der Linde- oder Joule-Thomson-Expansionszyklus. Zuerst wird das Gas bei Umgebungstemperatur verdichtet und nach der Kompression wird das komprimierte Gas mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt und dann in einem Wärmetauscher abgekühlt. Dann wird das Gas durch eine Drosselklappe geleitet, wo eine isenthalpische Joule-Thomson-Expansion stattfindet. Etwas Flüssigkeit wird erzeugt und von dem kalten Gas getrennt, das zurückgeht und das komprimierte Gas abkühlt. Mit 10-13 kWh/kg benötigen heutige Wasserstoffverflüssigungsanlagen deutlich mehr Energie, was einem thermodynamischen Gesamtwirkungsgrad von 30-40% entspricht. Zum Vergleich: Die heute bekannten leistungsfähigsten thermodynamischen Geräte, die Wärme in Strom umwandeln, sind Kombikraftwerke mit Wirkungsgraden von max. 61%. Der Energieaufwand für die Verflüssigung beträgt je nach Menge und angewandter Methode 30% bis 45% des Energieinhaltes des Wasserstoffs. [14, 19]

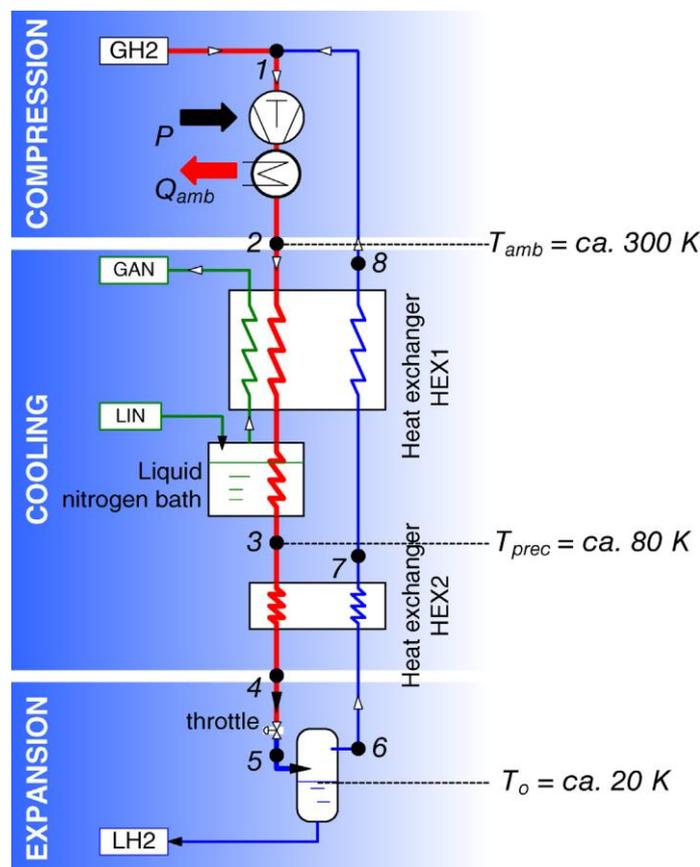


Abbildung 12: Joule-Thomson-Prozess mit Flüssig-Stickstoff-Vorkühlung [14]

Die Dichte von Flüssigwasserstoff ist im Vergleich zu komprimiertem Wasserstoff deutlich höher was zu einer deutlichen Reduktion des erforderlichen Speichervolumens führt. Um 5-10 kg Wasserstoff zu speichern ist hier im Vergleich nur noch ca. ein Speichervolumen von ca. 70-140 L erforderlich. Kryospeicher werden

als Behälter für flüssigen Wasserstoff eingesetzt, und haben meist die Geometrie eines Zylinders oder einer Kugel. Sie bestehen aus einem Innentank und einem Außenbehälter, zwischen denen zur Isolation ein Vakuumraum liegt.

Für die Tanks wird meist ein austenitischer Edelstahl benutzt, der auch bei sehr niedrigen Temperaturen ein gutes Verformungsvermögen besitzt und nicht zur Versprödung neigt. Im Zwischenraum der beiden ineinander gefügten Behälter ist in der Regel eine vielschichtige Isolation (MLI-Multi Layer Insulation) mit mehreren Lagen Aluminiumfolie im Wechsel mit Glasfaser-Matten, die den Wärmetransport durch Strahlung minimieren sollen. Wärmetransport an den Distanzhaltern zwischen den Behältern und an den Leitungen zur Befüllung und Entnahme, sowie Wärmeerzeugung durch ortho-para-Umwandlung treten aber unvermeidbar auf, was zu einem Verdampfen von Wasserstoff im Behälter und damit zu einer Zunahme von Druck und Temperatur. Deshalb besitzen Behälter für Flüssig-Wasserstoff stets ein Druckentladesystem und ein Sicherheitssystem (offenes System) Wasserstoff muss dann über ein Boil-Off System kontrolliert abgelassen werden. Dieser Wasserstoff wird katalytisch verbrannt oder kann in einer Brennstoffzelle zur Stromerzeugung genutzt werden. Heutige Boil-Off-Verluste durch Verdampfung liegen zwischen 0,3 und 3 % pro Tag, wobei größere Tankinstallationen aufgrund ihres geringen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen im Vorteil sind.

Abbildung 13 zeigt einen Kryobehälter für die automobiler Anwendung von Linde Gas. Das System ist jedoch aufgrund erforderlichen Nebenaggregaten und die elektronische Steuerung zur Flüssigbefüllung, zur Druckregelung und zur gezielten Entnahme aufwändig. Zur Entnahme sind Zusatzvorrichtungen wie Kryopumpen oder ein gezielter Wärmeeintrag zur Verdampfung und entsprechenden Druckerhöhung im Tank vorzusehen. Zurzeit wird an Flüssigtanksystem gearbeitet, wo neue leichtere Materialien wie Aluminiumlegierungen und Kohlefaser zum Einsatz kommen, sowie verbesserte Isolierungen getestet werden. Heutige Flüssig-Wasserstoffspeicher erreichen eine gravimetrische Energiedichte von 6 wt% und eine volumetrische Energiedichte von 1,2 kWh/L. Kosten eines Kryobehälters schätzt man auf ca. 10 €/kWh. [14, 19, 22]

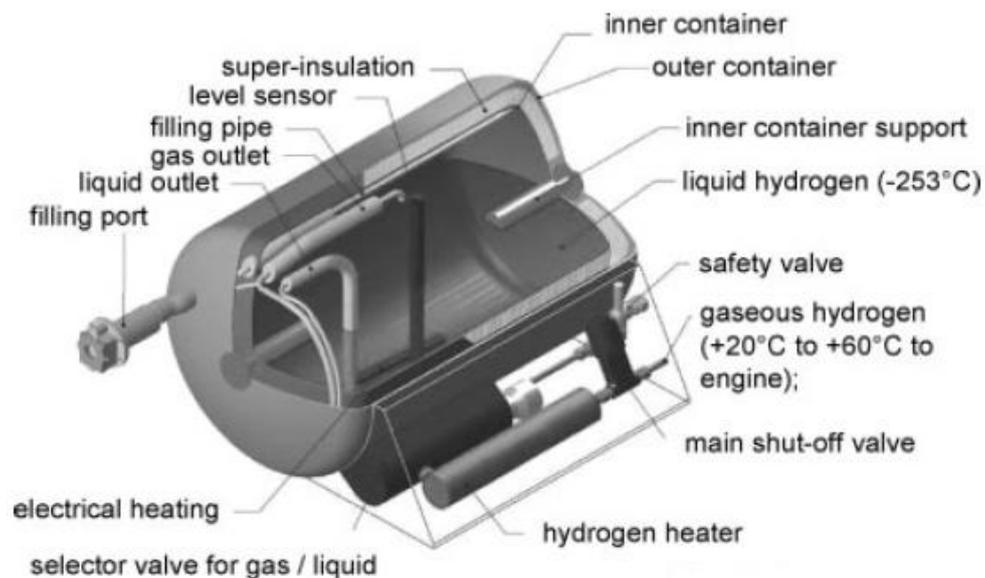


Abbildung 13: Kryotank für mobile Anwendung [19]

Größere Tanks für die Langzeitlagerung haben üblicherweise eine sphärische Form, um das kleinste Verhältnis von Oberfläche zu Volumen sicherzustellen und somit die Verdampfungsverluste zu verringern. Weltweit gibt es nur wenige Hersteller für kryogene Behälter. Bekannte Unternehmen und ihre Herkunftsländer sind beispielsweise Linde in Deutschland, Air Liquide in Frankreich, Air Products und Praxair in den USA, British Oxygen Company in Großbritannien, Kobe Steel in Japan und JSC Cryogenmash in Russland. Der größte kryogene sphärische Flüssig-Wasserstoffbehälter besitzt die NASA bei Cape Canaveral in Florida (siehe Abbildung 14) und hat ein Wasserstoff-Speichervolumen von 3400 m<sup>3</sup> bei einem Durchmesser von ca. 22 m. Dieser stationäre Speicher wird für Weltraum-Anwendungen gebraucht, da Raumfähren kurz vor dem Abflug mit großen Mengen Flüssigwasserstoff beladen werden müssen. [14, 22]



Abbildung 14: Sphärischer Behältertank von NASA in Florida, USA und horizontaler Zylindertank beim Linde-Wasserstoffzentrum in Unterschleißheim, Deutschland [14]

### 4.1.3 Kryo-komprimierter Wasserstoff

Seit einigen Jahren ist ein System zur Wasserstoffspeicherung in Untersuchung, welches Flüssig- und Druckwasserstoff kombiniert und als kryo-komprimierter Wasserstoff bezeichnet wird. Dabei erfolgt die Speicherung wie bei der Druckgasspeicherung oberhalb der kritischen Temperatur  $T_{krit} = 33 \text{ K}$  und des kritischen Druckes  $p_{krit} = 13 \text{ bar}$  bei 300 bis 1000 bar [16]. Damit entspricht der Speicherdruck der Druckgasspeicherung, die Speichertemperatur liegt jedoch mit  $T_{krit} \leq T \leq 233 \text{ K}$  über der von Flüssigwasserstoff. Der Wasserstoff befindet sich im sogenannten superkritischen Zustand und besitzt eine theoretisch maximale volumetrische Speicherdichte von  $80 \text{ kg/m}^3$ , jedoch sollte ein Minimum des Behältervolumens mit Gas gefüllt sein, um Boil-off-Verluste der flüssigen Phase zu reduzieren und diese theoretische Speicherdichte nicht ganz erreicht werden kann. Ein von Linde und BMW produziertes System ermöglicht eine kryogene Hochdruck-Komprimierung von Flüssig-Wasserstoff mit einer Zwei-Stufen-Kolbenpumpe und erreicht einen Flüssigkeitsdruck von über 300 bar bei einer Temperatur von 38 K. Dies ermöglicht das Beladen von kryo-komprimierten Wasserstoffes in einem Behälter. [14, 24, 25]

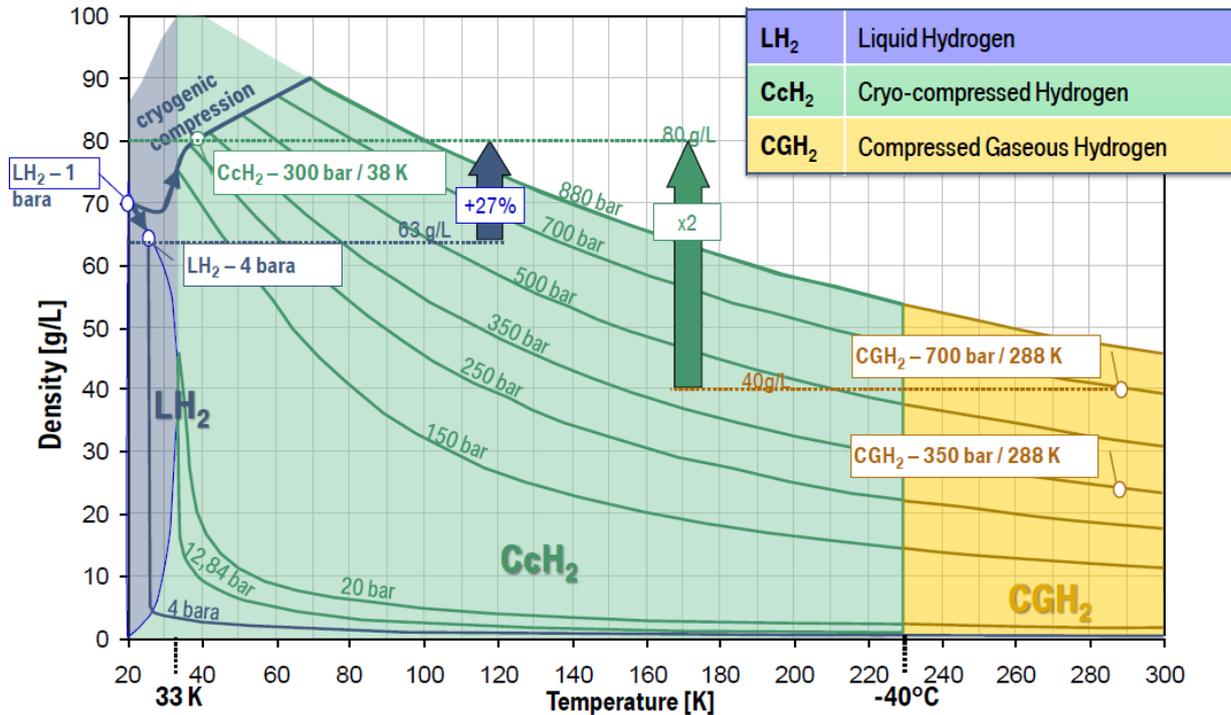


Abbildung 15: Arbeitsbereich des kryo-komprimierten Wasserstoffspeichers in einem Dichte-Temperatur-Diagramm von Wasserstoff. [26]

Vorteile eines kryo-komprimierten Wasserstoffes sind die hohe Speicherdichte im Vergleich zum Druckwasserstoff und eine gegenüber Flüssigwasserstoff reduzierte „Boil-off-Rate“. Eine der Hauptherausforderungen bei den 700 bar Druckspeichern sind die Kosten für Kohlenfaser, die ca. 75% der Behälterkosten ausmachen. In dieser Hinsicht bietet die kryokomprimierte Option einen deutlichen Vorteil gegenüber der 700 bar Option, da die Menge an Kohlenstofffaser um 85% reduziert wird. Entscheidende Nachteile sind eine nach wie vor nicht von Null verschiedene Boil-off-Rate, der hohe Energieaufwand für die Kühlung und Verflüssigung, der komplexe Betankungsprozess sowie die im Vergleich zu reinem Flüssigwasserstoff höheren Kosten für den Tankbehälter, die Ventile und Pumpen aufgrund der kombinierten Anforderungen durch hohen Druck und gleichzeitig sehr niedriger Temperatur. [1, 14, 24]

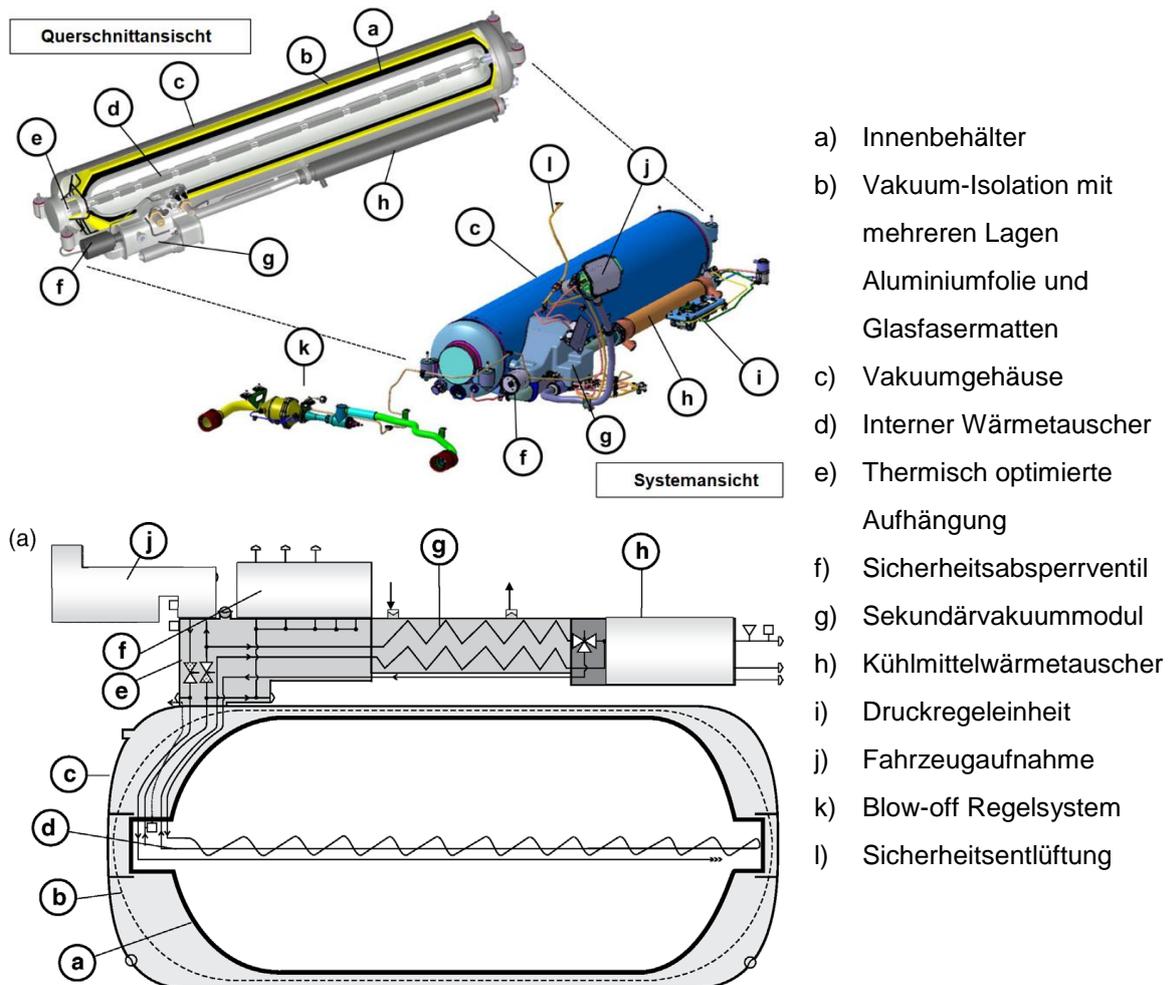


Abbildung 16: Layout eines kryo-komprimierten Speichersystem-Prototypen von BMW [14, 26]

Abbildung 16 zeigt den von BMW entworfenen Prototypen eines kryo-komprimierten Wasserstoffspeichersystems für automobiler Anwendung. Die wasserstoffhaltigen Druckbehälter wurden für einen maximalen Betriebsdruck von 35 MPa ausgelegt, um einen minimalen Druckhub zwischen Fülldruck bei 30 MPa und Entlüftungsdruck bei 35 MPa zu gewährleisten. Der Prozess der Selbstdruckbeaufschlagung ist eine Folge von Wärme, die durch die passive Isolierung in das Druckgefäß durchtritt. Beim Innenbehälter handelt es sich um einen mit Kohlenfaser verstärkten Aluminiumliner vom Typ-III (siehe 4.1.1). Die maximale volumetrische Speicherdichte des Wasserstoffes für diesen Speicher beträgt  $72 \text{ kg/m}^3$ . Der Behälter kann bis zu 7,8 kg Wasserstoff aufnehmen bei einem Gesamtgewicht (mit Wasserstoff) von ca. 145 kg und einem Gesamtvolumen von 235 L, d.h. die gravimetrische Speicherdichte dieses Tanksystems beträgt ca. 5,4 wt% und die volumetrische Speicherdichte 1,1 kWh/L. Durch Gewichtsreduzierungen (wie der Reduzierung der Linerwanddicke oder leichteres Material) des Speichersystems könnte die Speicherdichte theoretisch noch auf bis zu 9,2 wt%, bzw. 1,43 kWh/L steigen. Der Preis für ein solches System wird auf ca. 15€/kWh geschätzt. [14, 24–26]

#### 4.1.4 Salzkavernenspeicher

Das Speichern von großen Kapazitäten in Druckspeichern und Flüssigspeichern ist wirtschaftlich begrenzt durch die in ökonomischer Hinsicht sinnvollen geometrischen Volumen in Verbindung mit dem realisierbaren Speicherdruck, wobei die Materialkosten der entscheidende Faktor sind. Salzkavernen sind künstlich hergestellte Hohlräume im geologischen Untergrund, wo kostengünstig große Volumen von Wasserstoff gespeichert werden können, bei gleichzeitig wesentlich geringerem Flächenverbrauch. Dazu kommt, dass mit zunehmender Überdeckung bzw. Teufe (Ausdruck im Bergbau für Tiefe) in der Praxis Speicherdrücke von 60 bis 180 bar und darüber realisierbar sind. Da die Speicherkapazität in erster Linie vom Produkt aus Volumen und Druck abhängt, ergeben sich damit im Vergleich zu Obertagespeichern völlig andere Größenordnungen. Salzkavernen gehören zu den wichtigsten Speichern für Erdgas und es ist davon auszugehen, dass in Zukunft auch Wasserstoff in großen Mengen darin gespeichert werden kann. Während die oben erwähnten Druckbehälter Kapazitäten meist weit unterhalb von  $V_n = 1 \text{ Mio. m}^3$  ermöglichen, liegt der Wert z. B. bei den deutschen Untertagespeicher-Anlagen im Mittel bei einem Normvolumen von knapp 500 000  $\text{m}^3$  und befinden sich in einer Tiefe von 1000m, besitzen eine Höhe von 500 m und einen Durchmesser von ungefähr 30m. [9, 22]

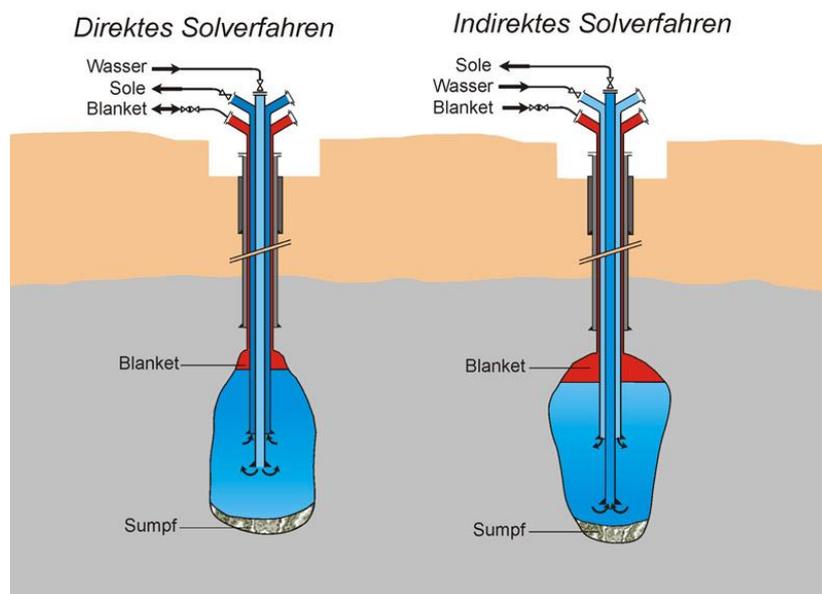


Abbildung 17: Zwei Verfahren zum Aussolen einer Salzkaverne (Quelle KBB Ut)

Salzstöcke bestehen größtenteils aus Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ), Tongestein und Sulfaten (z.B. Gips oder Anhydrit). [14] Salzkavernen werden durch gezieltes Auslösen von Salz mit Hilfe von Wasser erzeugt. Dieses Verfahren wird Aussolen der Salzkaverne

genannt und dient der Solegewinnung für die industrielle Weiterverarbeitung und ergibt Hohlräume für das Speichern flüssiger oder gasförmiger Stoffe. Grundsätzlich stehen zwei Solverfahren (siehe Abbildung 17) und deren Kombination zur Verfügung. Beim indirekten Aussolen wird Frischwasser durch den Ringraum der beiden Spülrohre in die Kaverne eingeleitet und steigt, während es sich mit der bereits vorhandenen Sole mischt, zum jeweiligen Kavernendach auf. Beim direkten Solen wird das Frischwasser durch die innere Spülrohrtour in die Kaverne gepumpt, strömt außerhalb des inneren Rohres aufgrund der geringeren Dichte gegenüber der Sole zum jeweiligen Kavernendach auf, konzentriert sich auf dem Weg dorthin auf und wird im Ringraum zwischen beiden Spülrohren wieder aus der Kaverne abgezogen. Der obere Bereich der Kaverne, das sogenannte Kavernendach, wird dabei durch ein Blanket-Medium (meist Stickstoff oder Rohöl) geschützt. [27]

Salzkavernen eignen sich perfekt als Druckluftbehälter, die nach außen undurchlässig sind und nicht mit Gas reagieren. Die Lagerung ist aufgrund des großen Abstands zur Erdoberfläche und dem Schutz vor Fremdeinwirkungen besonders sicher. Die Frage nach der Dichtheit von Wasserstoffspeichern im geologischen Untergrund lässt sich mit der Dicke der Wandung verdeutlichen. Durch 900 m dickes Salzgestein extrem geringer Permeabilität treten auch unter ungünstigen Bedingungen Leckagen höchstens in der Größenordnung von kleiner als 0,02 % im Jahr auf. Aus diesen Gründen eignen sich Salzkavernen als Langzeit- und Großspeicher für Wasserstoff im stationären Bereich. [4]

Größtenteils werden Salzkavernen genutzt um fossile Energieträger wie Erdöl oder Erdgas zu speichern. In geringem Umfang wurden in der Vergangenheit Poren- und Salzkavernenspeicher für die Speicherung von Stadtgas verwendet, das zu über 50 % aus Wasserstoff besteht. Die Speicherung reinen Wasserstoffs erfolgt seit vielen Jahren erfolgreich in speziell ausgelegten Salzkavernen in Teesside, Großbritannien und in Texas, USA. Bei der Wasserstoffspeicherung im geologischen Untergrund kann also auf langjährige praktische Erfahrung zurückgegriffen werden.

Zum Beispiel könnte man in einer Salzkaverne mit einer Größe von 500 000 m<sup>3</sup> ungefähr 5000 t Wasserstoff speichern bei einem Druck von 100 bar und einer Temperatur von -30 °C. Bei einer Wasserstoff-Energiedichte von 33,3 kWh/kg, bedeutet das eine Speicherkapazität von 1665GWh. Zum Vergleich hat ein adiabates Druckluftspeicherkraftwerk (Energiedichte von ca. 2,4 kWh/m<sup>3</sup>) bei gleichem Salzkavernenvolumen eine Speicherkapazität von 1,2 GWh. Abbildung 18 gibt einen Einblick auf die enorme Speicherkapazität gegenüber anderen Energiespeichermethoden. Jedoch macht ein viel geringerer Wirkungsgrad  $\eta \approx 40\%$  gegenüber einem Druckluftspeicherkraftwerk  $\eta \approx 70\%$  oder einem Pumpspeicherkraftwerk  $\eta \approx 80\%$  bei der Rückverstromung, die Nutzung von Wasserstoff als Speichermedium noch unwirtschaftlich, obwohl die spezifischen

Investitionskosten von 0,09 €/kWh für den Speicher deutlich niedriger liegen als die spezifischen Speicherkosten für anderen Technologien, insbesondere anderen Stromspeichern.

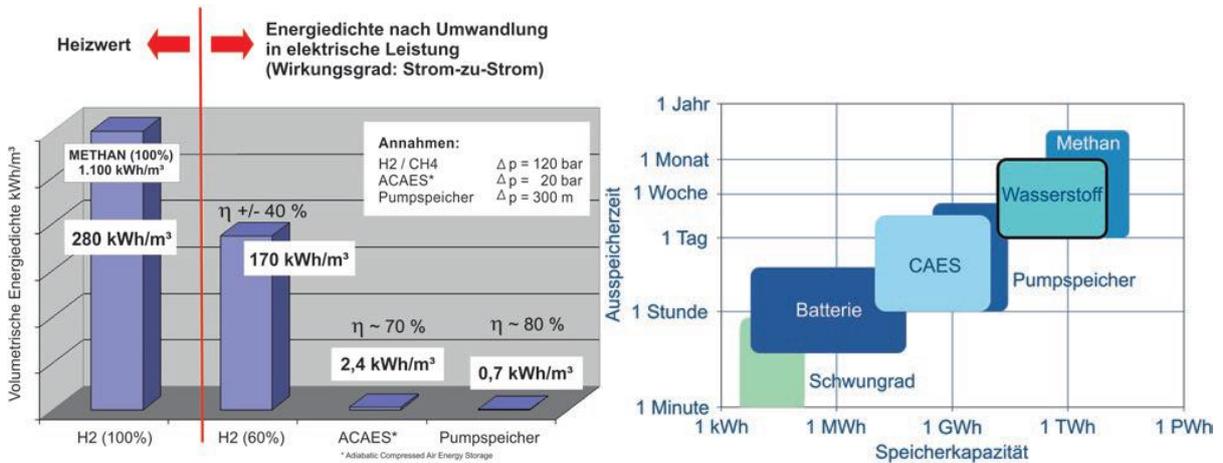


Abbildung 18: Volumetrische Energiedichte und Speicherwirkungsgrad verschiedener Speicheroptionen im Netzmaßstab im Vergleich, [1]

Abbildung 19 zeigt wie eine Salzkaverne als Wasserstoffspeicher installiert werden kann um Wasserstoff später stofflich oder energetisch weiter zu nutzen. Die Salzkaverne befindet sich hier in unmittelbarer Nähe einer Power2Gas Anlage und einer stromerzeugenden Einheit. In diesem System kann der gespeicherte Wasserstoff in Defizitzeiten der fluktuierenden erneuerbaren Energien über eine speziell angepasste Gasturbine oder eine Brennstoffzelle wieder in Strom gewandelt werden und damit als Stromspeicher dienen. Darüber hinaus kann der Wasserstoff für die Mobilität über Wasserstofftankstellen oder für Anwendungen im Bereich der Wärmeversorgung genutzt werden.

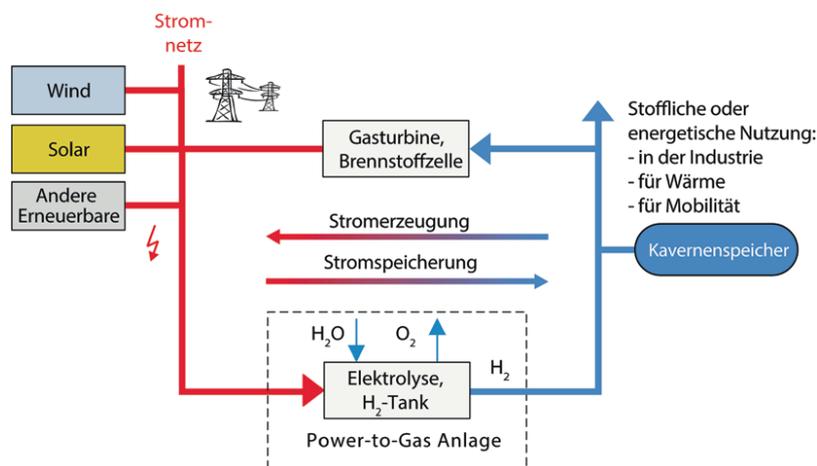


Abbildung 19: Energetische Nutzung von Wasserstoff in einer reinen Wasserstoffinfrastruktur [9]

### 4.1.5 Porenspeicher, Aquiferformationen, Felskavernen und aufgelassene Bergwerke

Neben Salzkavernen können noch andere Untertage-Gasspeicher zum Einsatz kommen. In Abbildung 20 sind die verschiedenen Möglichkeiten aufgezeigt wo Wasserstoff großtechnisch unter der Erde gespeichert werden kann.

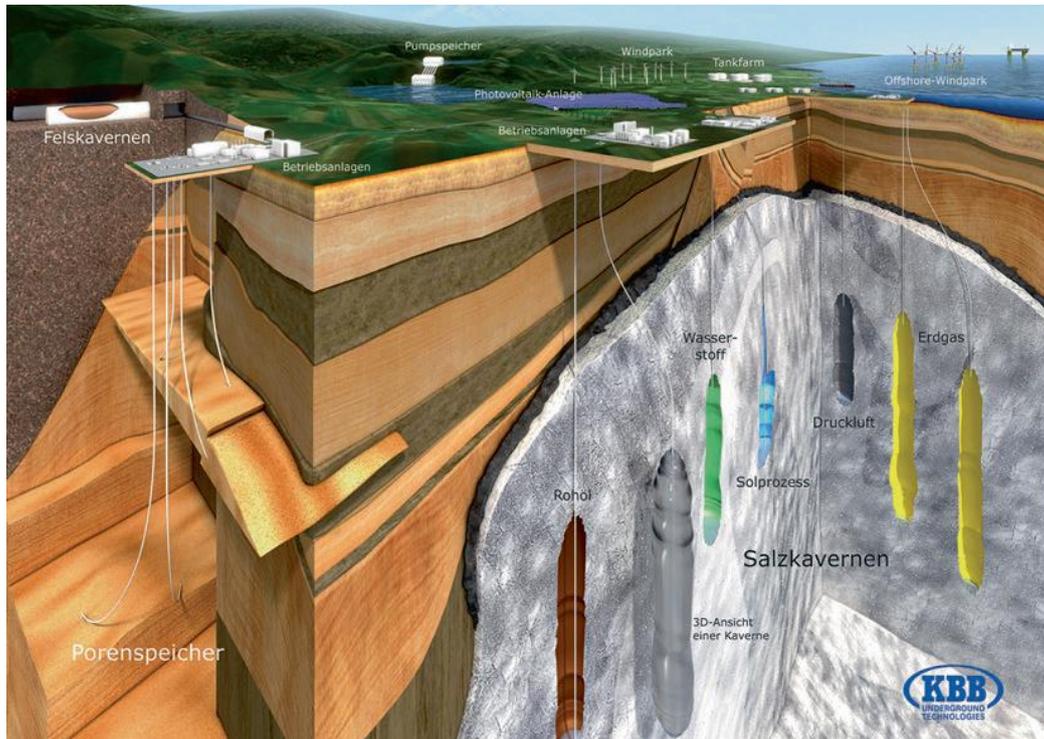


Abbildung 20: Optionen für Gasspeicher im geologischen Untergrund (Quelle: KBB UT)

#### 4.1.5.1 Porenspeicher

Im Bereich der Erdgasversorgung spielen Porenspeicher weltweit die mit Abstand größte Rolle. Es handelt sich dabei um natürliche poröse Lagerstätten, deren Dichtigkeit nach oben durch gasdichte Gesteinsformationen gewährleistet wird. Der Zugang zu der Lagerstätte erfolgt durch Bohrungen. Da es sich bei einer Lagerstätte im Gegensatz zu den Verhältnissen bei einer Kaverne nicht um einen offenen Hohlraum handelt, sondern um ein System kleiner verbundener Poren, ist es erforderlich, mehrere Bohrungen vorzunehmen, um die Fließwege und die resultierenden Fließwiderstände innerhalb der Lagerstätte bei der Ein- und Auslagerung des Gases zu reduzieren. In Hinblick auf eine mögliche zukünftige Nutzung einer Gaslagerstätte als Wasserstoffspeicher sind verschiedene Aspekte zu beachten [9]:

- Ein geeigneter Teufenbereich (Dimensionen in der Tiefe), damit die Betriebsdrücke mit den Betriebsdrücken des angeschlossenen Pipelinesystems verträglich sind.
- Die reservoir-technischen Eigenschaften der Formation, wie eine hohe Porosität und Permeabilität, damit der Speicher häufig befüllt und entleert werden kann.
- Das Speichergas kommt in der Lagerstätte in Kontakt mit Restbeständen unterschiedlicher Kohlenwasserstoffgase und ggf. -flüssigkeiten. Wasserstoff wird also verunreinigt, was einen hohen Aufwand zur Abtrennung mit sich bringt.
- Da die Gesteinsmatrix der Lagerstätte aus unterschiedlichen Mineralien besteht und Wasserstoff sehr reaktiv ist, sind chemische Reaktionen des Wasserstoffs möglich, was einen Verlust an Wasserstoff als auch die Bildung von Reaktionsprodukten mit sich bringt.
- Es können auch Mikroorganismen wie Bakterien in den Lagerstätten vorhanden sein, die ebenfalls mit Wasserstoff reagieren können.

Erfahrungen mit der Speicherung von Wasserstoff in Porenspeichern liegen in Deutschland hinsichtlich der Speicherung von wasserstoffhaltigem Stadtgas vor, wobei diese nur begrenzt übertragbar sind, da bestimmte Reaktionen im Speicher z. B. an das im Stadtgas enthaltene Kohlenmonoxyd gebunden sind: In der Vergangenheit wurden in Deutschland dafür drei ausgeförderte Kohlenwasserstoff-Lagerstätten umgewidmet, die später auf Erdgas umgestellt wurden. An einigen Speichern kam es während des Betriebs zu Gasverlusten und Gasqualitätsänderungen, die aus Reaktionen mit dem im Stadtgas enthaltenen Kohlenmonoxyd resultierten. Soweit bekannt ist, wurde reiner Wasserstoff bisher nur im Demonstrations-Maßstab in ausgeförderten Gaslagerstätten gespeichert. [9]

#### **4.1.5.2 Aquifer-Formationen**

Aquifer-Formationen werden ebenfalls seit Jahrzehnten in umfangreichem Maße zur Speicherung großer Erdgasmengen genutzt. Hierbei handelt es sich um natürliche poröse und permeable Lagerstätten, die hier aber ursprünglich nicht mit Erdgas oder Erdöl, sondern mit mehr oder weniger salzhaltigem Wasser gefüllt waren. Wird diese Lagerstätte von einer undurchlässigen Gesteinsschicht überdeckt und zeigt diese Überdeckung gleichzeitig auch noch eine kuppelartige Ausformung, kann der Aquifer ggf. als Gasspeicher genutzt werden. Dafür werden Bohrungen im Topbereich der Formationen abgeteuft, durch die das Gas injiziert wird (siehe Abbildung 21). Hinsichtlich einer möglichen Nutzung eines Aquifers als Wasserstoffspeicher gelten

im Grunde ähnliche Aspekte wie bei ausgeförderten porösen Lagerstätten. Problematisch sind auch hier mögliche Reaktionen des In-situ-Inventars an Mineralien und Mikroorganismen mit dem reaktionsfreudigen Wasserstoff, was sowohl zum Verlust an Speichergas als auch zur Produktion von ungewünschten Gasen und weiteren Reaktionsprodukten führen kann, die die Fließwege nachhaltig schädigen können. [9]

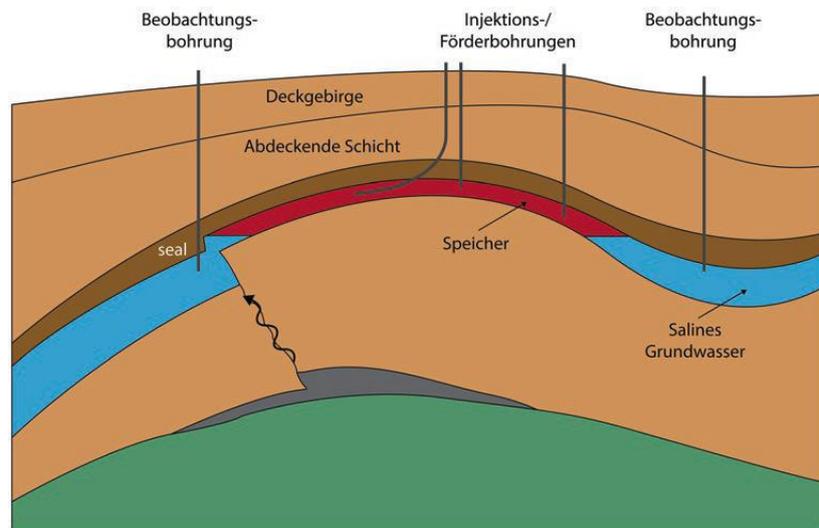


Abbildung 21: Gasspeicherung in einer Aquifer-Formation (Quelle: KBB UT)

Die Erfahrung mit der Speicherung von Stadtgas hat gezeigt, dass die Gefahr insbesondere von bakteriell indizierten Reaktionen in einem Aquifer erheblich größer sind als in einer ausgeförderten Lagerstätte oder gar einer Salzkaverne. Grund ist die große Kontaktfläche zwischen Gas- und Wasserphase. Ein weiterer entscheidender Unterschied zwischen Aquiferen und ausgeförderten Lagerstätten liegt darin, dass für einen Aquifer zu Beginn noch keine ausreichenden Daten zur geologischen und lagerstättentechnischen Situation und zur Dichtheit des überlagernden Gesteins zur Verfügung stehen. Es ist somit ein erheblicher Explorationsaufwand erforderlich, um zu klären ob die Formation überhaupt als Gasspeicher geeignet ist. [9]

#### 4.1.5.3 Felskaverne und aufgelassene Bergwerke

Flüssige Kohlenwasserstoffe werden seit Langem in großen, bergmännisch aufgefahrenen, nicht ausgekleideten Felskavernen im Festgestein wie z. B. Granit gespeichert. Obwohl das Gestein nicht rissfrei ist, kann das Speichergut in der Kaverne eingeschlossen werden. Voraussetzung dafür ist, dass aufgrund der Lage weit unterhalb des Grundwasserspiegels, ständig geringe Mengen Grundwasser durch die Risse in den Speicher fließen, womit ein Austritt auch von gasförmigem

Speichergut durch diese Wegsamkeiten vermieden wird. Das in der Kaverne gesammelte Wasser kann bei Bedarf einfach abgepumpt werden. Jedoch muss der Speicher in hohen Tiefen angelengt werden, um sinnvolle Betriebsdrücke für Gase erreichen zu können. Dies führt zu hohen Kosten für das Abtreufen der Schächte und das bergmännische Auffahren der Stollen für den späteren Speicher. Um Felskaverne für Gase unter hohem Druck auch in geringeren Tiefen anlegen zu können, muss die Kaverne mit einer gasdichten Stahlauskleidung versehen werden, was auch zu Erstellungskosten führt.

In ganz Fällen wurden Bergwerke nach Beendigung des Abbaubetriebs zu einem Gasspeicher umgewidmet. Hier besteht das Problem, trotz des sehr hohen Hohlraumvolumens, bei der Abdichtung des komplizierten Grubensystems mit zahlreichen Strecken und Schächten und der Dichtheit. Hier müssten große Summen für die Abdichtung der Schächte gegen den hohen Gasdruck investiert werden. [9]

#### 4.1.5.4 Vergleich der Untertage-Gasspeichertechnologien

	Salzkaverne	Porenspeicher	Aquifer-Formation	Felskaverne
Sicherheit	++	+	+/-	+
Dichtheit	++		+/-	+/-
Praktische Erfahrung	++	+/-	+/-	-
Speicherkapazität	++	++	++	+/-
Kontamination von H <sub>2</sub>	+	-	+/-	++
Reaktionen H <sub>2</sub>	+	+/-	-	++
Exploration	+	++	-	+
Machbarkeit	++	+/-	+/-	+/-
Investment	++	++	+/-	-
Legende: ++ sehr gut bzw. sehr geeignet + gut bzw. geeignet +/- ausreichend - weniger gut bzw. weniger gut geeignet -- schlecht bzw. ungeeignet				

Tabelle 5: Vergleich der Untertage-Gasspeicheroptionen für Wasserstoff [1, 9]

Tabelle 5 zeigt eine Bewertung und Vergleich der Eigenschaften der verschiedenen Untertage-Gasspeichertechnologien für Wasserstoff. Es zeigt, dass Salzkavernen für

---

zukünftige Wasserstoffspeicher mit sehr hohen Kapazitäten am besten geeignet sind, vor Allem falls geeignete Salzformation vorhanden sind. Salzkavernen sind für Wasserstoff technisch dicht und wird nicht durch das Wirtsgestein Steinsalz verunreinigt, da dieses gegenüber Wasserstoff inert ist. Sie eignen sich sehr gut für hohe Ein- und Auslagerungsarten, d.h. kurze Ein- und Ausspeicherdauern und häufige Lastwechsel.

Der wesentliche Grund, sich mit anderen Untertagespeichern, vor allem Porenspeicher, zu beschäftigen, liegt darin, dass der erwartete Bedarf an Großspeichern in Europa und weltweit aus geographischen Gründen nicht komplett mit Salzkavernen abgedeckt werden kann.

## 4.2 Adsorptionsspeicher

Als Adsorption bezeichnet man die Anlagerung der Atome oder Moleküle von Flüssigkeiten oder Gasen an eine feste Oberfläche durch chemische Bindung (Chemisorption) oder Wechselwirkungskräfte (Physisorption) [8]. Durch Anlagerung an die Oberfläche eines hochporösen Materials lässt sich prinzipiell die volumenbezogene Speicherdichte gegenüber Druckwasserstoff bei gleicher Temperatur und gleichem Druck erhöhen. Mögliche Materialien für die adsorptive Wasserstoffspeicherung sind beispielsweise Fullerene, Zeolithe, Metal Organic Frameworks (MOF), Carbon Nanotubes oder Aktivkohle. Da bei Raumtemperatur nur sehr wenig Wasserstoff adsorbiert, ist es aus thermodynamischen Gründen erforderlich, Adsorptionsspeicher bei niedrigeren Temperaturen zu betreiben. In jüngster Zeit hat die physikalische Adsorption oder Physisorption mehr Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da die Adsorption reversibel ist und somit das Adsorptionsmittel recycelt werden kann. Darüber hinaus bietet die auch Physisorption die Möglichkeit einer hohen Wasserstoffspeicherkapazität und einer schnellen Wasserstoffdesorption. Bei der Physisorption kommt es zur Bindung durch Wechselwirkungen ohne strukturelle Änderung des Wasserstoffmoleküls. Die Bindungsenergie ist bei der physikalischen Adsorption deutlich geringer. Der Werkstoff sollte eine große Oberfläche (Poren) besitzen, um die Speicherfläche zu maximieren. Aus diesem Grund haben sich viele Untersuchungen auf die Verkapselung von Wasserstoffmolekülen in mikroporösen Medien bei niedrigen Temperaturen konzentriert. [22, 28]

### 4.2.1 Aktivkohle

Eingehend untersucht wurde die physikalische Adsorption von Wasserstoff auf Kohlenstoff. Aktivkohle, kurz A-Kohle, ist poröser, feinkörniger Kohlenstoff mit großer innerer Oberfläche, die als Adsorptionsmittel eingesetzt werden kann. Aktivkohle besteht überwiegend aus Kohlenstoff (meist >90 %) mit hochporöser Struktur. Die Poren sind wie bei einem Schwamm untereinander verbunden. Mit Oberflächen von 300-2000 m<sup>2</sup>/g bei einem Porenradius von 1-5 nm ist Aktivkohle ein sehr gutes Adsorptionsmittel für Gase. Die Dichte von Aktivkohle liegt im Bereich von 0,2 bis 0,6 g/cm<sup>3</sup>. [29]

Aktivkohle kann aus pflanzlichen, tierischen, mineralischen oder petrochemischen Stoffen hergestellt werden. Ausgangsmaterialien sind z.B. Holz, Torf, Tierknochen, Braun- oder Steinkohle und auch Kunststoffe. Die Herstellung erfolgt durch schwaches Erhitzen dieser Stoffe. Die Aktivierung (Entwicklung der nötigen

Porenstruktur) erfolgt entweder hydrothermal durch eine Reaktion der Oberfläche mit Wasserdampf oder durch Imprägnieren des Ausgangsmaterials mit Substanzen, die für eine Oxidation und Dehydratisierung sorgen, wie  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{NaOH}$ . Anschließend werden deren Rückstände aus den Poren herausgewaschen. Die Produktionsmenge pro Jahr liegt bei mehreren 100000 t weltweit. [29]

Aktivkohle wird in erster Linie als Adsorptionsmittel zur Entfernung unerwünschter Farb-, Geschmacks- und Geruchsstoffe aus Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten eingesetzt. Die Wasseraufbereitung bedient sich ebenfalls der Adsorption an Aktivkohle zur Reinigung von Rohwasser. Ein großer Vorteil von Aktivkohlen besteht in ihrer thermischen Reaktivierbarkeit. Hauptsächlich findet Aktivkohle Verwendung in Form von Granulaten, als Pulver oder in pelletierter Form. Auch Gewebe aus Aktivkohle sind auf dem Markt erhältlich. [30]



Abbildung 22: Links: Aktivkohle in Pulver- und Blockform

Rechts: Aktivkohle-Pellets

Die Gesamtmenge an adsorbiertem Wasserstoff hängt stark von der Porengeometrie, der Porengrößenverteilung, sowie dem Lagerdruck und der Temperatur ab. Für herkömmliche Aktivkohle ist die Wasserstoffaufnahme proportional zu ihrer Oberfläche und ihrem Porenvolumen, während unglücklicherweise eine hohe Wasserstoffadsorptionsfähigkeit nur bei sehr niedrigen kryogenen Temperaturen oder sehr hohen Drücken erhalten werden kann. Unter Umgebungstemperaturen und einem Druck von 60 bar, wurde eine Speicherkapazität von lediglich 0,5 wt% beobachtet. Bei einer Temperatur von 77 K und einem Druck zwischen 45 und 60 bar konnte die Speicherkapazität auf 5,2 wt% gesteigert werden. Um das Ziel des Problems der effizienten Wasserstoffspeicherung zu erreichen, ist es notwendig, ein mikroporöses Hochleistungsadsorptionsmaterial und ein fortschrittliches System der Gefäßwärmesteuerung oder effizienter Gefäßisolation zu entwickeln (siehe Abbildung 23). [20, 31]

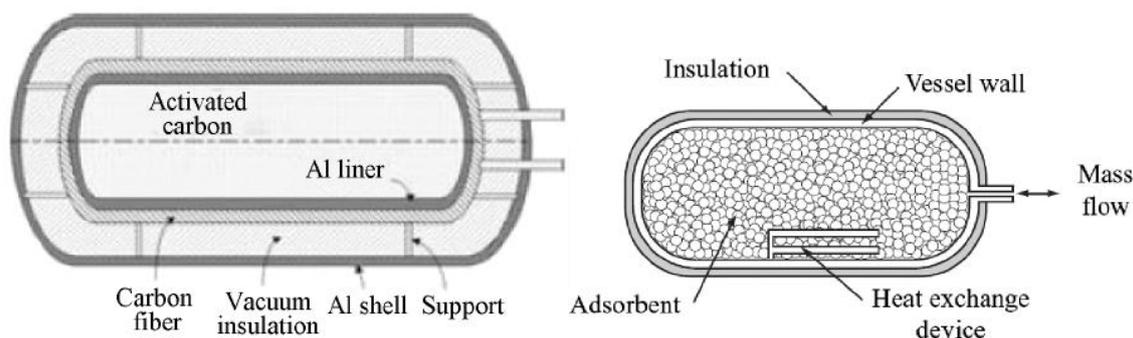


Abbildung 23: Links: Repräsentatives Tieftemperatur-Kohlenstoff-Wasserstoffspeichersystem  
Rechts: Schema für das adsorptionsbasierte Gefäß mit Aktivkohle-Pellets und  
Wärmetauschervorrichtung [31]

## 4.2.2 Fullerene

Fullerene, die ihren Namen durch den Architekten Richard Buckminster Fuller (1895-1983) erhielten, dessen Kuppelbauten ähnliche Strukturmerkmale wie die Fullerene aufweisen, sind hohle, geschlossene Moleküle aus Kohlenstoffatomen, die sich in Fünf- oder Sechsecken anordnen. Diese pentagonalen und hexagonalen Ringe sind verantwortlich für die Erstellung der sphärischen Krümmung und der Formation einer geschlossenen Molekülanordnung. Das mit Abstand am besten erforschte Fulleren ist  $C_{60}$  (andere Vertreter wären z.B.  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{82}$  oder  $C_{94}$ ). Eine erste theoretisch fundierte Arbeit zu  $C_{60}$  wurde 1970 von E. Osawa publiziert. In der käfigförmigen Struktur von  $C_{60}$  sind die Fünfringe gleichmäßig verteilt und voneinander isoliert. Die Doppelbindungen sind bevorzugt in den Sechsringen lokalisiert. Abbildung 11 zeigt die Struktur von  $C_{60}$  sowie die Hauptvertreter der Fullerene. [29]

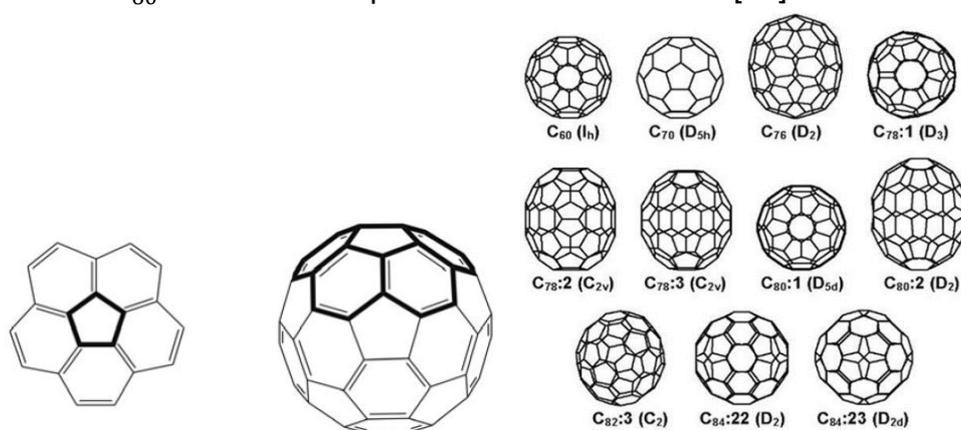


Abbildung 24: Links: Strukturmodell von  $C_{60}$ , nach [29]  
Rechts: Hauptisomere der Fullerene, nach [32]

Die Herstellung der Fullerene erfolgt u.a. aus Graphit im Lichtbogen. Der hierbei entstehende Fullerenruß wird extrahiert und chromatographisch gereinigt. Zwei Graphitelektroden werden unter reduziertem Druck in statischer Schutzgasatmosphäre (Helium oder Argon) durch Widerstandsheizung oder im Lichtbogen verdampft. Der Dampf kondensiert an der kühlenden Atmosphäre, und es bildet sich ein aufsteigender Rauch. Der so produzierte Ruß enthält bis zu 30% Fullerene. Die generierten Fullerene können anschließend aus dem Ruß thermisch ausgetrieben werden oder lassen sich alternativ mit einem unpolaren Lösungsmittel (Benzol, Toluol, ...) herauslösen. Die gewonnene Fulleren-Mischung besteht zu ca. 90 % aus  $C_{60}$  und ca. 10 %  $C_{70}$ . Fullerene sind braun-schwarze Pulver von metallischem Glanz.  $C_{60}$  kann in verschiedenen Bereichen angewendet werden, z.B. in Solarzellen. Solche Systeme basieren auf einer Absorberschicht, die aus einer Donator-Akzeptor-Kombination besteht. Wegen seiner hohen Elektronenaffinität ist das  $C_{60}$ -Molekül für die Rolle als Elektronenakzeptor einzigartig und wird deshalb in solchen Bauteilen fast ausschließlich eingesetzt. [29]

Der innere Hohlraum der Fullerene kann Gastatome aufnehmen, dessen Verbindungen Endofullerene genannt werden. Fullerene können aufgrund ihrer käfigartigen Molekülstruktur so maximal 4,8 wt% Wasserstoff speichern. Die molekularbiologische Technik umfasst eine Reihe sorgfältig kontrollierter chemischer Reaktionen, um den Fullerenkäfig zu öffnen und dann das Gastmolekül unter Hochtemperatur- und Druckbedingungen in den Fullerenkäfig einzuführen. Es folgt dann eine weitere Reihe von zeitintensiven Reaktionen, um die Öffnung wieder zu versiegeln, während das Molekül innen ist. Das endohedrale Fulleren  $H_2@C_{60}$  ist fast so stabil wie  $C_{60}$  selbst. Beispielsweise, entweicht das eingekapselte  $H_2$  auch nicht, wenn für 10 min auf  $500^\circ\text{C}$  erhitzt wurde.  $H_2@C_{60}$  kann als stabiles Kohlenwasserstoffmolekül angesehen werden, das weder kovalente C-H Bindungen noch C-H-Wechselwirkungen aufweist. Es braucht jedoch auch sehr hohe Temperaturen um Fullerene wieder zu öffnen und Wasserstoff zu entladen [32, 33]

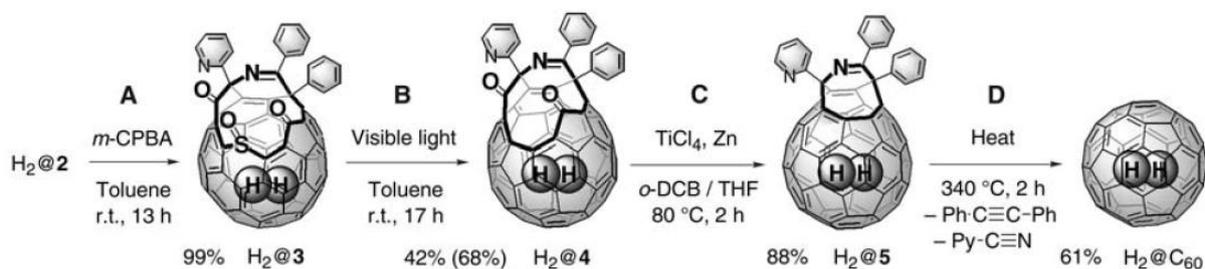


Abbildung 25: Einkapselung von Wasserstoff in  $C_{60}$  und Schließung der Öffnung des Fullerenkäfigs [33]

Fullerene können auch auf andere Weise Wasserstoff aufnehmen und wieder abgeben. Wenn es hydriert wird, bildet es eine CH-Bindung durch Chemisorption,

deren Stärke geringer ist als die Stärke der CC-Bindung. Beim Erhitzen zerbricht die CH-Bindung unter Beibehaltung der charakteristischen Struktur vom Fulleren. Theoretisch könnten maximal 60 Wasserstoffatome an die Innere (endohedral) und äußere (exohedral) Oberflächen des Fullerenkäfigs gebunden sein. Die Zusammensetzung  $C_{60}H_{60}$  würde 7,7 wt% H<sub>2</sub> entsprechen, wurde aber nie experimentell beobachtet, weil vor allem die endohedrale Einspeicherung problematisch ist. Das Ausmaß der Hydrierung kann aus der Änderung der Farbe dieses Moleküls von Veränderungen von Schwarz zu Braun, dann zu Rot, Orange und Hellgelb mit zunehmender Wasserstoffaufnahme bestimmt werden. In Studien konnte gezeigt werden, dass bei Hydrierung von C<sub>60</sub> unter Verwendung von Wasserstoff, das Gas keinen Katalysator benötigt, wenn die Reaktion unter erhöhten Bedingungen durchgeführt wird. Der typische Temperaturbereich, der für die Hydrierung von C<sub>60</sub> erforderlich ist, beträgt 350-450 °C bei einem Wasserstoffdruck im Bereich von 5-120 bar.

Die relativ hohen Temperaturen, die für die Hydrierung und die Freisetzung von Wasserstoff erforderlich sind sowie die langsame Kinetik der Hydrierung sind jedoch die Haupthindernisse für die Anwendung von Fullerenen als Wasserstoffspeichermaterialien. Die Verwendung geeigneter Katalysatoren könnte ein möglicher Weg sein, um diese Probleme zu lösen. Verschiedene Metalle wie Ni, Ti (siehe Abbildung 26), Pd, Pt oder intermetallische Verbindungen wurden in Versuchen getestet, um die Hydrierungstemperatur herabzusetzen. Unter Verwendung dieser Katalysatoren konnte die Temperatur um ca. 50-100 °C gesenkt werden. Die Temperatur der Hydrierung blieb jedoch selbst dann zu hoch. Materialien, die für Wasserstoffspeicheranwendungen in Betracht kommen, müssen während der Dehydrierung Wasserstoff freisetzen.

Die Dehydrierung von Fullerenen ist jedoch weniger intensiv untersucht als die Hydrierung von C<sub>60</sub>. Hochhydrierte Fullerene ( $C_{60}H_x$ , mit  $x > 36$ ) sind relativ instabil und ein partieller Kollaps der Struktur wird bereits bei extensiver Hydrierung beobachtet. Daher wird erwartet, dass die Dehydrierung zu einer noch ausgeprägteren Fulleren-Zersetzung führen wird. Bei Fullerenen mit einem niedrigeren Gehalt an Wasserstoff, z.B.  $C_{60}H_{18}$ , wird jedoch eine höhere Stabilität gegen thermisch induzierte Zersetzung erwartet. Zum Beispiel wurde berichtet, dass ein Hydrofullerengemisch, das ungefähr 3,5 wt% Wasserstoff enthält, Wasserstoff reversibel freisetzt. Interessante Resultate wurden in Studien veröffentlicht, die Wasserstoffspeichern aus C<sub>60</sub> gemischt mit Lithiumhydriden untersuchten. Das neue Verbundmaterial  $Li_6C_{60}$  wies eine reversible Wasserstoffspeicherung von bis zu 5,2 wt% auf. Darüber hinaus hatte die Hydrierung eine viel schnellere Kinetik und niedrigere Desorptionstemperaturen (~ 270 °C im Vergleich zu 500-600 °C, die für normale Fullerene berichtet wurden). [32, 34–36]

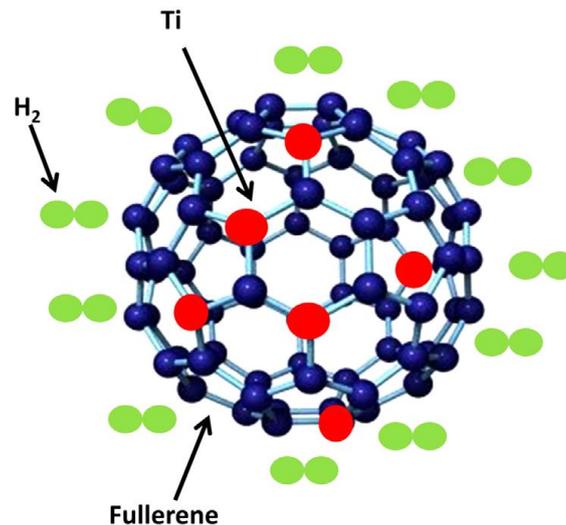


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Wasserstoffspeicherung auf C<sub>60</sub> Fulleren mit Ti als Katalysator [35]

Die theoretisch hohen gravimetrischen und volumetrischen Speicherdichten sind sicher ein Vorteil von Fullerenen. Die Probleme der Einspeicherung von Wasserstoff in Fullerenen bestehen in der langen Einspeicherzeit (vor allem bei Einkapselung im Fullerenkäfig), der hohen Temperatur zur Be- und Entladung und den noch relativ hohen Produktionskosten für Fullere, weshalb Fullere als Wasserstoffspeicher noch als ungeeignet und unwirtschaftlich gesehen werden.

### 4.2.3 Carbon-Nanotubes

Ähnlich wie die Fullere bestehen Kohlenstoffnanoröhren komplett aus Kohlenstoffatomen. Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes CNTs) sind mikroskopisch kleine röhrenförmige Gebilde, die im Inneren einen zylindrischen Hohlraum enthalten. Ihre Wände bestehen wie die der Fullere oder wie die Ebenen des Graphits nur aus Kohlenstoff, wobei die Kohlenstoffatome eine wabenartige Struktur mit Sechsecken einnehmen. Grundsätzlich muss zwischen den einwandigen (SWNT, single-walled nanotubes) und mehrwandigen (MWNT, multi-walled nanotubes) Kohlenstoff-Nanoröhren unterschieden werden (siehe Abbildung 27). Dabei können sowohl ein- als auch mehrwandige Vertreter sehr unterschiedliche Durchmesser und Längen aufweisen. CNTs können theoretische Oberflächen von über 1000 m<sup>2</sup>/g besitzen

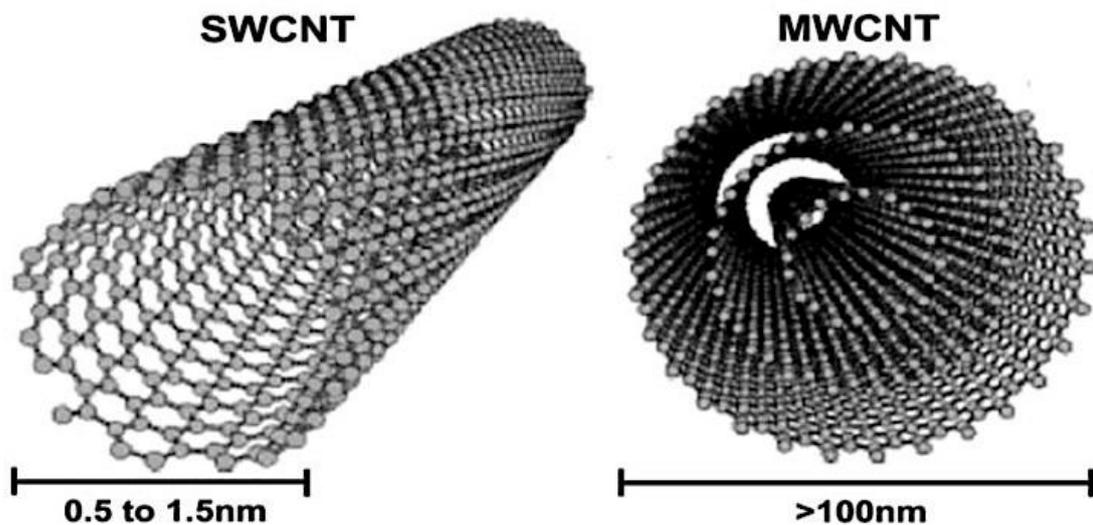


Abbildung 27: Schematische Darstellung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNT) und mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNT), [37]

Die Vielfalt der Herstellungsmethoden für Kohlenstoff-Nanoröhren hat sich in den letzten Jahren dramatisch vergrößert. Eine Vielzahl von Techniken mit unterschiedlich zugrunde liegenden Prinzipien wurde entwickelt, die je nach angewandter Methode einwandige und/oder mehrwandige Nanotubes liefern. Eines haben diese Methoden jedoch alle gemein: Die bisher zur Verfügung stehenden Techniken führen stets zu einem Produktgemisch, da sich sowohl die Längen als auch die exakte Geometrie und der Durchmesser nicht vollständig kontrollieren lassen. Daher spielen Reinigungs- und Separationsmethoden eine wichtige Rolle bei der Herstellung von möglichst homogenen Nanotube-Proben:

- Sie können genau wie Fullerene ebenfalls im Lichtbogen hergestellt werden, wenn man Katalysatoren zusetzt. Dabei muss dafür Sorge getragen werden, dass die Wachstumsphase der Kohlenstoffstrukturen ausreichend lang ist, damit kein Kugelschluss zum Fullerenkäfig erfolgt, sondern zunächst zylindrische Strukturen wachsen.
- Eine andere Methode zur Zersetzung eines Graphit-Targets bedient sich eines fokussierten Laserstrahls um die für die Atomisierung lokal benötigte Energie bereitzustellen. Durch die Einstrahlung von Laserlicht mit hoher Leistung, erfolgt eine lokale Erwärmung des Graphittargets. Dieses kann sich direkt am Einstrahlungspunkt auf mehrere tausend Grad aufheizen. Dadurch gehen sowohl vermehrt Kohlenstoffatome und -cluster als auch Katalysatormaterial in die Gasphase über.

- Außerdem entstehen Nanoröhren bei der katalytischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Mit diesem CVD-Verfahren (chemical vapour deposition) können ganze Felder von weitgehend parallelen Röhren auf einem Substrat aufwachsen.

Nanoskalige Metallkatalysatoren sind wichtige Bestandteile der Syntheseverfahren für CNTs und erlauben zudem ein gewisses Maß an Kontrolle über die Struktur der CNTs. Während der Synthese können Katalysatoren kohlenstoffhaltige Verbindungen in röhrenförmigen Kohlenstoff verwandeln, werden dabei in der Regel jedoch auch selbst von teilgraphitischen Kohlenstoffschichten verkapselt. Auf diese Weise können sie zu einem Bestandteil des resultierenden CNT-Produkts werden. Während unverkapselte Katalysatormetalle verhältnismäßig einfach mit Mineralsäuren ausgewaschen werden können, erfordern mit Kohlenstoff verkapselte Katalysatorpartikel einen vorgeschalteten oxidativen Verfahrensschritt zum Öffnen ihrer Kohlenstoffhülle. Eine effektive Entfernung von Katalysatoren, speziell verkapselten, unter Erhalt der CNT Struktur stellt daher in der Regel eine verfahrenstechnische Herausforderung dar. [29]

Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) besitzen eine einzigartige hohle röhrenförmige Struktur, eine große Oberfläche und wünschenswerte chemische und thermische Stabilität. Daher gelten sie als vielversprechender Kandidat für die Gasadsorption. 1997 haben Dillon et al. berichtet, dass einwandige CNTs (SWCNTs) 10 wt% Wasserstoff bei Raumtemperatur speichern könnten, und prognostizierten, dass das US-Energieministerium (Department of Energy, DOE) die Benchmark für On-Board-Wasserstoffspeichersysteme erfüllen könnte. Wenig später wurden noch weitere optimistische Resultate, die ähnliche oder noch bessere Resultate der Wasserstoffspeicherung in CNTs berichtet. Zu Beginn waren die Resultate für die Wasserstoffspeicherung sowohl aus theoretischen Vorhersagen als auch aus experimentellen Studien ziemlich optimistisch, und es gab große Erwartungen, CNTs zu einem idealen Wasserstoffträger zu machen. Diese Resultate waren jedoch sehr optimistisch. Neueste Messungen und Ergebnisse zeigen jedoch, obwohl eine bestimmte Menge an Wasserstoff in CNTs gespeichert werden kann, dass die zuverlässige Wasserstoffspeicherkapazität von CNTs unter einem Druck von etwa 120 bar und bei Raumtemperatur weniger als 1,7 wt% beträgt [38]. Die Menge an MWNT adsorbiertem Wasserstoff ist sogar 3-5mal geringer als bei Aktivkohle bei Temperaturen zwischen 233-298 K (siehe Abbildung 28). Unter kryogenen Bedingungen (Umgebungsdruck, 77 K) wurden adsorbierte Dichten von bis zu 2,5 wt% erreicht. Bei höheren Drücken (20-40bar) konnten sogar Speicherdichten von 5-6 wt% erreicht werden [39].

Bei den CNTs gelten also ähnliche Probleme wie bei der Aktivkohle. Um Wasserstoff einigermaßen effektiv speichern zu können, müssen kryogene Bedingungen

vorherrschen. Des Weiteren sind CNTs komplizierter und kostenintensiver herzustellen als z.B. Aktivkohle.

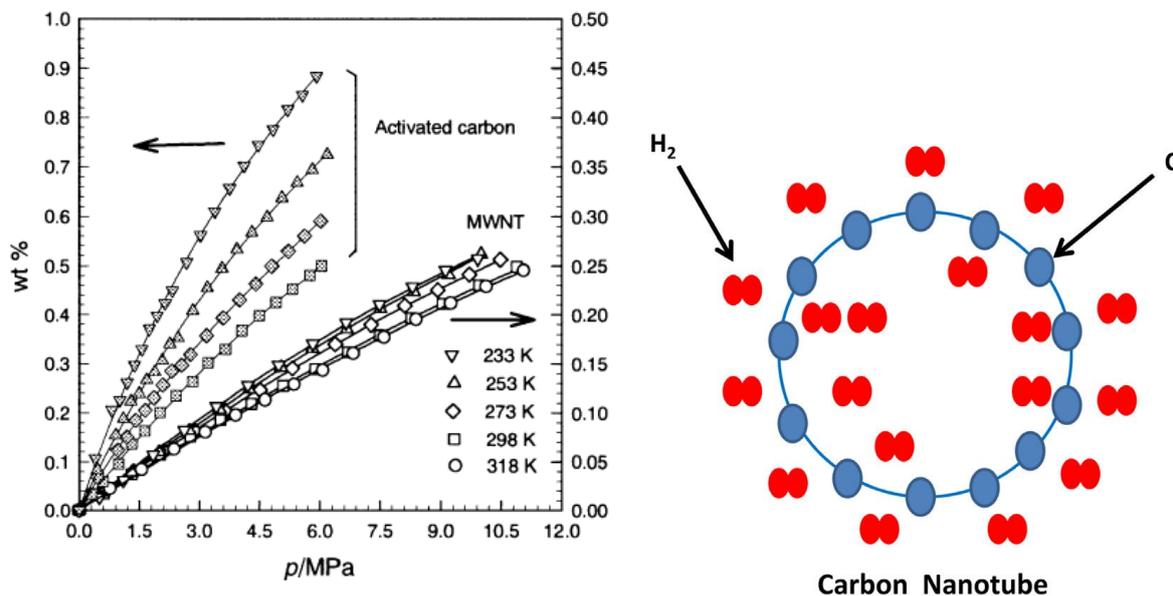


Abbildung 28: Links: Gewichtsanteil von H<sub>2</sub>, adsorbiert an Aktivkohle und auf MWNT-Proben, [40]

Rechts: Schematische Darstellung der Physisorption von Wasserstoff auf CNTs, [35]

#### 4.2.4 Zeolithe

Zeolithe wurden 1756 vom schwedischen Mineralogen Axel Fredrik Cronstedt entdeckt und können als eine große Gruppe von Aluminosilikatmineralien mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, Eigenschaften und kristalliner Form definiert werden. Zeolithe bestehen aus einer mikroporösen Gerüststruktur aus  $AlO_4^-$  – und  $SiO_4^-$ –Tetraedern und besitzen eine hohe thermische Stabilität. Dabei sind die Aluminium- und Silicium-Atome untereinander durch Sauerstoffatome verbunden. Je nach Strukturtyp ergibt sich dadurch eine Struktur aus gleichförmigen Poren und/oder Kanälen, in denen Stoffe adsorbiert werden können. Solche Materialien besitzen eine außerordentlich große innere Oberfläche, zum Teil weit über 1.000 m<sup>2</sup>/g. Sie können in zahlreichen Modifikationen in der Natur vorkommen, aber auch synthetisch hergestellt werden. Mehr als 150 verschiedene Zeolithtypen sind bereits synthetisiert worden (z.B. Typ A oder Typ X/Y, siehe Abbildung 29), 60 sind als natürlich vorkommende Zeolithe bekannt. [20, 41]

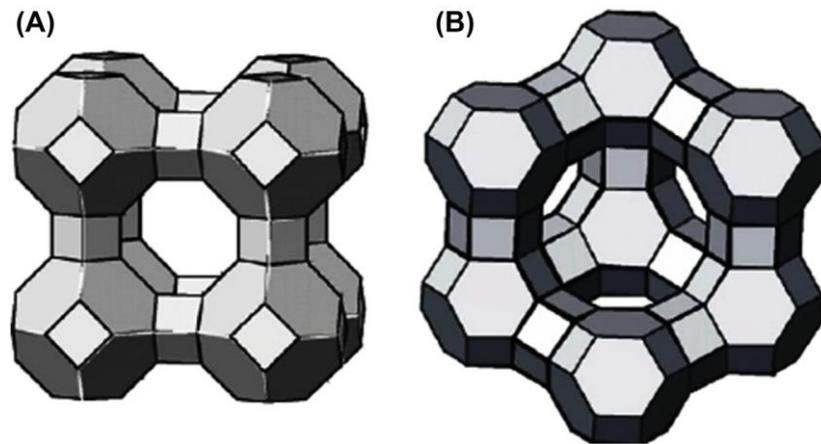


Abbildung 29: Verschiedene Gerüststrukturen von Zeolithen: (A) Zeolith A und (B) Zeolith X und Y. Die Ecken auf jedem Gerüst repräsentieren Si- oder Al-Atome die mit Sauerstoffbrücken miteinander verbunden [42]

Zur Synthese von Zeolithen werden alkalische Lösungen von reaktionsfähigen Silicium- und Aluminiumverbindungen verwendet, wobei die Bildung eines reaktionsfähigen Gels Voraussetzung ist. Die amorphen Reaktionsmischungen werden zwischen 60 und 200 °C nach der Entwicklung partiell kristalliner Gerüststrukturen und einer Keimbildungs- und Keimwachstumsphase in die kristallinen Produkte umgewandelt. Bei Temperaturen über 100 °C muss unter erhöhtem Druck gearbeitet werden. Zeolithe haben viele industrielle Anwendungen; Sie werden beispielsweise als Ionenaustauscher in Wasserenthärtern oder zur Reinigung radioaktiver Abfälle eingesetzt. Zeolithe sind in der Trocknung von Gasen und Flüssigkeiten, Sauerstoffanreicherung in Luft, Filtration von Trinkwasser, Abwasserbehandlung und vielem anderen anwendbar.

Es gibt zwei Möglichkeiten, Wasserstoff in Zeolithen zu speichern: Einerseits durch Physisorption und andererseits durch Einkapselung von molekularem Wasserstoff. Unterhalb und bei Raumtemperatur gelangen Wasserstoffmoleküle nicht in einige Zeolithporen (Öffnungen von 0.3-1.0 nm), sondern werden unter erhöhten Temperaturen und Drücken in die Käfige gezwungen. Bei Rückkehr zu den Umgebungsbedingungen bleibt der Wasserstoff dann in den Käfigen eingeschlossen und kann durch Wiedererwärmen wieder freigesetzt werden.

Zeolithe wurden seit mehreren Jahren für Wasserstoffspeicheranwendungen untersucht. Schon 1995 konnten Weitkamp et al. zeigen, dass die Wasserstoffspeicherkapazität in verschiedenen Zeolithen bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck weniger als 0.1 wt% beträgt. Bei erhöhtem Druck von 60 bar, wird einer Speicherdichte von 0.49 wt% erreicht. Bei 77 K kann die Wasserstoffaufnahme jedoch erhöht werden, wodurch eine maximale Speicherkapazität von 2,19 wt% bei 15 bar erreicht wurde. Mit einem atomistischen Modell zur Wasserstoffpackung in den

Mikroporen von Zeolithen konnte gezeigt werden, dass die maximale theoretische Wasserstoffspeicherkapazität in zeolithischen Gerüsten auf 2,86 wt% beschränkt ist. Wenn man bedenkt, dass dieser berechnete Wert unter extremen physikalischen Bedingungen, d.h. hohen Drücken oder sehr niedrigen Temperaturen, erhalten wurde, können reale Maximalwerte sogar noch niedriger sein. Diese Speicherkapazitäten sind jedoch für eine mögliche Wasserstoffspeichertechnologie zu gering. [20, 39, 41–43]

#### 4.2.5 Metal Organic Framework

Metall-organische Gerüste (metal-organic frameworks, MOF) sind eine umfangreiche Klasse kristalliner Materialien, die aus Metallionen oder -clustern aufgebaut sind, die durch organische Liganden verbunden sind und ein Netzwerk von Poren und Kanälen bilden. Die Koexistenz einer organischen und anorganischen Einheit führt zu einer hohen Einstellbarkeit der MOFs in Abhängigkeit von der Wahl der molekularen Bausteine. MOFs besitzen außerordentlich hohe Oberflächen (experimenteller Wert von über 4000 m<sup>2</sup>/g, theoretischer Grenzwert von 14600 m<sup>2</sup>/g), ultrahohe Porosität (bis zu 90 % freies Volumen), einstellbare Porengröße und modifizierbare innere Oberfläche. Diese Eigenschaften unterscheiden MOFs von anderen porösen Materialien wie Zeolithen und Kohlenstoffnanostrukturen. In Pulverform könnten winzige MOF-Kristalle in einem Tank etwa zur Speicherung von Gasen wie Wasserstoff, Kohlendioxid oder Erdgas genutzt werden. [44]

Abbildung 30 zeigt einer der am meisten untersuchten metall-organischen Gerüste MOF-5, deren Formel  $Zn_4O(BDC)_3$  ist. Die Elementarzelle besteht aus einem  $Zn_4O$ -Tetraeder. An jede Kante des Tetraeders bindet ein organischer Ligand (1,4-Benzoldicarboxyl, kurz BDC), das ergibt sechs BDC-Moleküle an jedem  $Zn_4O$ -Cluster. Mit den anderen Enden binden die BDC-Moleküle an andere  $Zn_4O$ -Cluster. Dadurch kommt ein regelmäßiges, kubisches Gitter (pcu=primitive cubic) zustande, bei dem die  $Zn_4O$ -Cluster die Eckpunkte der Würfel und die BDC-Moleküle die Kanten bilden. Dadurch entstehen große Hohlräume im Inneren der Würfel, und man erhält theoretisch eine innere Oberfläche von über 4400 m<sup>2</sup>/g. [45]

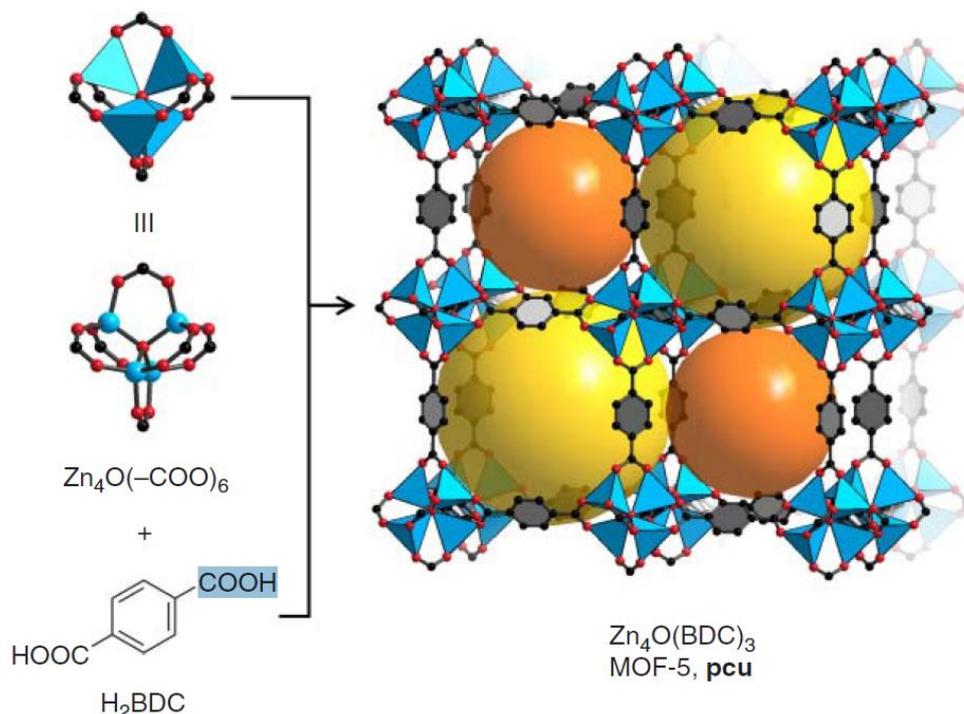


Abbildung 30: Die dreidimensionale Struktur von MOF-5. Die zwei Hohlräume sind hervorgehoben durch gelb bzw. orange. Farbcode: schwarz, C; rot, O; und blaue Tetraeder, Zn. [45]

Die wichtigsten Verfahren zur Herstellung von MOFs sind die Hydrothermalsynthese, die Raumtemperatur-Synthese und die Mikrowellensynthese [46, 47]:

- MOFs werden üblicherweise mittels Solvothermalsynthese dargestellt. Solvothermalsynthesen finden in abgeschlossenen Reaktionsgefäßen (Autoklav), bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels und hohen Drücken statt. Durch diese Bedingungen wird die Lösefähigkeit des Lösungsmittels erhöht, so dass auch schwer lösliche Stoffe für die Synthese verwendet werden können. In der Solvothermalsynthese können molekulare Baueinheiten verwendet werden und komplexe, metastabile Produkte wie MOFs erzeugt werden. Die meisten Linkermoleküle liegen im MOF Gerüst als Anionen vor, somit ist zum Aufbau des MOFs ein Deprotonierungsschritt erforderlich. Die dazu nötige Base wird im Falle der Solvothermalsynthese mit Dialkylformamiden als Lösemittel meist in situ durch die Zersetzung des Lösemittels gebildet.
- Bei thermisch instabilen Ausgangsverbindungen erweist sich die Solvothermalsynthese als ungeeignet, so dass Raumtemperaturmethoden angewendet werden müssen. Wie bereits erwähnt, ist für den Einbau von Carbonsäurelinkern eine Base zur Deprotonierung notwendig. Dies erfolgt im Fall der Raumtemperatursynthese häufig durch kontrollierte Zugabe

organischer Basen. Damit während der Kristallbildung keine unerwünschten Prozesse (Einschlüsse, Fehlordnung, Fällung), auftreten ist eine langsame Zugabe der Base erforderlich. Dies gelingt entweder durch getrenntes Lösen der Komponenten und anschließendem Überschichten der Lösungen, oder durch Diffusion der Base in die Reaktionslösung, was als diffusionskontrollierte MOF Synthese bezeichnet wird.

- Im Vergleich zur klassischen Route bietet die Mikrowellensynthese die Vorteile einer schnellen Erwärmung innerhalb der Reaktionsmischung. Die lokale Überhitzung liefert eine große Menge an Hotspots, die als Kristallisationskeime für das Kristallwachstum dienen können. Dies ermöglicht kurze Reaktionszeiten gegenüber anderen Techniken und enge Partikelgrößenverteilungen.

Aufgrund der großen Porosität und hohen inneren Oberfläche erscheinen MOFs als ideale Kandidaten für die Speicherung von gasförmigen Energieträgern wie Wasserstoff und Methan für mobile Anwendungen. Im Gegensatz zu anderen porösen Materialien besitzen MOF Poren keine Wände. Synthetisch hergestellter MOF-5 hat eine innere Oberfläche von 3400 m<sup>2</sup>/g und zeigt gut geformte, qualitativ hochwertige kubische Kristalle mit Kristallgrößen zwischen 50 und 200 nm (siehe Abbildung 31). [44]

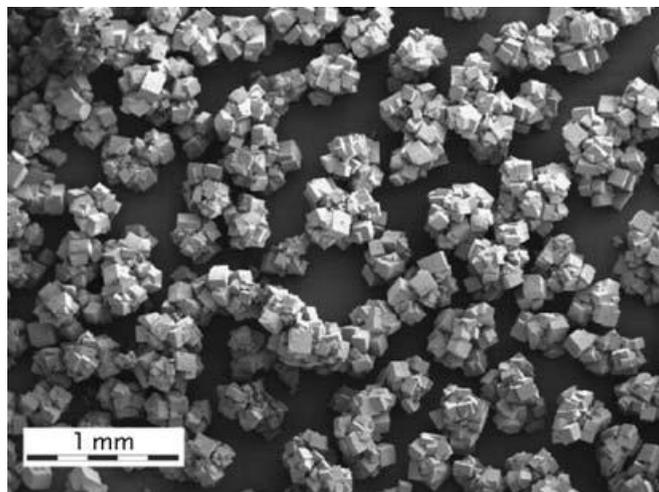


Abbildung 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von MOF-5-Kristallen, erhalten aus einer optimierten großtechnischen Präparation [47]

Die Wasserstoffadsorption erfolgt durch rein physisorbierende Wechselwirkungskräfte. Immense Anstrengungen wurden der Untersuchung der Wasserstoffspeicherung in MOFs bei niedrigen (kryogenen) Temperaturen sowie bei Raumtemperatur gewidmet. MOFs weisen zwar eine hohe Wasserstoffaufnahme bei kryogenen Temperaturen auf, die Speicherkapazität bei Raumtemperatur beträgt

jedoch aufgrund der schwachen Wechselwirkung (normalerweise 4-12 kJ/mol) zwischen H<sub>2</sub>-Molekülen und MOFs typischerweise weniger als 1 wt%. Für MOF-5 wurden bei Temperaturen von 77 K und einem Druck von 20 bar Speicherkapazitäten von 4,5 wt% erreicht. Für MOF-177 beobachtet man maximale Kapazitäten von 7,5 wt% bei 77 K und einem Druck zwischen 70 und 80 bar. Um bei Raumtemperatur hohe Speicherkapazitäten zu erreichen wären sowohl hohe Adsorptionenthalpien als auch Porosität notwendig, was in der Praxis jedoch nur schwer realisierbar ist. Verschiedene Strategien, z. B. Einführung koordinativ ungesättigter Metallzentren, Funktionalisierung von Liganden, Vergrößerung der Oberfläche und des Porenvolumens, Einschluss von Metallnanopartikeln oder Verkettung und Manipulation der Porengröße, wurden eingesetzt um die Wasserstoffspeicherkapazität von MOFs zu verbessern. Jedoch kommt es z.B. durch das Einbringen hoher Mengen an Metallnanopartikeln (führt zu einer massiven Erhöhung der Wasserstoffaufnahme bei Raumtemperatur) in ein MOF zu einer verringerten Oberfläche und einem verringerten Porenvolumen. MOFs haben die Fähigkeit wesentliche Mengen an Wasserstoff bei 77 K reversibel zu speichern und sie zeigen eine schnelle Kinetik der Wasserstofffreisetzung. Zur Optimierung von MOFs, insbesondere für die Speicherung von Wasserstoff bei Raumtemperatur, sind jedoch noch umfangreiche Forschungsarbeiten erforderlich. Die besten Wasserstoffspeicherkapazitäten für reine MOFs bei Raumtemperatur liegen meist im Bereich von 0,5 bis 1 wt% und die volumetrischen Kapazitäten liegen unter 15 g/L, was deutlich unter den DOE-Zielen liegt. [20, 44, 47]

## 4.3 Absorptionsspeicher

Als Absorption bezeichnet man einen Gleichgewichtsprozess der Ein- und Auslagerung des Sorptivs aus einer Phase in das Volumen einer anderen Phase. Hier handelt es sich nicht um eine Anlagerung an der Oberfläche wie bei den Adsorptionsspeichern, sondern um eine Aufnahme in das freie Volumen der absorbierenden Phase. In Metallhydriden wird gasförmiger molekularer Wasserstoff zunächst katalytisch an der Metalloberfläche in atomaren Wasserstoff gespalten, der dann in das Metallgitter eingelagert wird. In Mikrogaskugeln kann Wasserstoff ab einer gewissen Temperatur und Druck durch die Glaswand diffundieren und in den Mikrokugeln eingelagert werden. [10]

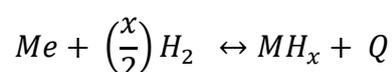
### 4.3.1 Hydridspeicher

Hydride sind Verbindungen von Wasserstoff mit anderen Elementen. Hier werden vor Allem 2 verschiedene Hydridarten diskutiert [14]:

- Hydride von elementaren Metallen, Legierungen und intermetallischen Verbindungen, sogenannte Metallhydride, im Allgemeinen mit atomarem Wasserstoff in Zwischengitterplätzen und metallischen Bindungen.
- Komplexe Hydride von Metallen oder Metall-Nichtmetall-Verbindungen, wo teilweise geladener Wasserstoff mit salzähnlichem Material eine kovalente oder ionische Bindung um das zentrale Atom bildet.

#### 4.3.1.1 Metallhydridspeicher

Wasserstoff kann mit vielen Metallen kombiniert werden, um Hydride zu bilden, die beim Erhitzen Wasserstoff freisetzen. Metallhydride bestehen aus Metallatomen, die ein Wirtsgitter bilden, und Wasserstoffatomen, die in interstitiellen Stellen eingeschlossen sind. Da die Absorption von Wasserstoff die Größe von Gittern erhöht, wird das Metall üblicherweise zu Pulver gemahlen, um das Abfallen von Metallteilchen zu verhindern. Das Mahlen des Materials in Nanostrukturen kann auch die Desorptionsenergie senken, wenn die Kristallkorngröße (bei  $MgH_2$  z.B.) kleiner als 1,3 nm ist. Wasserstoff wird nach der Gleichung [48, 48]:



in das Metallgitter eingelagert (absorbiert) respektive aus dem Hydrid gelöst (desorbiert). Der Absorptionsprozess (siehe Abbildung 32), die Reaktion des Wasserstoffgases mit dem Metall, verläuft dabei in mehreren Stufen [49]:

1. Adsorption bzw. Physisorption der Wasserstoffmoleküle an der Oberfläche des Metalls.
2. Reaktion zwischen Wasserstoffmolekülen und Metalloberflächenatomen, die zur Dissoziation der Wasserstoffmoleküle in Atome führen. Chemisorbierte H-Atome teilen ihre Elektronen mit Metalloberfläche.
3. Diffusion der Wasserstoffatome in das Metall und Steigung der Wasserstoffkonzentration.
4. Belegung der Wasserstoffatome in festen Zwischengitterplätzen bei geeignetem Druck und Temperatur und Bildung der Hydridphase.

Der Desorptionsvorgang verläuft dann analog. Wie oben beschrieben, wird Wasserstoff bei einer bestimmten Temperatur unter Erhöhung des Drucks im Metallgitter gelöst (siehe Abbildung 33). Dieser Vorgang gehorcht dem Sieverts'schen Gesetz

$$c \propto \sqrt{p}$$

bis eine Sättigungskonzentration erreicht ist ( $\alpha$ -Phase). Danach steigt die Wasserstoffkonzentration  $c_H$  im Metall ohne Druckanstieg bis die Hydridphase gebildet ist ( $\beta$ -Phase). Im Plateaubereich treten sowohl die  $\alpha$ -Phase und die  $\beta$ -Phase auf. Am Ende des Plateaus, wo die maximale Löslichkeit von Wasserstoff im Hydrid erreicht ist, steigt der Druck wieder quadratisch an und Wasserstoff wird wieder gelöst. Die Länge des Plateaus zeigt also näherungsweise ein Maß für die nutzbare Speicherkapazität an. Aus der Steigung der Geraden im Van't-Hoff-Diagramm lässt sich dann die Reaktionsenthalpie auslesen. Jedoch haben reale Metallhydride einige Eigenschaften, die sich nicht mit einfachen Gesetzen der chemischen Thermodynamik beschreiben lassen, wie z.B. eine Plateauneigung in der Konzentrations-Druck-Isothermen. Die Reaktionsenthalpie der Hydridbildung ist eine wichtige Größe. Sie ist normalerweise negativ, daher ist die Reaktion exotherm und die Hydridbildung setzt Wärme frei. Dafür benötigt die Dehydrierung dann Energiezufuhr in Form von Wärme. Daher wird die Hydrierung und Dehydrierung von Metallhydriden auch als möglicher Wärmespeicher diskutiert. Da die meisten Wasserstoffspeicher-Anwendungen bei Umgebungstemperatur oder mindestens im Bereich von 273 bis 373 K liegen, sollte die Reaktionsenthalpie klein sein, damit das Hydrid Wärme aus dem Umfeld aufnehmen kann, während es Wasserstoff freisetzt.

In einigen Brennstoffzellensystemen kann das Hydrid Wärme direkt von der Brennstoffzelle aufnehmen. [14, 42, 49]

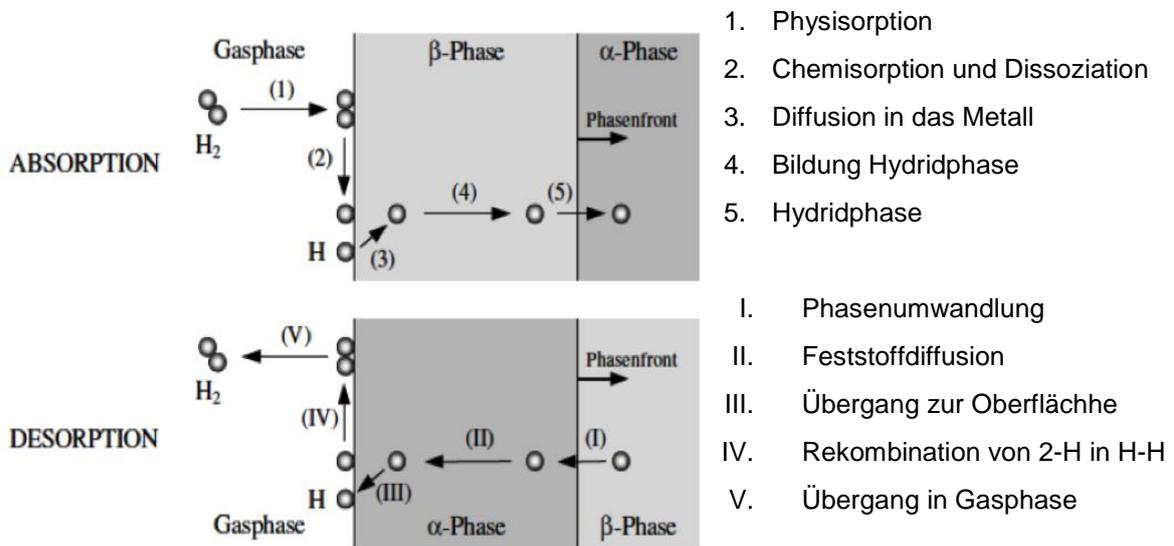


Abbildung 32: Schematische Darstellung des Absorptions- und Desorptionsprozesses [50]

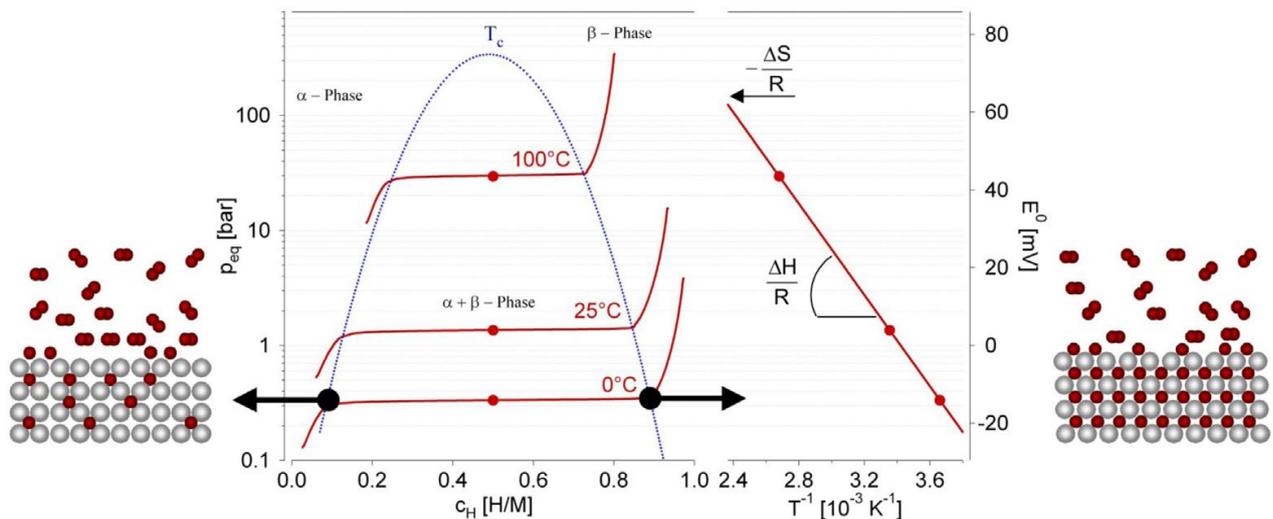


Abbildung 33: Links: Idealisierte Konzentration-Druck-Isothermen  
Rechts: van't-Hoff-Diagramm [14]

Eine Einteilmöglichkeit der Metallhydride kann nach der für einen Desorptionsdruck von 1 bar erforderlichen Temperatur erfolgen:

- Niedertemperaturhydride: Gleichgewichtstemperatur kleiner 50°C
- Mitteltemperaturhydride: Gleichgewichtstemperatur zwischen 50 und 200 °C
- Hochtemperaturhydride: Gleichgewichtstemperatur größer als 200 °C

Für technische Anwendungen sind Hydride reiner Metalle (mit Ausnahme von Mg und Ti) eher von geringem Interesse, da sie sehr stabile Hydride bilden, die nur bei sehr hohen Temperaturen und/oder niedrigen Drücken zersetzt werden können und geringe Speicherdichten von 1-2 wt% erreichen. Eine Ausnahme bildet hier das Leichtmetall Magnesium ( $\text{MgH}_2$ ), das eine gravimetrische Speicherdichte mit bis zu 7,6 wt% erreicht, aber auch eine Desorptionstemperatur von  $330^\circ\text{C}$  besitzt. Aluminium ( $\text{AlH}_3$ ) besitzt sogar noch eine höhere gravimetrische Speicherdichte mit bis zu 10,1 wt%, jedoch handelt es sich beim Absorptions- und Desorptionsprozess von Aluminiumhydrid oder Alan ( $\text{AlH}_3$ ) um keine reversible Reaktion. Alan kann durch Hydrierung von Aluminiumchlorid ( $\text{AlCl}_3$ ) mit Lithiumaluminiumhydrid ( $\text{LiAlH}_4$ ) hergestellt werden. Der weiße Feststoff zerfällt ab  $100^\circ\text{C}$  in Aluminium und Wasserstoff und reagiert mit Wasser heftig zu Aluminiumhydroxid und Wasserstoff. An Luft verbrennt Alan explosionsartig. [48]

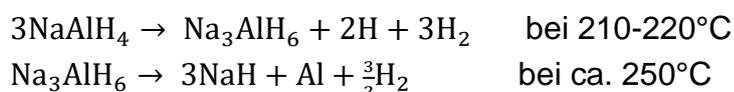
Daher müssen Legierungen mit dem Ziel entwickelt werden, die spezifischen Kriterien einer gegebenen praktischen Anwendung zu erfüllen. Das Legierung-Wasserstoffsystem ist jedoch komplexer als das Metall-Wasserstoff-System, hauptsächlich weil die interstitiellen Stellen nun unterschiedliche chemische und geometrische Konfigurationen aufweisen. In den meisten Fällen werden intermetallische Verbindungen durch Legieren eines Metalls, das leicht stabile Hydride (A) bildet, und eines anderen Elements, das keine stabilen Hydride (B) bildet, aufgebaut. Die so gebildeten intermetallischen Verbindungen könnten dann gemäß ihrer Stöchiometrie wie folgt gruppiert werden [50]:

$\text{A}_2\text{B}$ :	$\text{Zr}_2\text{Cu}$ , $\text{Ti}_2\text{Pd}$ , $\text{Mg}_2\text{Ni}$
$\text{AB}$ :	$\text{LaNi}$ , $\text{MgNi}$ , $\text{TiFe}$ , $\text{ZrCo}$
$\text{AB}_2$ :	$\text{TiMn}_2$ , $\text{CaNi}_2$ , $\text{GdCo}_2$ , $\text{ZrMn}_2$ , $\text{ZrCr}_2$ , $\text{TiCr}_2$
$\text{AB}_5$ :	$\text{LaNi}_5$ , $\text{YCo}_5$ , $\text{EuNi}_5$ , $\text{CaNi}_5$ , $\text{LaCo}_5$

Durch geeignete Kombination von A- mit B-Metallen zu binären Verbindungen können Stoffe synthetisiert werden, die bei Raumtemperatur und moderaten Drücken Hydride  $\text{A}_x\text{B}_y\text{H}_z$  reversibel ausbilden. Zusammen mit schneller Kinetik und ausgezeichnetem Zyklusverhalten (bis zu 30 000 Zyklen beobachtet) präsentieren sie attraktive Wasserstoffspeichermaterialien. Die meisten intermetallischen Verbindungen haben jedoch eine geringe gravimetrische Dichte von 1-3 wt% und einige erfordern eine hohe Sorptionstemperatur. Daher sind sie durch ihr hohes Gewicht noch nicht für Onboard-Anwendungen geeignet. Ein gut untersuchtes intermetallisches  $\text{AB}_5$  ist  $\text{LaNi}_5$ , das unter moderaten Wasserstoffdrücken und Umgebungstemperaturen ein Hydrid ( $\text{LaNi}_5\text{H}_7$ ) bilden kann. Die gravimetrische Energiedichte ist mit 1,25 wt% jedoch relativ gering. [14, 48]

### 4.3.1.2 Komplexe Hydridspeicher

Komplexe Hydride sind salzähnliche Materialien mit denen Wasserstoff ionische oder kovalente Bindungen bildet um Wasserstoff zu speichern. Sie besitzen die chemische Formel  $A_xB_yH_z$ , wobei A vorzugsweise ein Element aus der ersten oder zweiten Gruppe (z.B. Na oder Li) im Periodensystem und B entweder Aluminium (Al), Bor (B) oder auch Stickstoff (N) sein können. Elektropositive Elemente aus der ersten oder zweiten Gruppen bilden dann mit Anionen wie Alanaten  $[AlH_4]^-$  Borhydriden  $[BH_4]^-$  oder Amidinen  $[NH_2]^-$  die komplexen Hydridspeicher. Sie sind vor Allem durch ihr leichtes Gewicht und ihre theoretisch hohe Wasserstoffspeicherdichte sehr attraktiv. Zum Beispiel erreichen verschieden komplexe Hydridspeicher volumetrische Wasserstoffdichten von  $150 \text{ kg/m}^3$  (gegenüber  $70 \text{ kg/m}^3$  bei Flüssigwasserstoff). Die meisten dieser Materialien haben aber sehr hohe Desorptionstemperaturen und eine komplizierte und langsame Reaktionskinetik. Darüber hinaus setzen die komplexen Hydride Wasserstoff über mehrstufige Reaktionen mit unterschiedlichen Temperaturen frei, was das Wärmemanagement des Speichersystems weiter erschwert. Ein Beispiel ist die Dehydrierung von  $NaAlH_4$ , wo Wasserstoff über 2 Reaktionen freigesetzt wird [14, 19]:



Eine Liste bestehender komplexen Hydridspeicher für Wasserstoffspeicherung ist in Tabelle 6 gegeben:

Hydrid	Speicherdichte (wt %)
$LiAlH_4$	10,5
$NaAlH_4$	7,5
$KAlH_4$	5,7
$Be(AlH_4)_2$	11,3
$Mg(AlH_4)_2$	9,3
$Ti(AlH_4)_4$	9,3
$LiBH_4$	18,0
$NaBH_4$	10,4
$Al(BH_4)_3$	17,0
$LiNH_2 - LiH$	10,5

Tabelle 6: Bekannte komplexe Hydride für Wasserstoffspeicherung und theoretische maximale Speicherkapazitäten [15, 19]

Die Verwendung von Alanaten als reversibles Wasserstoffspeichersystem hat mehrere Vorteile gegenüber anderen herkömmlichen Metallhydridsystemen. Das niedrige Molekulargewicht der Alanate ermöglicht eine größere Menge an Wasserstoffspeicher pro Gewichtseinheit des Speichermaterials. Des Weiteren sind sie nicht toxisch und die einzelnen Komponenten sind kostengünstig. Diese potenziellen Vorteile der Verwendung von Alanaten als Wasserstoffspeichersysteme wurden durch die Tatsache überschattet, dass die Synthese von Alanaten ein schwieriger Prozess ist und die Kinetik der Reaktion, die zum Speichern des elementaren Wasserstoffs verwendet wird, langsam ist. Es wurde jedoch gezeigt, dass durch die Dotierung von Natriumalanat ( $\text{NaAlH}_4$ ) mit Titankatalysator eine Wasserstoffbindung von bis zu 4 wt% bei 120 °C mit einer erhöhten kinetischen Freisetzungsrates reversibel gemacht werden kann. [14, 19, 42, 48]

Komplexe Borhydride haben sehr hohe gravimetrische Speicherkapazitäten.  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  ist die Verbindung mit dem höchsten Wasserstoffgehalt mit mehr als 20 wt%, ist aber wegen seiner hohen Toxizität als Wasserstoffspeichermaterial ungeeignet. Die meisten der Metallborhydride zeigen eine hohe thermische Stabilität, was die Freisetzung von Wasserstoff schwierig macht. Sie können nicht mit der Abwärme einer PEM-Brennstoffzelle zersetzt werden, was ihre Verwendung unpraktisch macht. Ein weiterer wichtiger Nachteil ist die geringe Reversibilität unter moderaten technischen Bedingungen. Obwohl Metallborhydridverbindungen für eine reversible Wasserstoffspeicherung nicht durchführbar sind, können sie jedoch als Wasserstoff liefernde Materialien in wässrigen Lösungen verwendet werden. Die Reaktion von Wasser mit einem Hydrid unter Freisetzung von Wasserstoff ist als Hydrolysis definiert. Die Hydrolysis-Reaktion ist eine nicht reversible Reaktion. [19, 51]

Lithiumnitrid  $\text{LiN}_3$  zeigt ein signifikantes Potential für die Wasserstoffspeicherung in mobilen Anwendungen. Wasserstoff kann unter Verwendung von Amid-Imid-System mit Kapazitäten von 10,5 wt% gemäß dieser Gleichung gespeichert werden [14, 52]:



$\text{LiH}$  ist dabei ein hochstabiles Hydrid, das sich erst bei Temperaturen von über 600 °C zersetzt. Die thermische Zersetzung von  $\text{LiNH}_2$  erfolgt dagegen oberhalb von 300 °C wobei problematischer Weise eher  $\text{NH}_3$  statt  $\text{H}_2$  entsteht. Nach der Bildung des Komposits wechselwirkt  $\text{LiNH}_2$  mit  $\text{LiH}$  und setzt  $\text{H}_2$  bei relativ niedrigen Temperaturen frei (beginnend bei < 180 °C). Problematisch ist auch, dass nur die zweite Reaktion reversibel ist und damit die gravimetrische Speicherdichte auf theoretisch 7 % sinkt. Eine große Herausforderung sind dabei die hohe Wasserstoffdesorptionstemperatur der Amide, um für eine automobiler Anwendung in Frage zu kommen. [14, 52, 53]

Komplexe Hydride zeigen viel Potenzial im Bereich von erreichbaren Energiedichten, jedoch Bedarf es in Bezug auf Thermodynamik und Reversibilität noch viel Forschung und Entwicklung, damit sie als Wasserstoffspeicher eingesetzt werden können.

### 4.3.2 Mikrogaskugel

Mikrogaskugeln sind kleine hohle Glaskügelchen, deren Durchmesser von 10 bis 100  $\mu\text{m}$  variiert und deren Wandstärke zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$  beträgt. Bei Mikrogaskugeln wird die sehr starke Temperaturabhängigkeit der Wasserdiffusion genutzt. Das Speicherkonzept basiert also auf der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Permeabilität von Wasserstoff durch Glas. Diese Mikrosphären werden Temperaturen von 400 °C und einem hohen Wasserstoffdruck von 200 bis 500 bar ausgesetzt. Bei dieser Behandlung diffundiert der Wasserstoff durch die Kugelwand und wird im Inneren der hohlen Mikrogaskugel unter einem Druck von 200 bis 500 bar eingelagert. Nach dem Abkühlen verursacht die niedrige Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff bei Umgebungstemperatur, dass das Gas in den Mikrogaskugeln gehalten wird. Danach liegen die Glaskugeln sozusagen als verfrachtbares Pulver vor und können somit als mobiler Speicher eingesetzt werden. Wasserstoff kann dann bei Bedarf durch Erhitzen der Glaskugel wieder freigesetzt werden.

Mikrogaskugeln können theoretisch, dank ihres hohen Bruchwiderstandes mit Drücken über 1000 bar beaufschlagt werden. Des Weiteren hat Glas eine viel niedrigere Dichte als zum Beispiel Stahl. Jedoch sind die Größe und die Qualität von großer Bedeutung, da Fehler in der Oberfläche und im Gefüge einen großen Einfluss auf den effektiven Bruchwiderstand haben.

Tabelle 7 gibt einen Überblick über experimentell validierte Speicherdichten in Mikrogaskugeln. Theoretische Berechnungen ergeben eine Speicherdichte von 14.2 wt% und 17.3  $\text{kg}/\text{m}^3$  unter realen Bedingungen, vor Allem dank des relativ kleinen Eigengewichts der Mikrogaskugeln. Die volumetrische Speicherkapazität ist limitiert auf die Füll-dichte der Kugeln und den maximal zulässigen Druck (von einem energetischen Standpunkt).

System und Druck	Berichtet von	Gravimetrische Speicherdichte (wt%)	Volumetrische Speicherdichte (kg/m <sup>3</sup> )
Kugeln 104 bar	Tsugawa u.a. 1976	2	-
Kugeln 551 bar	Teitel 1981	5.3	12
Kugeln 450 bar	Eklund und von Krusenstierna 1983	5-6	≈10
Zylinder - bar	Yan u.a. 1985	2	-
Kugeln 1000 bar	Duret und Saudin 1994	4	14
Kugeln 150-300 bar	Kohli u.a. 2008	15-17	-
Kugeln 10 bar	Dalai u.a. 2014	2.32	-

Tabelle 7: Berichtete Speicherkapazitäten in Mikrogaskugeln und anderen Mikrogaskapseln [54]

Es gibt zwei Hauptmethoden zur Herstellung von Mikrogaskugeln: Den Sprühpyrolysis-Prozess und die Flüssigkeitstropfen Methode.

#### 1. Sprühpyrolysis-Prozess:

Während des Sprühpyrolysis-Prozesses wird ein Treibmittel bestehend aus Glasfritten, Mikrokugeln und Mikropulvern (die sogenannten Halbprodukte) in eine Oxyfuel-Flamme mit Temperaturen zwischen 1000 °C und 1200 °C gesprüht. Die Größe und Zusammensetzung der Halbprodukte haben größte Bedeutung für das finale Produkt. Durch die hohe Temperatur und die dadurch niedrige Zähigkeit und Oberflächenspannung nehmen die Halbprodukte eine kugelige Form an. Bei einer gewissen Temperatur erleidet das Treibmittel eine thermische Zersetzung und es kommt zur Freisetzung von Gasen, die zur Formung von Hohlräumen führt. [55]

#### 2. Flüssigkeitstropfen-Methode:

Bei dieser Methode wird ein Fallturm genutzt, durch den die Komponenten verschiedene Temperaturzonen auf dem Weg nach unten durchqueren. Abbildung 35 zeigt die verschiedenen Regionen des Fallturms. Zuerst werden die glas-formenden Komponenten in einer wässrigen Lösung aufgelöst, welche dann in gleichgroße Tropfen aufgeteilt wird. Durch einen kontrollierten Luftstrom werden die Tropfen von oben nach unten transportiert. In der ersten Region wird das Wasser an der

Oberfläche bei moderater Temperatur getrennt und es entsteht eine gelartige Membran, die den Tropfen ummantelt. In Region 2 verdampft das restliche Wasser und diffundiert durch die Membran und es ergeben sich feste trockene Gelteilchen. In den unteren Regionen verschmelzen die Teilchen bei höheren Temperaturen zu Glas und es entstehen Mikroglaskugeln. [55]



Abbildung 34: Sprühpyrolyse-Prozess zur Herstellung von Mikroglaskugeln [55]

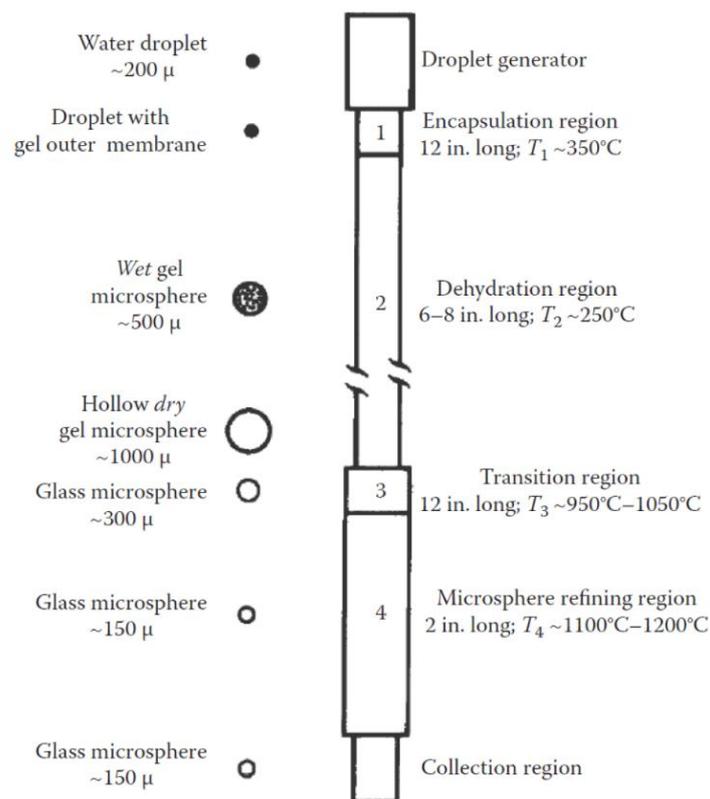


Abbildung 35: Fallturm mit verschiedenen Temperaturzonen [55]

Abbildung 36 zeigt einen proposierten Lade- und Entladezyklus von Wasserstoff in Mikrogaskugeln. Der Ladeprozess könnte einfach in industriellen Autoklaven bei hohen Drücken und hohen Temperaturen funktionieren. Bei Abkühlung auf Umgebungstemperatur bleibt der Wasserstoff in den Mikrogaskugeln gefangen bis er wieder durch Hitze freigesetzt wird. Um die Speicherdichte zu steigern wäre es notwendig die Temperatur während der Beladung so klein wie möglich zu halten, da die Wasserstoffdichte bei hohen Temperaturen wesentlich höher ist. Der Transport von Mikrogaskugeln ist sehr einfach, da jede Kugel wie ein Druckspeicher funktioniert und die Mikrogaskugel in üblichen Kunststofftanks bei Umgebungstemperatur transportiert und gelagert werden kann. Wasserstoff kann in Mikrogaskugeln über Wochen ohne gravierenden Verlust gespeichert werden. Dieser Ruhezustand hängt aber stark von den Mikrogaskugeldimensionen ab. Entscheidend ist jedoch der Entladeprozess, deshalb haben sich die meisten Recherchen auf dieses Thema fokussiert. Es gibt zwei Ansätze für die Freisetzung von Wasserstoff:

- 1) Licht, das durch eine Infrarotlampe induziert wird.
- 2) Thermische Wärme, die durch z.B. eine elektrische Heizung induziert wird.

Um Wasserstoff thermisch freizusetzen sind Temperaturen von 200-400 °C nötig je nach Wasserstoffflussrate, Mikrogaskugelmateriale und -Dimensionen, wie etwa Radius und Glaswanddicke. Dies könnte mithilfe einer elektrischen Heizung, Heizöfen oder z.B. Abwärme realisiert werden. Diese Methode ist aber durch die Wärmeleitfähigkeit der Mikrogaskugeln ( $\lambda_{\text{Mikrogaskugel}} = 0,05 - 0,26 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ ) limitiert. Der Ansatz mit einer Infrarotlampe ist elegant, da die Mikrogaskugeln stark auf Infrarotstrahlung reagieren. Infrarot- und Glühlampenheizen ist jedoch wegen der optischen Eigenschaften limitiert, da die Strahlung absorbiert wird und dadurch nur eine Probendicke von ungefähr 10 mm möglich ist. Eine weitere Möglichkeit um Wasserstoff freizusetzen wäre die einfache Zerstörung der Mikrogaskugel, was jedoch wirtschaftlich keinen Sinn ergeben würde. Die leeren Mikrogaskugeln können aus dem Tank entfernt werden und in kaputte und intakte Kugeln getrennt werden. Die intakten Mikrogaskugeln können wieder mit Wasserstoff beladen werden. Die Trennung kann durch eine einfache Sink-Float-Methode realisiert werden. Dabei wird das Material in Wasser geschüttet, wobei die intakten, leeren Gaskugeln auf der Oberfläche schwimmen und die kaputten absinken. [54]

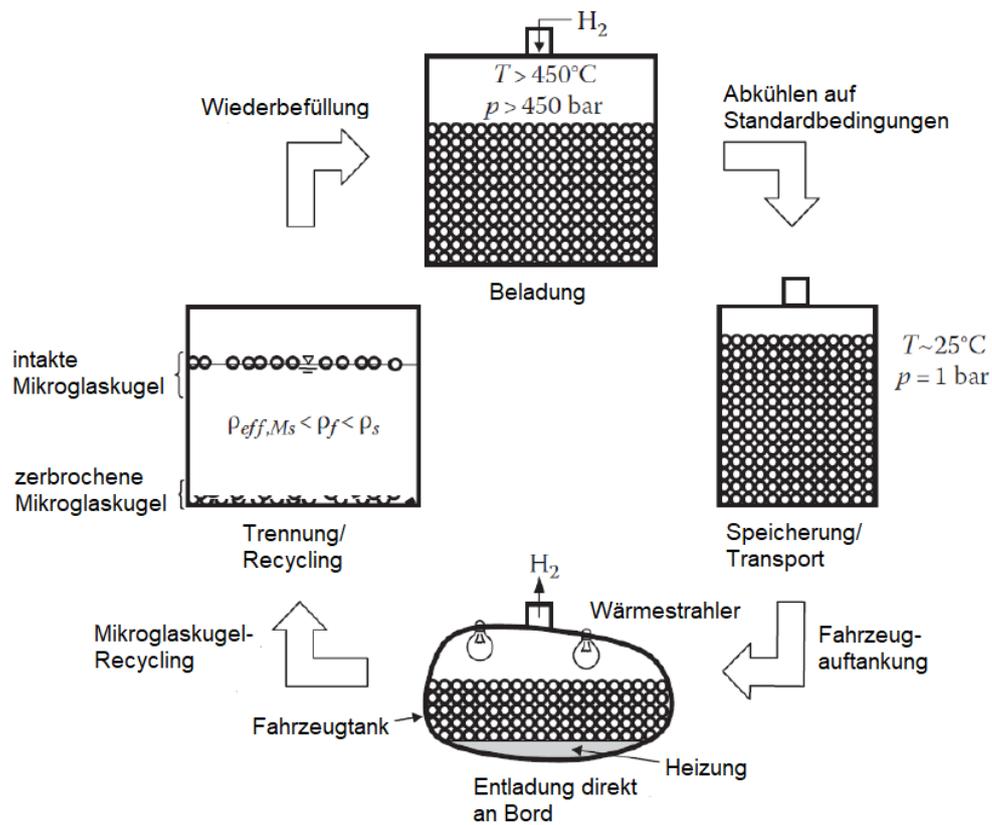


Abbildung 36: Lebenszyklus von Mikrogaskugeln: Beladung, Speicherung, Entladung an Bord eines Fahrzeuges, Recycling [55]

Die Vor- und Nachteile von Mikrogaskugeln als Wasserstoffspeicher sind:

- + günstige Herstellung und schon im industriellen Maßstab produziert
- + Speichersystem eigensicher
- + hohe Speicherdauer möglich: mehrere Wochen
- + hohe gravimetrische Speicherdichten möglich:  $\gamma_G > 10 \text{ wt}\%$
- niedrige volumetrische Speicherdichten:  $\gamma_V < 20 \text{ kg/m}^3$
- relativ hohe Temperaturen notwendig für Wasserstofffreisetzung: 200-400 °C
- Recycling notwendig

## 4.4 Power-to-X

Power-to-X(PtX) bezeichnet verschiedene Technologien zur Speicherung bzw. anderwertigen Nutzung von Stromüberschüssen in Zeiten eines (zukünftigen) Überangebotes variabler erneuerbarer Energien wie Solarenergie, Windenergie und Wasserkraft. Die Probleme bei der Speicherung und dem Transport von Wasserstoff haben immer wieder zu Überlegungen geführt, den Wasserstoff weiter zu verarbeiten und chemisch zu binden. Die Erzeugung eines neuen gasförmigen oder flüssigen Kraftstoffes erfolgt hier über zwei Schritte. Im ersten Schritt wird Wasserstoff mit Hilfe von erneuerbaren Energien durch Elektrolyse erstellt. In einem zweiten Schritt wird dann der Wasserstoff genutzt um einen neuen gasförmigen oder flüssigen Energieträger zu erstellen oder um Wärme zu generieren. Die gebräuchlichsten Terminologien sind Power-to-Gas(PtG), Power-to-Liquid(PtL) und Power-to-Heat(PtH).

Mit Ausnahme des PtH-Konzeptes beschreiben alle Begriffe die Herstellung von stofflichen Energieträgern, die alle als ersten Prozessschritt die Elektrolyse von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff mit erneuerbarem Strom verbindet. Damit stellt die zukünftige technische und ökonomische Weiterentwicklung der Elektrolyse ein wesentliches technisch-strategisches Element einer gelingenden Energiewende in den Sektoren Strom (gesicherte Leistung), Verkehr (Kraftstoff) und Industrie (Rohstoff) dar. Power-to-Hydrogen (PtH<sub>2</sub>) ist die Basis aller stofflichen PtX-Produkte, mit Wasserstoff als Roh- bzw. Zwischenprodukt für alle Synthesepfade. [1]

Ziel ist es ein Zwischen- oder Endprodukt zu erstellen welches einfacher zu speichern ist als Wasserstoff und gegebenenfalls schon vorhandene Infrastruktur für die Speicherung und Verteilung von Gasen oder Flüssigkeiten nutzen zu können. Mit Kohlenstoffdioxid kann Wasserstoff in Methan oder Methanol umgewandelt werden. Es besteht auch die Möglichkeit der chemischen Bindung von Wasserstoff mit Stickstoff, um Ammoniak zu erhalten. Ammoniak ist eine der meistproduzierten Chemikalien und Grundstoff für die Produktion aller weiteren Stickstoffverbindungen. Auch flüssige organische Wasserstoffträger ermöglichen die Aufnahme von Wasserstoff durch chemische Bindung und sind eine relativ neue Form Wasserstoff zu speichern.



≈150 °C) und bei der Dehydrierung Wärme benötigt (ca. 10 kWh/kg H<sub>2</sub> bei ≈300 °C). [57]

Die organische Trägerflüssigkeit wird während dieser Hydrier- und Dehydrierprozesse selbst nicht verbraucht und erfüllt die Rolle eines temporären Trägers für den chemisch gebundenen Wasserstoff. Das LOHC-Speichersystem kann in seiner wasserstoffbeladenen und in seiner wasserstofflosen Form aufgrund seiner Eigenschaften wie die heutigen flüssigen Treibstoffe in großen Mengen gelagert, gehandhabt und transportiert werden. Mehrere im System enthaltenden Faktoren verhindern, dass es zu einer zufälligen, ungeplanten oder unsachgemäßen Wasserstofffreisetzung aus der Trägerflüssigkeit kommt: die gleichzeitige Gegenwart des wasserstoffbeladenen LOHC-Materials, eines speziellen Katalysators, eines ausreichend hohen Temperaturniveaus und einer Wärmequelle, die die verbrauchte Dehydrierwärme auf diesem Temperaturniveau zur Verfügung stellt. [9]

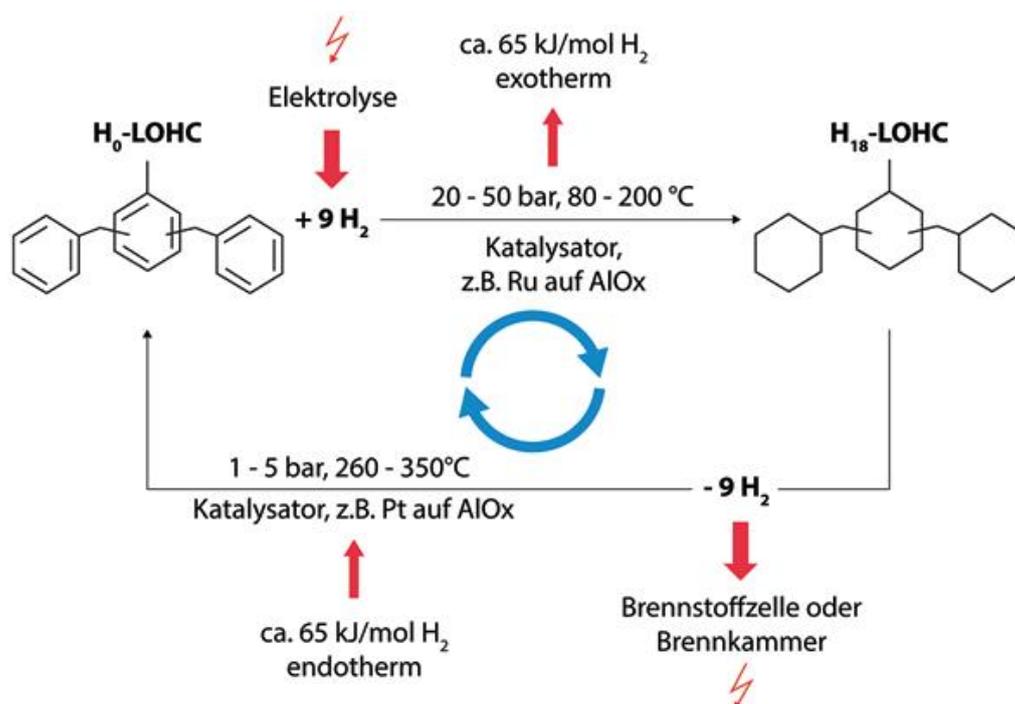


Abbildung 38: Das LOHC-System Dibenzyltoluol/Perhydrodibenzyltoluol - typische Bedingungen des Belade- und Entladeprozesses sowie die dabei freigesetzten bzw. benötigten Wärmemengen [9]

Im Laufe der wissenschaftlichen Arbeiten zu LOHC-Systemen wurden verschiedene chemische Stoffe für den Einsatz als Trägermaterialien vorgeschlagen. Die Materialien werden derzeit noch aus fossilen Energieträgern wie Erdöl gewonnen, können aber zukünftig auch synthetisch hergestellt werden. Um der Anforderung einer einfachen und sicheren Handhabung von Wasserstoff zu genügen, sollte die wasserstoffarme und die wasserstoffreiche Form eines LOHC-Systems die folgenden Eigenschaften erfüllen:

- Einfache Handhabung der Flüssigkeit über einen weiten Temperaturbereich mit den maßgeblichen Stoffdaten wie Schmelzpunkt, Siedepunkt und Dichte
- Umkehrbarkeit der Wasserstoffaufnahme
- Hohe Wasserstoffspeicherdichte
- Geeignete Reaktionsenthalpie (aromatische und heteroaromatische Stoffe weisen eine ausreichend geringe Reaktionsenthalpie auf)
- Langzeitstabilität
- Sicherer ungefährlicher Einsatz: Ungiftigkeit, Bioabbaubarkeit, Wasserungefährdend
- Gute Verfügbarkeit und niedriger Preis

Abbildung 39 und Tabelle 8 zeigen die derzeit bekanntesten LOHC-Systeme. Alle drei genannten LOHC-Systeme werden von verschiedenen Unternehmen und Forschergruppen weltweit untersucht. Aufgrund großer Herausforderungen hinsichtlich Toxikologie (Toluol) bzw. Verfügbarkeit und physikalischer Eigenschaften (N-Ethylcarbazol), verdichtet sich die Entwicklung der LOHC-Technologie seit 2012 auf Dibenzyltoluol/Perhydro-Dibenzyltoluol. Es ist das derzeit, aus technischer Sicht, vielversprechendste LOHC-System und wird auch intensiv in Richtung Kommerzialisierung weiterentwickelt. [58]

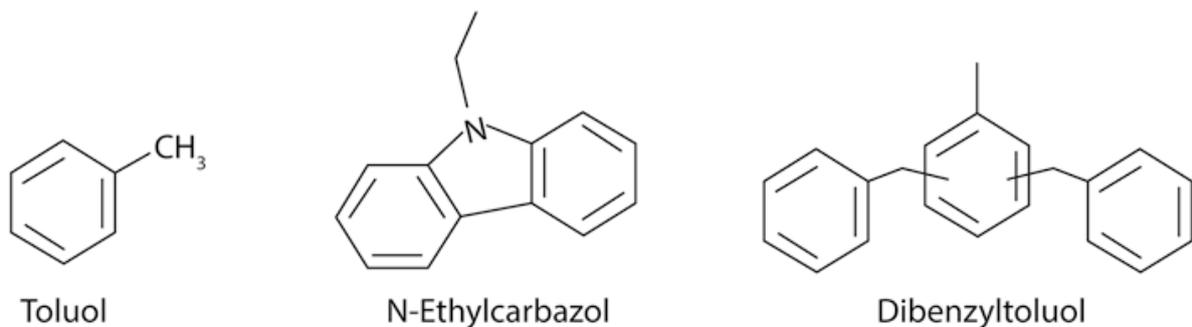


Abbildung 39: Strukturformel der wasserstoffarmen Spezies der derzeit bekanntesten drei flüssigen Wasserstoffträgermaterialien (LOHC), [9]

		<b>Toluol</b>	<b>N-Ethylcarbazol</b>	<b>Dibenzyltoluol</b>
Wasserstoffreiche Spezies		Methylcyclohexan	Perhydro-N-Ethylcarbazol	Perhydro-Dibenzyltoluol
Dichte bei 20°C	kg/l	0,87	1,16	1,04
Schmelzpunkt	°C	-95	69,25	-39
Normalsiedepunkt	°C	111	348	390
Gravimetrische H <sub>2</sub> -Speicherichte	wt%	6,2	5,8	6,2
Energiedichte	kWh/kg	2,05	1,91	2,05
Reaktionsenthalpie	kJ/mol	72	53	65
Kosten	€/l	≈4	≈40	≈4

Tabelle 8: Eigenschaften der derzeit bekanntesten flüssigen Wasserstoffträgermaterialien [9, 14]

Die Wasserstoffspeicherung in LOHC-Systemen besitzt folgende Vorteile und Möglichkeiten [9]:

- Es liegt kein molekularer Wasserstoff während Transport- und Lagerungskette vor und somit geht die Komplexität der Handhabung von Wasserstoff (Flüchtigkeit, Endzündbarkeit...) verloren.
- Die Systemspeicherichte von Wasserstoff ist, im Vergleich zu molekularer Druckspeicherung, sehr hoch und reduziert Kosten beim Transport und der Speicher deutlich.
- Die Dehydrierung ist eine endotherme katalytische Reaktion. Wasserstoff kann nur in geeigneten Katalysatoren unter Zufuhr von Wärme freigesetzt werden, was eine ungewollte oder missbräuchliche Wasserstofffreisetzung ausschließt.
- Die Hydrierung ist eine exotherme katalytische Reaktion. Die freiwerdende Wärme kann für andere energetische Zwecke wie Beheizung oder Dampferzeugung eingesetzt werden.
- Das Produkt der Freisetzung ist Wasserstoff, der nicht nur energetisch, sondern auch stofflich eingesetzt werden kann.

Auf der anderen Seite zeigt die Wasserstoffspeicherung in LOHC-Systemen aber auch Nachteile und Herausforderungen [9]:

- Die für die Dehydrierung notwendige Wärme kann je nach Anwendung aus der Abwärme der Ausspeichertechnologie gewonnen werden oder aber durch Teilverbrennung des freigesetzten Wasserstoffes, was den Wirkungsgrad auf etwa 73% absenkt.

- Die chemischen Prozesse der Hydrierung und Dehydrierung erfordern passende Katalysatoren und eine geeignete Prozessführung um die Langzeitstabilität der Materialien und eine hohe Reinheit des freigesetzten Wasserstoffes zu gewährleisten.
- Einige LOHC-Materialien (wie z.B. Toluol) besitzen erhöhte toxische Eigenschaften, weshalb die erforderliche Sicherheit und Sorgfalt im Umgang notwendig ist. Toluol ist jedoch als deutlich ungefährlicher einzustufen als fossile Kraftstoffe.
- Zur initialen Herstellung von LOHC werden noch fossile Rohstoffe benötigt. Zukünftig ist eine synthetische Herstellung aber durchaus denkbar.
- Kosten von LOHCs sind gegenüber fossilen Brennstoffen noch relativ hoch

Abbildung 40 zeigt die beiden wichtigsten Einsatzgebiete der LOHC-Technologie aus heutiger Sicht:

Zum einen kann die Technologie im stationären Einsatz als dezentraler Stromspeicher mit hoher Speicherkapazität genutzt werden, ohne dass LOHC zu transportieren ist. Eine solche Technologie wird zum Beispiel von Hydrogenious Technologies angeboten, bei der eine Brennstoffzelle direkt mit eingebaut ist. Möglich ist auch ein Einsatz der LOHC-Technik in einem Wasserstoff-Fahrzeug, bei dem die Hitze aus der Brennstoffzelle zur Dehydrierung des wasserstoffreichen LOHCs genutzt werden könnte. Von Vorteil wäre auch das vorhandene Netzwerk für fossile Brennstoffe (Öl-Tanker, Tankstellen, Tankwagen...), das auch von LOHCs genutzt werden könnte. Zum anderen kann sie in der Funktion als mobiler Wasserstoffspeicher, der mit Wasserstoff aus fossiler Herstellung oder Wasserelektrolyse auf Basis zeitlich und örtlich verfügbaren erneuerbaren Stroms beladen wird, eingesetzt werden. Dieser wird dann zu den Orten des Verbrauchs wie Wasserstofftankstellen oder der chemischen Industrie transportiert und auf passendem Druckniveau entsprechend genutzt und ausgespeichert. Es ist vorteilhaft, wenn eine vorhandene Wärmequelle zur Dehydrierung des LOHC vorhanden ist, damit kein gespeicherter Wasserstoff benötigt wird. So wäre es z.B. möglich Solarenergie aus Nordafrika sicher zu speichern und Wasserstoff ohne merkenswerte Verluste zu einem beliebigen Ort mit Energiebedarf zu bringen und freizusetzen, wenn die Nachfrage am höchsten ist. [9, 14, 57]

Abbildung 41 zeigt das Konzept eines Brennstoffzellen-Autos, mit integrierter LOHC-Technologie zur Wasserstoffversorgung. Die Wärme der Brennstoffzelle könnte hier zur Dehydrierung genutzt werden. Die verhältnismäßig hohen Speicherdichten machen LOHCs auf jeden Fall attraktiv für eine Benützung als Tanksystem.

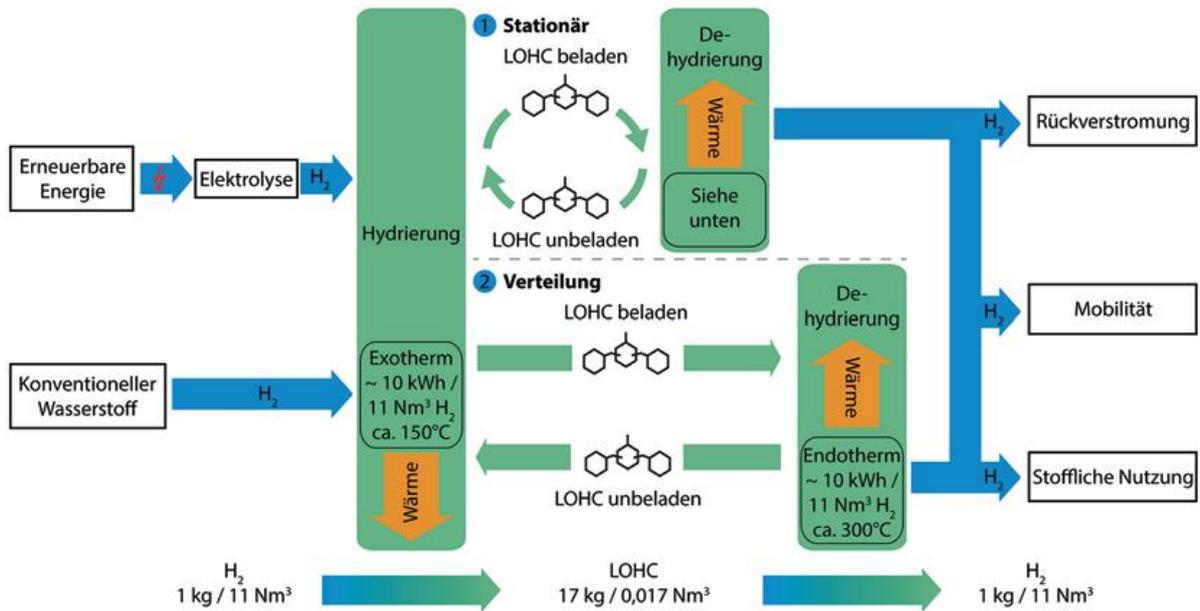


Abbildung 40: Das LOHC-System bei mobilen und stationären Anwendungen [9]

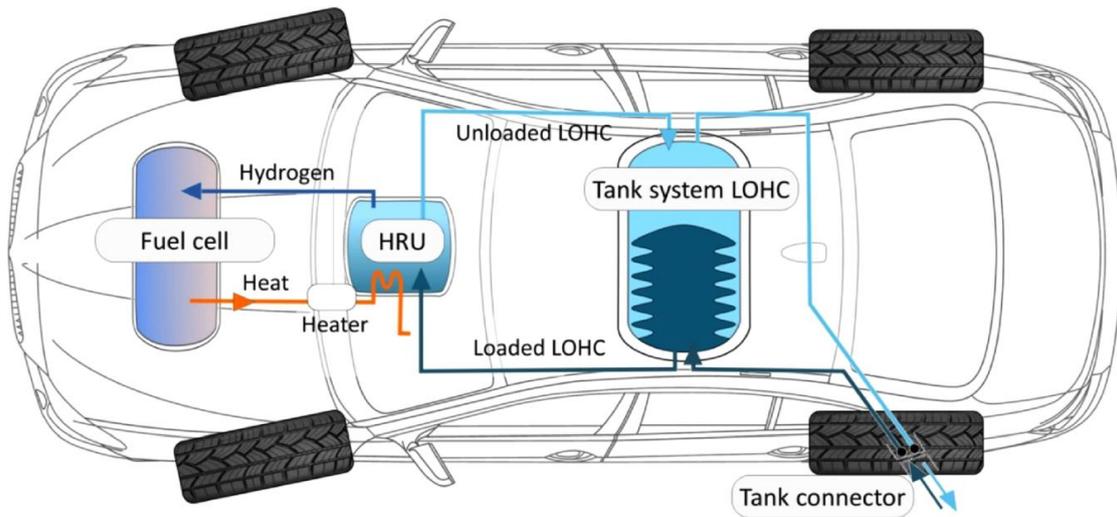


Abbildung 41: Konzept eines Brennstoffzellen-Autos mit LOHC-Technologie [14]

## 4.4.2 CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methan/Methanol

Eine weitere Möglichkeit Wasserstoff weiter zu verarbeiten ist die Einspeichertechnologie Methanisierung und chemische Synthese. Der elektrolytisch erzeugte Wasserstoff kann in einem zweiten Schritt unter Nutzung von CO<sub>2</sub> zu gasförmigen (Methan) oder flüssigen (Methanol) Kohlenwasserstoffen verarbeitet werden. Diese Weiterverarbeitung unter zusätzlichem Aufwand macht vor allem Sinn da Wasserstoff bis jetzt nur in geringem Umfang direkt in die vorhandene Energieinfrastruktur integriert werden konnte. Über die Technologien der Methanisierung und der Methanolsynthese kann Wasserstoff leichter gespeichert, transportiert und genutzt werden. Das Problem der fehlenden Wasserstoffinfrastruktur kann hier umgangen werden

### 4.4.2.1 Methan

Methan ist die einfachste Verbindung aus der Stoffgruppe der Alkane und hat die Summenformel CH<sub>4</sub>. Alkane werden auch Paraffine oder gesättigte Kohlenwasserstoffe genannt. Sie bestehen nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen und besitzen keine Mehrfachbindungen. Alkane sind unpolare Verbindungen und vermischen sich daher nicht oder nur minimal mit polaren Verbindungen wie beispielsweise Wasser. Erdgas besteht zum größten Teil aus Methan und wird in der Energieversorgung energetisch und in der chemischen Industrie stofflich verwendet, in der Methan als Grundlage für eine Vielzahl an chemischen Ausgangsstoffen (z.B. höherkettige Kohlenwasserstoffe) dient. Tabelle 9 gibt einen Überblick über wichtige Kenngrößen von Methan. Die Vorteile von Methan sind folgende [9, 59]:

- Hohe volumetrische Energiedichte (mehr als dreimal so hoch wie Wasserstoff)
- Gute Eigenschaften als Brenngas bzw. Energieträger
- Chemisch reaktionsträge, insbesondere gegenüber anderen Kohlenwasserstoffen
- In höherkettige Kohlenwasserstoffe wandelbar
- Weitreichende und vorhandene Infrastruktur für Energietransport sowie Energiespeicherung

Die Nachteile liegen in der vergleichsweise niedrigen gravimetrischen Energiedichte sowie ein weiterer Wirkungsgradverlust bei der Umwandlung von Wasserstoff zu Methan.

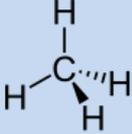
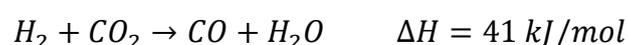
Methan	CH <sub>4</sub>	
Gasdichte (0°C und 1,013bar, gasförmig)	0,7175 kg/m <sup>3</sup>	
Molare Masse	16,043 g/mol	
Siedepunkt	111,63 K	
Spez. Wärmekapazität	2,156 kJ/(kgK)	
Spez. Heizwert	9,97 kWh/m <sup>3</sup> 13,9 kWh/kg	
Spez. Brennwert	11,0 kWh/m <sup>3</sup> 15,12 kWh/kg	
Gestehungskosten (fossil)	ca. 2 ct/kWh	
Gestehungskosten (erneuerbare Energie)	Ca. 4-50 ct/kWh	

Tabelle 9: Wichtige Kenngrößen von Methan im Überblick [9, 59]

Bereits 1902 wurde vom französischen Chemiker Paul Sabatier die Methanisierung entdeckt. Es handelt sich um eine chemische Reaktion, bei der Kohlenstoffmonoxid CO oder Kohlenstoffdioxid CO<sub>2</sub> in Methan katalytisch umgewandelt wird. Die Nutzung von CO<sub>2</sub> im Prozess ist insgesamt klimaneutral, insofern nicht kein fossiles CO<sub>2</sub> freigesetzt wird. CO<sub>2</sub>-Quellen als Edukt für die Methanisierung und der Methanolsynthese sind [9]:

- Atmosphärisches CO<sub>2</sub>: Abscheidung aus der Luft über Elektrodialyse oder Adsorption
- Biogenes CO<sub>2</sub>: Abscheidung aus Biogas
- Fossiles CO<sub>2</sub>: Abscheidung aus Rauchgasen von z.B. Kraftwerken, Zement- und Stahlproduktion
- CO<sub>2</sub>-Recycling: Verbrennung von klimaneutralem Gas (z.B. Biogas) in Gaskraftwerken und anschließende Abscheidung aus dem Rauchgas- und Wiederverwendung des CO<sub>2</sub> für die Energiespeicherung.

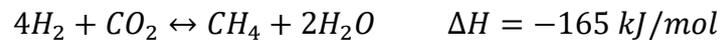
In der chemischen CO<sub>2</sub>-Methanisierung laufen zwei reversible Gleichgewichtsreaktionen ab. Die Wassergas-Shift-Reaktion ist zum Auftrennen des sehr schwach reaktiven CO<sub>2</sub> zuständig und läuft vor der Methanisierungsreaktion selbst ab [60]:



Die zweite chemische Reaktion ist die Hauptreaktion, in der CO hydriert wird. Die CO-Methanisierung sieht wie folgt aus [60]:



Als Gesamtreaktion ergibt sich also für die CO<sub>2</sub>-Methanisierung [60]:



Die CO<sub>2</sub>-Methanisierung ist in umgekehrter Richtung als Dampfreformierung von Erdgas bekannt. Die Gesamtreaktion ist stark exotherm, darum ist es wichtig die freiwerdende Wärme zuverlässig abzuführen, um die Methanisierungsreaktion in einem günstigen Temperaturbereich (Auswirkung von hohen Reaktionstemperaturen zwar positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch negativ auf das thermodynamische Gleichgewicht) zu halten und das Reaktionsgleichgewicht in Richtung Methan zu verschieben. Dies führt jedoch leider auch dazu, dass die im erzeugten Methan enthaltene Energie (Brennwert) um ca. 14 % geringer ist, als die des eingesetzten Wasserstoffes. Von daher liegt der maximale Wirkungsgrad der Methanisierung bei ca. 86%. In der Praxis kann er noch etwas niedriger liegen, bei ca. 80% [61]. Dementsprechend muss auf Wärmeauskopplung und folglich auf Wärmenutzung großes Augenmerk gelegt werden. Eine Erhöhung des Betriebsdruckes wirkt sich ebenfalls positiv aus, da die Sabatier-Reaktion volumenmindernd abläuft. Folglich verschiebt sich das Gleichgewicht bei einer Druckerhöhung auf die volumenverkleinernde Seite. Da Nickelkatalysatoren bei erhöhten Drücken und Temperaturen ebenfalls die Wassergas-Shift-Reaktion katalysieren, kann die Einstellung eines ausreichenden H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses durch die Wassergas-Shift-Reaktion (u. a. in Abhängigkeit der Katalysatorzusammensetzung, dem Reaktordesign und den Prozessparametern), anstatt in einem gesonderten Shift-Reaktor vor der Methanisierung im Methanisierungsreaktor parallel zur Methansynthese erfolgen. [62]

Nach heutigem Wissenstand werden drei verschiedene Reaktortypen zur Methanisierung von CO<sub>2</sub> eingesetzt, welche sich vor allem durch die Möglichkeiten des Wärmemanagements unterscheiden [9, 60, 62]:

- Am weitesten verbreitet ist die klassische Festbettmethanisierung, bei der der Katalysator als Stückgut in einer Festbettschüttung vorliegt. Festbettverfahren werden meist als mehrstufige, adiabate Reaktoren realisiert, da die axiale und radiale Wärmeabfuhr bei Festbettreaktoren begrenzt ist. Die Verschaltung der Reaktoren kann vielfältig gestaltet werden, selbiges gilt für Wärmeauskopplungen, Gasentnahme und –Einspeisung.

- Die zweite etablierte Technologie ist die Methanisierung in einem Wirbelschichtreaktor, in welchem das Katalysatormaterial fluidisiert wird. Charakteristisch für Wirbelschichtanlagen sind neben der intensiven Durchmischung und der homogenen Reaktionsbedingungen die hohen Wärmeübergangszahlen, welche durch geeignete Wärmeabfuhrreinrichtungen einen beinahe isothermen Betrieb ermöglichen. Nachteilig wirken sich die mechanischen Belastungen des Katalysators in Form von Verschleiß und Abrasion aus.
- Als drittes Verfahren ist die Dreiphasen-Methanisierung bekannt, bei welchem der Katalysator in einer flüssigen Phase suspendiert und durch den Gasstrom fluidisiert wird. Der große Vorteil der zusätzlichen Komponente liegt darin, dass die Flüssigphase abgezogen, gekühlt und anschließend wieder rückgeführt werden kann. Die Dreiphasen-Methanisierung befindet sich jedoch noch in der Entwicklungsphase und wird großtechnisch nicht eingesetzt.

Bei der chemischen Methanisierung wird viel Energie in Form von Wärme freigesetzt. Diese Wärme ist bei allen Reaktorkonzepten mit einem hohen Maß an Zuverlässigkeit abzuführen, da ansonsten die Gefahr der Hotspot-Bildung (lokale punktuelle Überhitzung des Katalysators) im Reaktor besteht.

Im Speichersystem Power-to-Gas-Methan (siehe Abbildung 42) kommt neben der Methanisierung die Elektrolyse sowie die Speicherung des  $\text{CH}_4$ , bzw. des synthetischen Erdgases (SNG: Synthetic Natural Gas) hinzu. Das SNG lässt sich dank seiner höheren volumetrischen Energiedichte leichter verdichten, lagern, transportieren und als reiner Wasserstoff nutzen, welches die größten Vorteile dieses Konzeptes ausmachen. Der Nachteil liegt in einem weiteren Wandlungsschritt mit entsprechenden Abwärmern und dem  $\text{CO}_2$ -Bedarf. Dadurch sinkt der Wirkungsgrad des Gesamtprozesses (55-70 %), was durch ein intelligentes Wärmekonzept in Verbindung mit der Elektrolysewärme verbessert wird, wenn die Exothermie der Synthese zur Verdampfung des zu elektrolysierenden Wassers genutzt wird. Als Speicherarten für Methan gibt es Kavernenspeicher, Porenspeicher, Gas-Öl-Lagerstätten sowie Oberirdische Speicher. Das Methan kann dann z.B. in Gasturbinen, BHKW, GuD-Kraftwerken zur Stromerzeugung genutzt oder in Technologien wie Gasthermen, Gasheizungen oder Gasfahrzeugen genutzt werden.

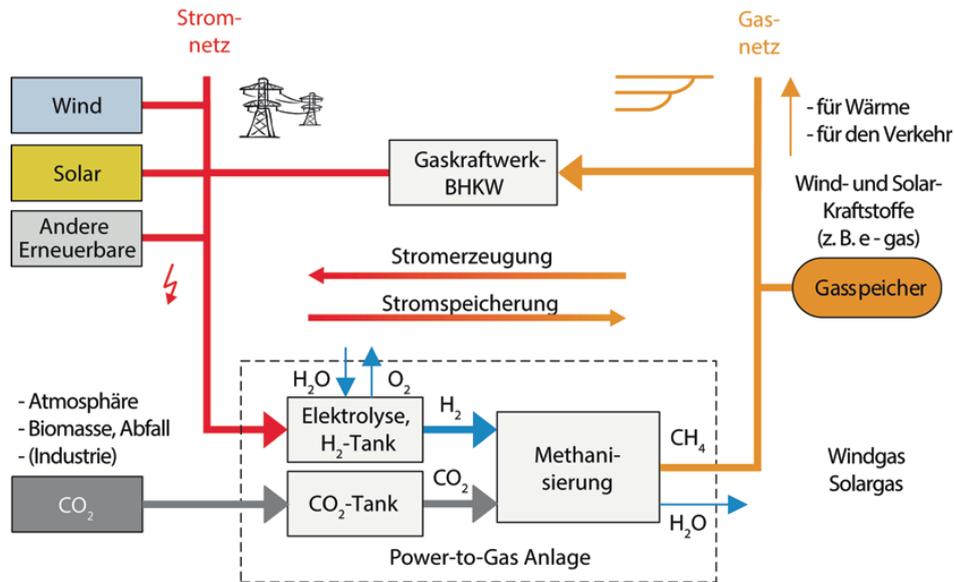


Abbildung 42: Grundkonzept von Power-to-Gas-Methan, nach [9]

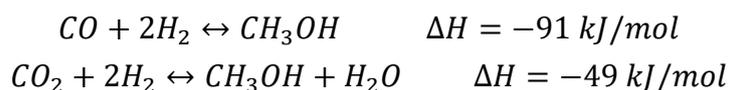
#### 4.4.2.2 Methanol

Methanol, auch Methylalkohol, ist eine organische chemische Verbindung mit der Summenformel  $\text{CH}_4\text{O}$  und der einfachste Vertreter aus der Stoffgruppe der Alkohole. Anders als Wasserstoff oder Methan ist Methanol unter Umgebungsbedingungen flüssig, was die Speicherung über lange Zeit deutlich unkomplizierter und günstiger macht. Unter Normalbedingungen ist Methanol eine klare, farblose, entzündliche und leicht flüchtige Flüssigkeit mit alkoholischem Geruch. Methanol gilt als mögliche Energiespeicheralternative zu Ölen, da es zum Beispiel mit Benzin vermischt oder rein in Ottomotoren verwendet werden kann. Methanol kann direkt verbrannt werden oder alternativ in Wasserstoff mittels Dampfpreformierung (bei Temperaturen um  $300\text{ °C}$ ) umgewandelt werden. Falls sich zukünftig Brennstoffzellen (z.B. direkte Methanolbrennstoffzelle (DMFC)) etablieren sollten, können diese auch sehr gut mit Methanol für Strom, Wärme und Mobilität betrieben werden. Die stoffliche Verwertung als Chemierohstoff erfordert ein besonders reines Produkt. Methanol ist ein wichtiger Ausgangsstoff für Synthesen in der chemischen Industrie. Mengenmäßig von großer Bedeutung sind die primären Derivate Formaldehyd, Essigsäure, MTBE, Methylmethacrylat, Methylchlorid und Methylamine. Des Weiteren dient Methanol als Rohstoff zur Produktion von Farben, Silikonen und Kunststoffen. Tabelle 10 gibt einen Überblick über wichtige Kenngrößen von Methanol. [9, 59]

Methanol	CH <sub>4</sub> O ( bzw. CH <sub>3</sub> OH )	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
Dichte (0°C und 1,013bar, flüssig)	790 kg/m <sup>3</sup>	
Molare Masse	32,04 g/mol	
Siedepunkt	338,15K	
Spez. Wärmekapazität	2,470 kJ/(kgK)	
Spez. Heizwert	4345 kWh/m <sup>3</sup> 5,5 kWh/kg	
Spez. Brennwert	4977 kWh/m <sup>3</sup> 6,3 kWh/kg	
Gestehungskosten (fossil)	ca. 2,5 ct/kWh	
Gestehungskosten (erneuerbare Energie)	Ca. 10-50 ct/kWh	

Tabelle 10: Wichtige Kenngrößen von Methanol im Überblick [9, 59]

Im Zeitraum von 1920–1923 entwickelte der deutsche Chemiker und Professor Matthias Pier die erste Methanol-Hochdrucksynthese im industriellen Maßstab zur Herstellung von Methanol als Grundstoff der chemischen Industrie. Als Ausgangsstoff diente Braunkohle, welche über ein Wirbelschichtverfahren vergast und zu Synthesegas konditioniert wurde. Zuvor wurde Methanol rein aus der Biomasse Holz über einfache Destillation gewonnen. [9] Um Methanol aus Wasserstoff herzustellen benötigt es Kohlenstoffmonoxid CO oder Kohlenstoffdioxid CO<sub>2</sub>: [59]



Beide Reaktionen sind stark exotherm, weshalb eine Kühleinheit im Reaktor notwendig ist, welche durch siedewassergekühlte Reaktoren oder im Synthesegas-Rücklauf realisiert wird. Eine weitere Kühlmöglichkeit ist die Injektion von kaltem Synthesegas.

Die Methanolsynthese ist eine Gleichgewichtsreaktion, die mittels Druck- und Temperaturerhöhung hin zu Methanol beeinflusst werden kann. Da das thermodynamische Gleichgewicht keine hohe Konversion des Synthesegases erlaubt, wird dieses recycelt und der Synthese erneut zugeführt. Dazu sind Wärmetauscher und Kompressoren notwendig. Ein Zyklus besteht aus der Synthese, anschließender Abtrennung von Methanol und Wasser und Wiederaufbereitung des noch übrigen Synthesegases. Die Methanolsynthese erfolgt unter Anwesenheit eines Katalysators auf der Basis von Zink (Zn), Chrom (Cr) oder Kupfer (Cu) bei Drücken zwischen 50 und 100 bar und Temperaturen im Bereich von 220–280 °C (Niederdruckverfahren)

und besitzt nach heutigem Stand der Technik eine Selektivität von 99,9 % und einen Wirkungsgrad von über 70 %.

In der industriellen Praxis werden mehrere verschiedenen Reaktortypen für die Niederdruck-Methanolsynthese verwendet, aber im Allgemeinen werden Festbettreaktoren eingesetzt. Eine praktische Ausführung eines Methanol-Reaktors ist der Isothermreaktor von Linde. Der Festbettreaktor hat einen integrierten Wärmeaustausch. Zur Kühlung wird die sensible Wärme sowohl der Gase und Flüssigkeiten als auch der latenten Verdampfungswärme des Kühlwassers verwendet. Die Wärme, die in der Reaktion des Synthesegases zu Methanol an den Katalysatorpellets entsteht, wird über die Kühlrohrbündel abgeführt. Der Linde-Reaktor hat eine spezielle Konstruktion dieser Rohrbündel, die spiralförmig angeordnet sind um Wärmespannungsprobleme in den Rohren und dem Reaktor zu vermeiden. [9, 59, 63]

Abbildung 43 zeigt wie die Methanolsynthese als Speicher für Wasserstoff in einem Power-to-Liquid-Speichersystem eingebaut werden kann. Methanol wird heute weitestgehend noch über fossile Rohstoffe wie Methan oder Kohle gewonnen. Um die Dekarbonisierung des Energiesektors weiterzuführen, sind gerade im Verkehrssektor erneuerbare Alternativen notwendig. Methanol könnte dabei eine wichtige Rolle spielen und über ein Power-to-Liquid-Methanol-Speichersystem nachhaltig aus erneuerbaren Energien gewonnen werden und fossile Energieträger ersetzen. Die Vorteile eines flüssigen Energieträgers, gegenüber den gasförmigen Energieträgern, Methan und Wasserstoff sind die volumetrische Energiedichte und die leichtere Handhabung in der Energielogistik (z.B. Be- und Entladen von Tanks, Einspeicherung usw.). Im Vergleich zu Power-to-Gas-Methan kann zwar keine geschlossene vorhandene Infrastruktur von Speicher über Verteilung bis hin zu Verbrauchern genutzt werden, jedoch ist Methanol in der Herstellung effizienter (da weniger Abwärme entsteht) und in gewissen Teilen auch kompatibel mit der Mineralölinfrastruktur. Ein Nachteil von Methanol ist seine hohe Toxizität und seine korrosiven Eigenschaften, durch die in der bestehenden Verteilungsinfrastruktur (Pipelines, Tankstellen, Kraftstoffspeicherung...) Anpassungsmaßnahmen notwendig werden. [9, 63]

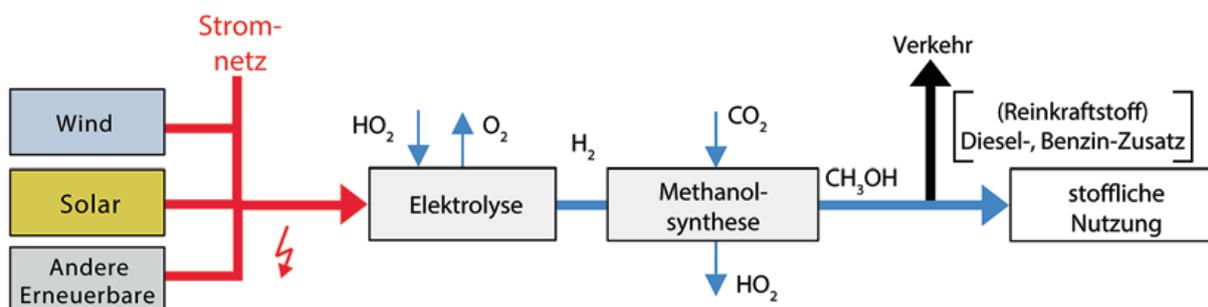


Abbildung 43: Grundkonzept von Power-to-Liquid-Methanol, nach [9]

Die Schwäche und der große Nachteil von Power-to-Gas und Power-to-Liquid liegen derzeit maßgeblich in ihrer fehlenden Wirtschaftlichkeit. Fossile und nukleare Energiegewinnung sollte aus Gründen der Nachhaltigkeit und technologischer Sinnhaftigkeit ausgeschlossen werden. Da auf der erneuerbaren Seite die Nutzung von Wasserkraft, Geothermie und Biomasse potenzialmäßig begrenzt ist, bleiben für die Umsetzung der Energiewende in erster Linie Windkraft und Photovoltaik. Da bei der Elektrolyse schon ein Wirkungsgrad von höchstens 80 % erreicht wird, macht es zurzeit noch wenig Sinn, diesen durch Methanisierung oder Methanolsynthese noch weiter herab zu setzen.

#### 4.4.3 Ammoniak

Chemische Verbindungen aus Wasserstoff und Stickstoff könnten sowohl als Wasserstoffträger, als auch als Verbindung aus Wasserstoff und Kohlenstoff verwendet werden. Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) ist die entsprechende Verbindung zu Methan ( $\text{CH}_4$ ). Das Ersetzen des Kohlenstoffs durch Stickstoff hat einige Vorteile. Ammoniak kann den Schlüssel zur Lösung der mit Wasserstoff verbundenen Speicher- und Dichteprobleme enthalten. Ammoniak ist tatsächlich dichter als flüssiger Wasserstoff. Ammoniak kann bequem in flüssiger Form gelagert werden, hat eine hohe Energiedichte und die Sicherheitsprobleme hinsichtlich Lagerung und Handhabung sind gut bekannt. Wann immer Wasserstoff oder Energie aus einem kohlenstoffbasierten Material freigesetzt wird, wird üblicherweise zusätzlich Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid freigesetzt. Diese Kohlendioxidfreisetzung spielt immer wieder eine Rolle in der Klimawandeldiskussion. Wenn Stickstoffverbindungen verwendet werden, ist das typische Nebenprodukt Stickstoff, der absolut harmlos für die Umwelt ist. In den letzten Jahren hat das Interesse an der Verwendung von Ammoniak als Teil der Wasserstofflösung zugenommen. [20]

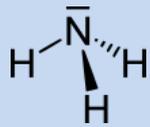
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	
Gasdichte (0°C und 1,013bar)	0,7714 kg/m <sup>3</sup>	
Dichte (flüssig, bei -33°C)	681,9 kg/m <sup>3</sup>	
Molare Masse	17,03 g/mol	
Siedepunkt	239,75K	
Spez. Heizwert	4,0 kWh/m <sup>3</sup> 5,2 kWh/kg	
Spez. Brennwert	4,9 kWh/m <sup>3</sup> 6,3 kWh/kg	
Gestehungskosten	ca. 10-50 ct/kWh	

Tabelle 11: Wichtige Kenngrößen von Ammoniak im Überblick [20]

Ammoniak ist zur Zeit der größte Wasserstoffverbraucher weltweit. Ammoniak ist ein wichtiger Grundstoff in der chemischen Industrie, nicht zuletzt zur Herstellung von Düngemitteln oder als Vorläufer für stickstoffhaltige Verbindungen. Stickstoff wird aber auch als Treibstoff genutzt, z.B. für den Antrieb von Verbrennungsmotoren in Bussen in Belgien. Flüssiges Ammoniak wurde in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts als Treibstoff für das Raketenflugzeug X15 verwendet. Heute wird Ammoniak auch genutzt um Hydrazin (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) herzustellen, welches als Raketen-Antriebsstoff genutzt werden kann. Ammoniak wurde auch als Brennstoff für Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) oder nach Zersetzung für Brennstoffzellen mit alkalischer Brennstoffzelle (AFC) oder Protonenaustauschmembran (PEM) vorgeschlagen. Die Nachfrage ist in den letzten Jahrzehnten drastisch gestiegen. [1, 20]

Ammoniak wird nach dem Haber-Bosch-Verfahren produziert: Wasserstoff reagiert bei Drücken von 150-250 bar und Temperaturen zwischen 300 und 550°C katalytisch zu Ammoniak [20]:



Die Synthese von Ammoniak verläuft unter Verwendung einer Form von Eisenoxid als Katalysator. Wasserstoff und Stickstoff werden entweder getrennt voneinander gewonnen und gemischt, oder es wird durch eine Kombination von partieller Oxidation und Dampfreformierung ein mit Stickstoff angereichertes Synthesegas hergestellt. Typische Anlagenkapazität ist 1000–2000 t/Tag; hierfür werden stündlich 80 000–160 000 Nm<sup>3</sup> Wasserstoff benötigt. 2013 wurden mit dem Haber-Bosch-Verfahren mehr als 200 Millionen Tonnen hergestellt. Die chemische Wiederabspaltung von

Wasserstoff gerät energieaufwändig und unwirtschaftlich. Um Wasserstoff aus Ammoniak freizusetzen, muss zuerst das Ammoniak verdampft werden. Die Verdampfungswärme ist mit 1.262 kJ/kg jedoch relativ hoch und somit muss ein hoher Energieaufwand betrieben werden um Wasserstoff wieder freizusetzen. Daher macht es mehr Sinn Ammoniak stofflich anzuwenden und als Ammoniak zu speichern und transportieren. [8, 20]

Ammoniak kann bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen flüssig gespeichert werden [20]:

- Bei -33 °C und Umgebungsdruck
- Zwischen -5 und 5 °C und mittlerem Druck
- Bei Umgebungstemperatur und Dampfdruck (8,573 bar)

Ammoniak mit unterschiedlichen Reinheiten ist in Stahlflaschen erhältlich. Auch der Ammoniaktransport mit Pipelines ist seit vielen Jahren etabliert. Stahl und Edelstahl sind beständig gegen Ammoniak und werden für Flaschen, Ventile, Rohrleitungen und Rohrleitungen verwendet. [20]

Da Ammoniak ein giftiges und ätzendes Gas ist, besteht das Hauptproblem der Sicherheit im Transportsektor darin, dass keine Vergiftungsgefahr aufgrund eines Ammoniakaustritts erfolgt. Dieses Risiko ist nicht nur auf einen möglichen Unfall beschränkt, sondern auch auf eine unsachgemäße Handhabung an der Tankstelle oder bei Undichtigkeiten. Um die Hauptsorge gegen Ammoniak als Brennstoff zu überwinden, ist eine mögliche Lösung die Feststofflagerung in Salzen wie MgCl, CaCl und ähnlichen. [20]

Abbildung 44 zeigt die einzelnen Schritte der Umwandlung von Energie in Ammoniak. Für die Umwandlung von 1 Mol Wasserstoff nach dem Haber-Bosch-Verfahren beträgt der Energiebedarf 20 kJ/Mol Wasserstoff. Für die Ammoniakproduktion beträgt der Energiebedarf 32 kJ/Mol Wasserstoff. Dies ergibt nur 13 % des Energiegehaltes von Wasserstoff. Zusammenfassend bedeutet dies, dass nur 13 % des Energiegehaltes des Wasserstoffs für die Umwandlung in Wasserstoff aufgewendet werden müssen. Diese Zahl muss mit dem Wert für andere Wasserstoffspeichertechnologien verglichen werden. Zum Beispiel benötigt man 28 bis 46 % des Energiegehaltes von Wasserstoff zur Verflüssigung von Wasserstoff. [20]

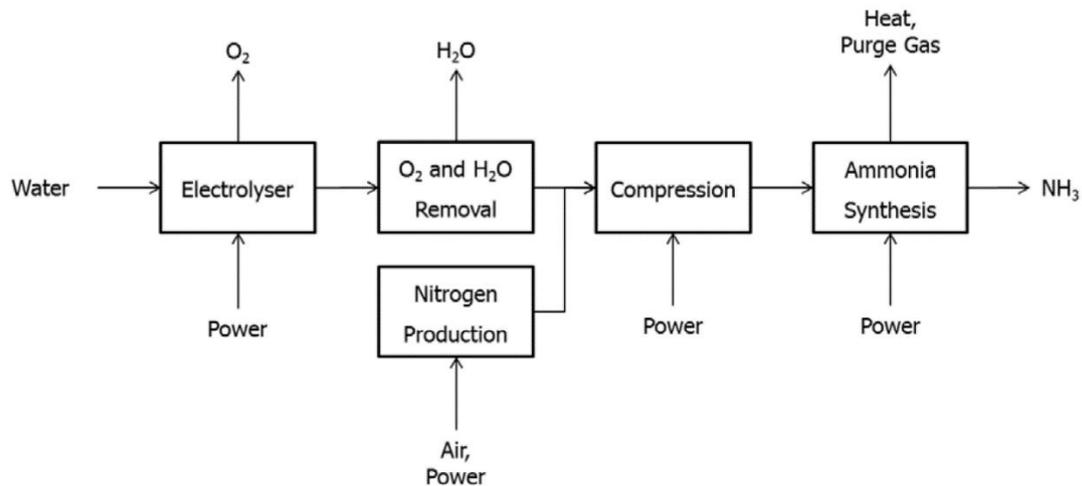


Abbildung 44: Block-Diagramm für Power-to-Ammonia-Verfahren, [64]

Die Vorteile des Power-to-Ammonia-Verfahren sind: [20, 64]

- Stickstoff kann aus der Luft einfach und kostengünstig abgetrennt werden. Bei der Methansynthese würde hingegen eine Kohlendioxidquelle benötigt werden.
- Kohlenstofffreie Reaktion, keine Bildung von Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid.
- Leicht transportfähig per Schiff und Pipeline; Infrastruktur ist vorhanden.
- Geringe Explosionsgefahr, Entflammbarkeit geringer als bei Heizöl.

Die Nachteile der Power-to-Ammonia-Technologie sind [20, 64]:

- Giftiges und ätzendes Gas.
- Geringere Energiedichte als Methan und Methanol.
- Weiterer Energiebedarf für Stickstoff-Trennung aus der Luft und für Haber-Bosch-Ammoniaksynthese.
- Bei Normaldruck gasförmig.

## 5 Schlussfolgerung

Die Wasserstoffwirtschaft kann nicht auf einem einzigen Weg erreicht werden, da viele Variablen berücksichtigt werden um das Ziel zu erreichen, eine saubere und erneuerbare Wirtschaft zu erreichen, die vollständig von Wasserstoff abhängig ist. Bei der ökologischen Bewertung ist deshalb die gesamte Energiekette von der Wasserstofferzeugung und -speicherung bis zur energetischen oder stofflichen Nutzung zu betrachten. Eine Herausforderung wird sein, Wasserstoff energieeffizienter herzustellen, d.h. eine Verbesserung des Elektrolyse-Wirkungsgrades und ein Ausbau von regenerativen Energien zu erreichen.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden dargestellt, Wasserstoff zu speichern. Die für die Wasserstoffspeicherung derzeit verfügbaren Methoden sind:

- Druckspeicherung
- Flüssigwasserstoffspeicherung
- Chemische und physikalische Bindung an einen anderen Stoff

Für stationäre Speichertechnologien, ist Gewicht und Volumen des Wasserstoffspeichers nicht der Hauptfaktor, sondern eine große Masse an Wasserstoff kostengünstig zu speichern. Es bestehen keine nennenswerten Probleme Wasserstoff großtechnisch in Salzkavernen oder großen Druckbehältern zu speichern. Diese Art der Speicherung ist also vom technischen Schwerpunkt gelöst.

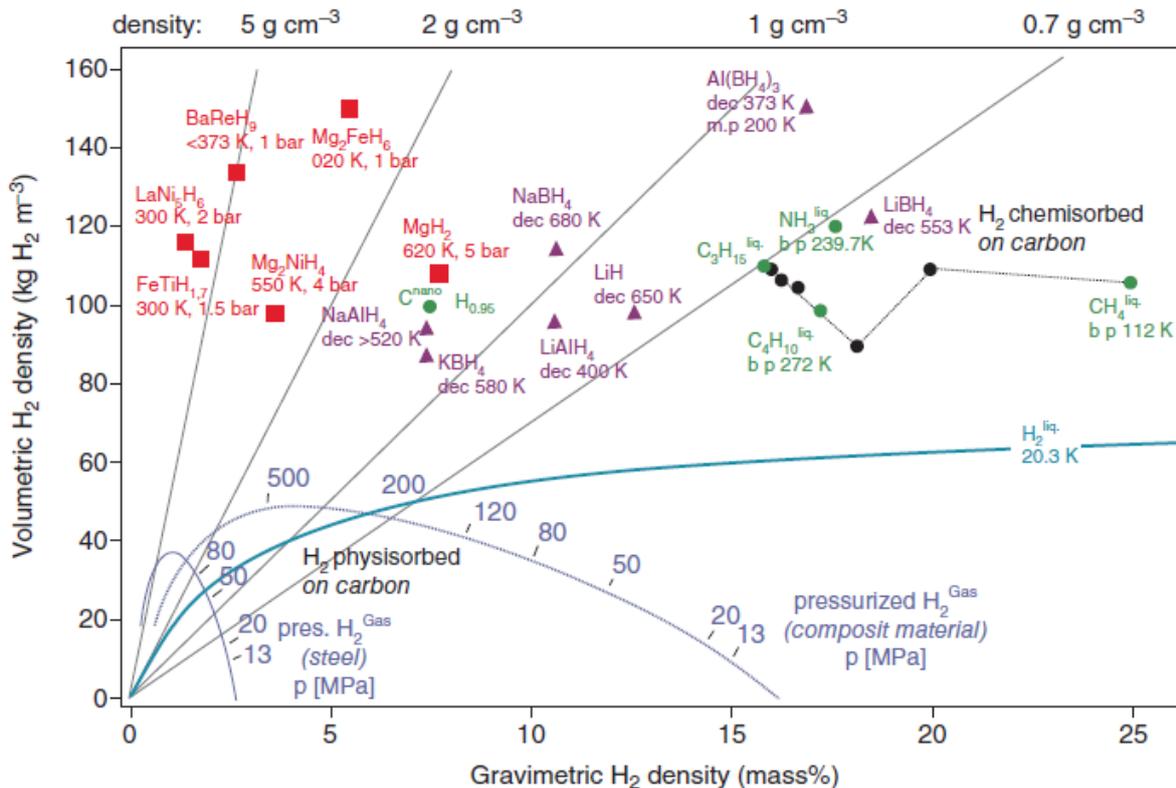


Abbildung 45: Vergleich der volumetrischen und gravimetrischen Speicherdichte verschiedener Speichertechnologien [48]

Abbildung 45 zeigt einen Vergleich der volumetrischen und gravimetrischen Speicherdichten der verschiedenen Wasserstoffspeichermethoden:

- Rot: Reversible Hydride
- Lila: Irreversible Hydride
- Grün: Kohlenwasserstoff

Bei mobilen Anwendungen wie Brennstoffzellen-Autos ist es wichtig, dass Wasserstoff sicher, kostengünstig und vor Allem kompakt gespeichert wird. Deshalb ist es notwendig, dass die Speichertechnologie eine hohe gravimetrische und volumetrische Speicherdichte haben sowie eine günstige Thermodynamik besitzen, so dass die Be- und Entladung ohne große Wärmebedarf von statten läuft.

Die Speicherung von komprimiertem Wasserstoff ist für Kraftstoffzwecke vorteilhaft, erfordert jedoch einen Hochdrucktank, der ihre Verwendung begrenzt, während flüssiger Wasserstoff eine hohe volumetrische Energiedichte bietet, aber als energieaufwendige Methode versagt, da die Verflüssigung von Wasserstoff schon sehr energieintensiv ist und es zu Boil-Off-Verlusten bei längerer mobiler Speicherung

kommt. Hochdrucktanks scheinen sich in der mobilen Anwendung jedoch etabliert zu haben. Mit Polymerlinern und Kohlenfaserummantelung ist es möglich Wasserstoff bei 700 bar bei passablen Energiedichten und relativ niedrigen Kosten zu speichern. Bei Tanksystemen mit kryo-komprimiertem Wasserstoff konnte das Problem von Boil-Off-Verlusten begrenzt werden, jedoch besteht hier auch der Nachteil der Anfangsverflüssigung von Wasserstoff. Des Weiteren ist das Handling bei der Betankung von flüssigem Wasserstoff durchaus kompliziert.

Wasserstoff wurde auch an porösen Systemen wie Aktivkohle, Zeolithen oder MOFs adsorbiert, die teilweise hohe gravimetrische Kapazität, schnelle Wasserstoffadsorption und Desorptionszyklen besitzen. Probleme das Verfahren der Adsorption bei niedriger Temperatur oder hohem Druck und schwache Wechselwirkung mit den Wasserstoff-Molekülen limitieren jedoch ihre Verwendung.

Metallhydride besitzen zwar hohe volumetrische Energiedichten, jedoch ist die gravimetrische Energiedichte durch ihr hohes Gewicht eher gering. Vielversprechende Leichtmetalle wie Magnesium oder Lithium besitzen zu hohe Desorptionstemperaturen um als mobile Wasserstoffspeicher in Frage zu kommen. Komplexe Hydride besitzen zwar teilweise sehr hohe gravimetrische Energiedichten, hier bestehen aber noch viele Probleme in der Reaktionskinetik, sowie der Reversibilität von Be- und Entladung.

Flüssige organische Wasserstoffträger (LOHC) besitzen ordentliche Speicherdichten, sind gegenüber fossilen Brennstoffen noch relativ kostenintensiv. Die Entwicklung der LOHC-Technologie befindet sich noch in einer relativ frühen Phase gegenüber anderen Technologien, zeigt aber schon vielversprechende Resultate in verschiedenen Anwendungen. Eine Power-to-X-Technologie mit Methanisierung oder Methanolsynthese wird erst auch dann Sinn machen, wenn Wirkungsgrade herabgesetzt werden können.

In den letzten Jahren wurde die Technologie zur Speicherung von Wasserstoff kontinuierlich weiterentwickelt, jedoch zeigt sich immer noch ein großes Entwicklungspotenzial.

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Brennstoffeigenschaften verschiedener Energieträger [1, 4, 7].....	4
Tabelle 2: Energiedichte von Brennstoffen (Heizwert) [11] .....	7
Tabelle 3: DOE Ziele für mobile Anwendungen von Wasserstoffspeicher [12] .....	12
Tabelle 4: Vergleich und schematische Darstellung der 4 Typen von Hochdruckbehältern [14, 19] ...	16
Tabelle 5: Vergleich der Untertage-Gasspeicheroptionen für Wasserstoff [1, 9] .....	33
Tabelle 6: Bekannte komplexe Hydride für Wasserstoffspeicherung und theoretische maximale Speicherkapazitäten [15, 18] .....	53
Tabelle 7: Berichtete Speicherkapazitäten in Mikrogaskugeln und anderen Mikrogaskapseln [56]..	56
Tabelle 8: Eigenschaften der derzeit bekanntesten flüssigen Wasserstoffträgermaterialien [9, 14] ....	64
Tabelle 9: Wichtige Kenngrößen von Methan im Überblick [9, 61].....	68
Tabelle 10: Wichtige Kenngrößen von Methanol im Überblick [9, 61].....	72
Tabelle 11: Wichtige Kenngrößen von Ammoniak im Überblick [21].....	75

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung der $CO_2$ -Emissionen durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen,1870-2014 [3] .....	3
Abbildung 2: Überblick über die Nutzungsmöglichkeiten von Wasserstoff [9].....	6
Abbildung 3: Abweichung vom idealen Gasgesetz bei hohen Drücken [8] .....	7
Abbildung 4: Vergleich von gravimetrischer Energiedichte und volumetrischer Energiedichte für mehrere Brennstoffe auf der Basis von niedrigeren Heizwerten [12] .....	8
Abbildung 5: Prinzipieller Aufbau für die Wasser-Elektrolyse © <a href="https://www.energielexikon.info/elektrolyse.html">https://www.energielexikon.info/elektrolyse.html</a> .....	9
Abbildung 6: Anteile an Wasserstoffproduktion [6] .....	9
Abbildung 7: Vergleich der volumetrischen Energiedichte von physikalischen Wasserstoffspeichern [2] .....	13
Abbildung 8: Dichte von Wasserstoff in Funktion von Temperatur und Druck und Vergleich [16] .....	14
Abbildung 9: Schematische Darstellung eines Typ-I oder Typ-IV Behälters [14] .....	17
Abbildung 10: Beispiele für großtechnische Wasserstoffspeicherbehälter: Kugelgasbehälter in Aachen (links), Röhrenspeicher in Urdorf, Schweiz (rechts), [9] .....	18
Abbildung 11: Links: Ortho- und para-Wasserstoff [18] Rechts: Temperaturabhängigkeit der Anteile von Ortho- und Para-Spezies in molekularem Wasserstoff im thermischen Gleichgewicht.....	20
Abbildung 12: Joule-Thomson-Prozess mit Flüssig-Stickstoff-Vorkühlung [14] .....	21
Abbildung 13: Kryotank für mobile Anwendung [18].....	23
Abbildung 14: Sphärischer Behältertank von NASA in Florida, USA und horizontaler Zylindertank beim Linde-Wasserstoffzentrum in Unterschleißheim, Deutschland [14] .....	24

---

Abbildung 15: Arbeitsbereich des kryo-komprimierten Wasserstoffspeichers in einem Dichte-Temperatur-Diagramm von Wasserstoff. [26].....	25
Abbildung 16: Layout eines kryo-komprimierten Speichersystem-Prototypen von BMW [14, 26] .....	26
Abbildung 17: Zwei Verfahren zum Aussolen einer Salzkaverne (Quelle KBB Ut) .....	27
Abbildung 18: Volumetrische Energiedichte und Speicherwirkungsgrad verschiedener Speicheroptionen im Netzmaßstab im Vergleich, [1].....	29
Abbildung 19: Energetische Nutzung von Wasserstoff in einer reinen Wasserstoffinfrastruktur [9] ....	29
Abbildung 20: Optionen für Gasspeicher im geologischen Untergrund (Quelle: KBB UT).....	30
Abbildung 21: Gasspeicherung in einer Aquifer-Formation (Quelle: KBB UT) .....	32
Abbildung 22: Links: Aktivkohle in Pulver- und Blockform Rechts: Aktivkohle-Pellets .....	36
Abbildung 23: Links: Repräsentatives Tieftemperatur-Kohlenstoff-Wasserstoffspeichersystem Rechts: Schema für das adsorptionsbasierte Gefäß mit Aktivkohle-Pellets und Wärmetauschervorrichtung [31] .....	37
Abbildung 24: Links: Strukturmodell von C60, nach [29] Rechts: Hauptisomere der Fullerene, nach [32] .....	37
Abbildung 25: Einkapselung von Wasserstoff in C60 und Schließung der Öffnung des Fullerenkäfigs [33] .....	38
Abbildung 26: Schematische Darstellung der Wasserstoffspeicherung auf C60 Fulleren mit Ti als Katalysator [36] .....	40
Abbildung 27: Schematische Darstellung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNT) und mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNT), [37].....	41
Abbildung 28: Links: Gewichtsanteil von H <sub>2</sub> , adsorbiert an Aktivkohle und auf MWNT-Proben, [40] Rechts: Schematische Darstellung der Physisorption von Wasserstoff auf CNTs, [36].....	43
Abbildung 29: Verschiedene Gerüststrukturen von Zeolithen: (A) Zeolith A und (B) Zeolith X und Y. Die Ecken auf jedem Gerüst repräsentieren Si- oder Al-Atome die mit Sauerstoffbrücken miteinander verbunden [42] .....	44
Abbildung 30: Die dreidimensionale Struktur von MOF-5. Die zwei Hohlräume sind hervorgehoben durch gelb bzw. orange. Farbcode: schwarz, C; rot, O; und blaue Tetraeder, Zn. [45] .....	46
Abbildung 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von MOF-5-Kristallen, erhalten aus einer optimierten großtechnischen Präparation [46] .....	47
Abbildung 32: Schematische Darstellung des Absorptions- und Desorptionsprozesses [51] .....	51
Abbildung 33: Links: Idealisierte Konzentration-Druck-Isothermen Rechts: van't-Hoff-Diagramm [14] .....	51
Abbildung 34: Sprühpyrolysis-Prozess zur Herstellung von Mikrogaskugeln [56].....	57
Abbildung 35: Fallturm mit verschiedenen Temperaturzonen [56] .....	57
Abbildung 36: Lebenszyklus von Mikrogaskugeln: Beladung, Speicherung, Entladung an Bord eines Fahrzeuges, Recycling [56].....	59
Abbildung 37: Power-to-X Schlüsselverfahren [1] .....	61

---

Abbildung 38: Das LOHC-System Dibenzyltoluol/Perhydrodibenzyltoluol - typische Bedingungen des Belade- und Entladeprozesses sowie die dabei freigesetzten bzw. benötigten Wärmemengen [9] ...	62
Abbildung 39: Strukturformel der wasserstoffarmen Spezies der derzeit bekanntesten drei flüssigen Wasserstoffträgermaterialien (LOHC), [9].....	63
Abbildung 40: Das LOHC-System bei mobilen und stationären Anwendungen [9].....	66
Abbildung 41: Konzept eines Brennstoffzellen-Autos mit LOHC-Technologie [14].....	66
Abbildung 42: Grundkonzept von Power-to-Gas-Methan, nach [9].....	71
Abbildung 43: Grundkonzept von Power-to-Liquid-Methanol, nach [9].....	74
Abbildung 44: Block-Diagramm für Power-to-Ammonia-Verfahren, [65].....	77
Abbildung 45: Vergleich der volumetrischen und gravimetrischen Speicherdichte verschiedener Speichertechnologien [49].....	79

## 6 References

1. Töpler J, Lehmann J (2014) Wasserstoff und Brennstoffzelle: Technologien und Marktperspektiven. SpringerLink. Springer Vieweg, Berlin
2. Ren J, Musyoka NM, Langmi HW et al. (2017) Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy* 42(1): 289–311. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.195
3. International Energy Agency (2017) CO<sub>2</sub> EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION: OVERVIEW. <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsFromFuelCombustion2017Overview.pdf>. Accessed 20 Feb 2018
4. Sven Geitmann (2012) *Energiewende 3.0: mit Wasserstoff und Brennstoffzellen*, 3rd edn. Hydrogeit Verlag, Oberkrämer
5. Wawrzinek K, Keller C (2007) *Industrial Hydrogen Production & Technology*, Karlsruhe
6. Schirmeister S (2016) Strombasierter Wasserstoff - Möglichkeiten zur Erzeugung, Speicherung und Verwendung in chemischen Prozessen. *Chemie Ingenieur Technik* 88(9): 1260. doi: 10.1002/cite.201650495
7. NOW GmbH Wasserstoff als Energieträger. [https://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Anlage/VerkehrUndMobilitaet/wasserstoffbewegt-minifolder.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://www.bmvi.de/SharedDocs/DE/Anlage/VerkehrUndMobilitaet/wasserstoffbewegt-minifolder.pdf?__blob=publicationFile). Accessed 09 Jan 2018
8. Kurzweil P, Dietlmeier OK (2015) *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, rechtliche Grundlagen*. Springer Vieweg, Wiesbaden
9. Sterner M, Stadler I (eds) (2017) *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*, 2nd edn. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l.
10. Diekmann B, Rosenthal E (eds) (2014) *Energie: Physikalische Grundlagen ihrer Erzeugung, Umwandlung und Nutzung*, 3rd edn. Springer Spektrum, Wiesbaden
11. Kurzweil P, Dietlmeier OK (eds) (2015) *Elektrochemische Speicher: Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen*. Springer Vieweg, Wiesbaden
12. U.S. Department of Energy (2017) DOE Targets for Onboard Hydrogen Storage Systems for Light-Duty Vehicles. <https://energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>. Accessed 20 Feb 2018

13. Jin Zhong Zhang, Jinghong Li, Yat Li, and Yiping Zhao (ed) (2014) Hydrogen Generation, Storage, and Utilization: Established Methods Based on Compression and Cryogenics, 1st edn. John Wiley & Sons, Inc.
14. Stolten D, Emonts B (eds) (2016) Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology. Wiley-VCH, Weinheim
15. Viswanathan B (ed) (2016) Energy Sources. Elsevier Science, Saint Louis, NETHERLANDS
16. J. Klier, M. Rattey, G. Kaiser et al. A new cryogenic high-pressure H<sub>2</sub> test area: First results
17. Agata Godula-Jopek (2015) Hydrogen Production: by Electrolysis. Wiley-VCH, Weinheim
18. Barthélémy H (2012) Hydrogen storage – Industrial perspectives. International Journal of Hydrogen Energy 37(22): 17364–17372. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.121
19. Hirscher M (2010) Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage. Wiley-VCH, Weinheim
20. Agata Godula-Jopek, Walter Jehle, Jörg Wellnitz (2012) Hydrogen Storage Technologies: New Materials, Transport, and Infrastructure. Wiley-VCH, Weinheim
21. Stephen Lasher, TIAX LLC Analyses of Hydrogen Storage Materials and On-Board Systems; DOE Hydrogen Program FY 2008 Annual Progress Report
22. Eichlseder H, Klell M (2008) Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik, 1st edn. Vieweg+Teubner, Wiesbaden
23. Peschka W (1984) Flüssiger Wasserstoff als Energieträger: Technologie und Anwendungen. Springer, Wien
24. Ahluwalia RK, Peng J-K, Hua TQ (2016) Cryo-compressed hydrogen storage. In: Gupta RB, Basile A, Veziroğlu TN (eds) Hydrogen storage, distribution and infrastructure. Elsevier/WP Woodhead Publishing, Amsterdam, Boston, Cambridge, pp 119–145
25. Aceves SM, Espinosa-Loza F, Ledesma-Orozco E et al. (2010) High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels. International Journal of Hydrogen Energy 35(3): 1219–1226. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.069
26. Klaas K, Kircher O (2012) Cryo-compressed hydrogen storage, BMW GROUP, Oxford
27. Herrmann AG, Röthemeyer H (1998) Langfristig sichere Deponien: Situation, Grundlagen, Realisierung. Springer, Berlin, Heidelberg

28. DONG J, WANG X, XU H et al. (2007) Hydrogen storage in several microporous zeolites. *International Journal of Hydrogen Energy* 32(18): 4998–5004. doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.08.009
29. Anke Krüger (2007) *Neue Kohlenstoffmaterialien*. Teubner, Wiesbaden
30. <http://www.chemie.de/lexikon/Aktivkohle.html> Aktivkohle
31. Vasiliev LL, Kanonchik LE, Babenko VA (2012) Thermal management of the adsorption-based vessel for hydrogenous gas storage. *J Eng Phys Thermophy* 85(5): 987–996. doi: 10.1007/s10891-012-0738-2
32. Shanbogh PP, Sundaram NG (2015) Fullerenes revisited. *Reson* 20(2): 123–135. doi: 10.1007/s12045-015-0160-0
33. Komatsu K, Murata M, Murata Y (2005) Encapsulation of Molecular Hydrogen in Fullerene C<sub>60</sub> by Organic Synthesis. *Science* 307(5707): 235–238. doi: 10.1126/science.1106070
34. Luzan S *Materials for Hydrogen Storage and Synthesis of New Materials by Hydrogenation*
35. Niaz S, Manzoor T, Pandith AH (2015) Hydrogen storage: Materials, methods and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 50: 457–469. doi: 10.1016/j.rser.2015.05.011
36. Gaboardi M, Sarzi Amadé N, Aramini M et al. (2017) Extending the hydrogen storage limit in fullerene. *Carbon* 120: 77–82. doi: 10.1016/j.carbon.2017.05.025
37. Ribeiro B, Botelho EC, Costa ML et al. (2017) Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: A review. *Polímeros* 27(3): 247–255. doi: 10.1590/0104-1428.03916
38. Liu C, Chen Y, Wu C-Z et al. (2010) Hydrogen storage in carbon nanotubes revisited. *Carbon* 48(2): 452–455. doi: 10.1016/j.carbon.2009.09.060
39. Bénard P, Beaulieu A-M, Durette D et al. (2016) Adsorption of hydrogen on carbon nanostructure. In: Gupta RB, Basile A, Veziroğlu TN (eds) *Hydrogen storage, distribution and infrastructure*. Elsevier/WP Woodhead Publishing, Amsterdam, Boston, Cambridge, pp 147–162
40. Zhou L (2004) A comparative study of hydrogen adsorption on superactivated carbon versus carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy* 29(5): 475–479. doi: 10.1016/S0360-3199(03)00092-2
41. Unger B, Schumann K, Brandt A (2010) Zeolithe als Sorptionsmittel. *Chemie Ingenieur Technik* 82(6): 929–940. doi: 10.1002/cite.201000013
42. Viswanathan B (2016) Hydrogen Storage. In: Viswanathan B (ed) *Energy Sources*. Elsevier Science, Saint Louis, NETHERLANDS, pp 185–212
43. WEITKAMP J (1995) Zeolites as media for hydrogen storage\*1. *International Journal of Hydrogen Energy* 20(12): 967–970. doi: 10.1016/0360-3199(95)00058-L

44. Langmi HW, Ren J, North B et al. (2014) Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. *Electrochimica Acta* 128: 368–392. doi: 10.1016/j.electacta.2013.10.190
45. MacGillivray LR, Lukehart CM (eds) (2014) *Metal-organic framework materials*. Wiley, Chichester West Sussex
46. Konrad Hindelang (2013) *Funktionalisierung metallorganischer Netzwerke mittels prä- und postsynthetischer Methoden*
47. García H, Navalon S (eds) (2018) *Metal-Organic Frameworks: Applications in Separations and Catalysis*. Wiley-VCH, Place of publication not identified
48. Jin Zhong Zhang, Jinghong Li, Yat Li, and Yiping Zhao. (2014) *Hydrogen Generation, Storage, and Utilization*, 1st edn. John Wiley & Sons, Inc.
49. David Wenger (2008) *Metallhydridspeicher zur Wasserstoffversorgung und Kühlung von Brennstoffzellenfahrzeugen*
50. Hans-Peter Klein (2007) *Betriebsverhalten einer zweistufigen Metallhydrid-Sorbtiionsanlage zur Kältererzeugung*
51. Enis Fakioglu, Yuda Yürüm, T. Nejat Veziroglu (2004) A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds. *International Journal of Hydrogen Energy* 29(13): 1371–1376. doi: 10.1016/j.ijhydene.2003.12.010
52. Eymery J-B, Truffandier L, Charpentier T et al. (2010) Studies of covalent amides for hydrogen storage systems: Structures and bonding of the MAI(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> phases with M=Li, Na and K. *Journal of Alloys and Compounds* 503(1): 194–203. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.03.248
53. Gregory DH (2010) Imides and amides as hydrogen storage materials. In: Walker G (ed) *Solid state hydrogen storage: Materials and chemistry*. Woodhead Pub, Cambridge, England, England?, Boca Raton, FL, pp 450–477
54. Schmid G (2015) *A hybrid hydrolytic hydrogen storage system based on catalyst sputter-coated hollow glass microspheres: Dissertation*
55. Sherif S, Yogi Goswami D, Stefanakos EK et al. (2014) *Handbook of Hydrogen Energy*, 1st edn. CRC Press, Boca Raton
56. Teichmann D, Arlt W, Wasserscheid P et al. (2011) A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). *Energy Environ. Sci.* 4(8): 2767. doi: 10.1039/c1ee01454d
57. Hydrogenious Technologies LOHC Technology. <http://www.hydrogenious.net/en/technology/>. Accessed 22 Apr 2018
58. Brückner N, Obesser K, Bösmann A et al. (2014) Evaluation of industrially applied heat-transfer fluids as liquid organic hydrogen carrier systems. *ChemSusChem* 7(1): 229–235. doi: 10.1002/cssc.201300426

- 
59. Djinović P, Schüth F (2015) Energy Carriers Made from Hydrogen. In: Garche J, Moseley PT, Adelman P (eds) Electrochemical energy storage for renewable sources and grid balancing. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp 183–199
  60. Kopyscinski J, Schildhauer TJ, Biollaz SMA (2010) Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel* 89(8): 1763–1783. doi: 10.1016/j.fuel.2010.01.027
  61. Dr. Rüdiger Paschotta (2017) Methanisierung. <https://www.energielexikon.info/methanisierung.html>. Accessed 10 Apr 2018
  62. Rönsch S, Ortwein A (2011) Methanisierung von Synthesegasen - Grundlagen und Verfahrensentwicklungen. *Chemie Ingenieur Technik* 83(8): 1200–1208. doi: 10.1002/cite.201100013
  63. Kaltschmitt M, Hartmann H, Hofbauer H (2016) *Energie aus Biomasse*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg
  64. The Institute for Sustainable Process Technology (2017) *Power to Ammonia: Feasibility study for the value chains and business cases to produce CO<sub>2</sub>-free ammonia suitable for various market applications*