

Technologien zur Gasspeicherung

Daniel Becker*, Stefan Best, Detlef Schulz

Elektrische Energiesysteme

Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg

Hamburg, Deutschland

*daniel.becker@hsu-hh.de

Kurzfassung – Die zuverlässige Versorgung mit Erdgas, primär zur Bereitstellung von Wärmeenergie aber auch zur Stromerzeugung im industriellen Maßstab, ist eine Grundvoraussetzung für das Funktionieren unserer hochtechnisierten Gesellschaft und die Aufrechterhaltung von Infrastruktur im Transport-, Wirtschafts- und Gesundheitswesen. Die effizienteste Möglichkeit, Wärme zu erzeugen, bietet die kontrollierte Verbrennung von Gasen wie Erdgas, dessen größter Anteil Methan darstellt, und Wasserstoff. Die tragende Rolle von Gas als Energieträger zeigt z. B. der Fakt, dass allein im Gasnetz der Freien und Hansestadt Hamburg jährlich eine Energiemenge transportiert wird, die fast doppelt so hoch ist wie die durch das Stromnetz von Hamburg transportierte Energiemenge [1]. Alles andere als Konkurrenten, stellen Gasnetz und Stromnetz komplementäre Systeme zur Energieversorgung dar, die jeweils spezielle Anforderungen abdecken. Über die sogenannte „Power-to-Gas“-Technologie (PtG) bietet ein Gasnetz außerdem die Möglichkeit, überschüssige elektrische Energie, die z. B. aus regenerativen Quellen stammt, in Form von chemischer Energie, d. h. als Gas, zu speichern. Gase wie Methan und Wasserstoff lassen sich wesentlich verlustfreier speichern als dies für elektrische Energie der Fall ist. Damit eine kontinuierliche Versorgung mit Gas möglich ist, bedarf es der Fähigkeit zur Speicherung von Gasen in bzw. an Gasnetzen. Dieser Beitrag informiert über die Gründe zur Gasspeicherung, die momentan zu diesem Zwecke verwendeten Technologien und den aktuellen Stand der Erdgasspeicherung bevor er umschwenkt zum Zukunftsthema Wasserstoff, Vergleiche zwischen diesem und Methan/Erdgas zieht und auf weitere, noch beforschte Speichertechnologien eingeht.

Stichworte – Erdgasnetz, Kavernenspeicher, Metallhydridspeicher, Poröse Materialien, Liquid Organic Hydrogen Carrier

NOMENKLATUR

PtG	Power-to-Gas
H ₂	Wasserstoff
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
m-%	Massenprozent
Vol.-%	Volumenprozent

I. EINLEITUNG

Mit einem Anteil von knapp 25 % am Primärenergieverbrauch im Jahre 2019, stellt Erdgas nach Mineralöl den zweitgrößten Energielieferanten im Energiemix Deutschlands dar. Im Vergleich zum Vorjahr ist der Erdgasverbrauch um drei Prozent auf 101 Mrd. m³ (V_n) gestiegen, was einem Energieverbrauch von 986 Mrd. kWh

entspricht (Berechnungsgrundlage: 9,77 kWh m⁻³; V_n: Normvolumen bei 0 °C, 1,013 bar). Von diesem Erdgasverbrauch konnten nur ca. 6 % aus inländischer Förderung gedeckt werden. Der Rest musste durch importiertes, gelagertes Gas gedeckt werden, was die Wichtigkeit der Gasspeicherung hervorhebt. Weitere Punkte, die eine Speicherung von Erdgas unabdingbar machen, werden im Folgenden erläutert.

Der Gasverbrauch individueller Verbraucher ist nur in grobem Maße vorhersagbar und kann weder zeitlich noch örtlich punktgenau mit der Bereitstellung der angefragten Gasmenge in Einklang gebracht werden. Die Fähigkeit zu einer groben Prognose ist im relativ hohen Anteil privater Haushalte an der Gesamtzahl der Gaskunden von ca. einem Drittel (Stand 2018) begründet. Dadurch kommt es zu einer jahreszeitlichen bzw. Temperaturabhängigkeit des Gasverbrauchs, der zur kalten Jahreszeit zunimmt [2]. Erschwert werden Vorhersagen auch durch die räumliche Trennung von Orten der Erzeugung von denen des Verbrauchs, was eine signifikante Transportdauer des Gases von ersteren zu letzteren zur Folge hat. Diese Realitäten führen dazu, dass Gas in ausreichendem Maße vorgehalten werden muss und dies geschieht, indem ein Gasnetz permanent unter Druck steht, um jederzeit Gas liefern zu können. Unabdingbar dafür sind Rückhaltesysteme oder Speichermöglichkeiten, die wiederum das Gasnetz nachfüllen können, wenn dieses einen Verbraucher bedient hat.

Darüber hinaus sind die Marktbedingungen, zu denen Gas erworben werden muss, überaus volatil. Dies erzeugt den Anreiz, Gas in großen und in diesem Moment überschüssigen Mengen zu erwerben, wenn der Preis niedrig ist. Dadurch können enorme Kosten eingespart werden. Die Krux jedoch ist, dass die Ersparnis umso höher ausfällt, je mehr überschüssiges Gas erworben wird. Dieser Überschuss an Gas muss so verlustfrei wie möglich gespeichert werden. Damit eng verknüpft, spielt der Punkt der geopolitischen Stabilität in den Erzeugerregionen eine wichtige Rolle für Gasimporteure wie Deutschland. Eine ausreichend große Menge an gespeichertem Gas kann es einem Gasimporteur erlauben, Zeiten niedriger Produktion, z. B. verursacht durch politische Instabilitäten in Erzeugerregionen, zu überbrücken und sich nicht gezwungen zu sehen, temporär deutlich erhöhte Preise zu zahlen oder gar ganz auf den Erwerb dieses Energieträgers verzichten zu müssen. Es wird also deutlich, dass die Speicherung von Gas eine Bedeutung bis hoch auf die Ebene der kritischen Infrastruktur und nationalen Sicherheit hat.

Damit einher geht die nationale Aufgabe der Energiewende. Denn einerseits ist es natürlich von überragendem Interesse, das Erdklima in einer dem Leben zuträglichen Art zu erhalten; ein Ziel dem wir uns durch die Einbindung regenerativer Energien nähern. Andererseits wird

aus geostrategischer Sicht angestrebt, diese regenerativen Energien innerhalb der nationalen Grenzen zu erzeugen. Dies würde einen Netto-Energieimporteur wie Deutschland unabhängiger von anderen Regionen der Welt machen. Vor dem Hintergrund der Stabilität verleihenden und friedensstiftenden Wirkung, die der Handel zwischen Partnern erzeugen kann, soll hier aber betont werden, dass es politisch klug sein kann, keine vollständige Energie-Autarkie und damit Unabhängigkeit Deutschlands auf diesem Gebiet anzustreben. Eine Eigenart der regenerativen Energien ist die, dass sie eher diskontinuierlich erzeugt werden können oder anders: Die Sonne nicht immer am Himmel steht, der Wind oft nur als laues Lüftchen weht. Dies zieht eine Diskrepanz zwischen Energieerzeugung und -verbrauch nach sich, die durch den Einsatz von Speichersystemen überbrückt werden muss. Damit verbunden stellt die Überproduktion elektrischer Energie eine weitere Ursache für die Notwendigkeit von Gasspeichern dar. Zum Beispiel wird in Norddeutschland allein durch Windkraftanlagen mehr elektrische Energie produziert als in der Metropolregion Hamburg verbraucht wird (18 vs. 12 TWh; Stand 2018) [3], [4]. Wenn der Transfer dieser Energie in andere Regionen z. B. durch Mangel an stromführenden Leitungen nicht gelingt, wird es wichtig, die überschüssige Energie zu speichern. Der offensichtliche Weg der elektrochemischen Speicherung elektrischer Energie in Batterien und Akkus leidet unter folgenden entscheidenden Nachteilen:

- Keine verlustfreie Langzeitspeicherung
- Herstellung der Speicherzellen ist hochgradig ressourcenintensiv und umweltschädlich

Eine Alternative dazu bietet das Power-to-Gas (PtG)-Konzept mit Wirkungsgraden von bis zu über 80 % [5]. Hierbei wird mithilfe elektrischer Energie Wasserelektrolyse betrieben, um Wasser (H_2O) in seine elementaren Bestandteile Sauerstoff (O_2) und Wasserstoff (H_2) zu spalten. Elektrische Energie wird also in chemische Energie umgewandelt. Wasserstoff kann dann entweder als solcher gespeichert oder aber mit einem Volumenanteil von derzeit 5 bis 10 % in das bestehende Erdgasnetz eingespeist werden [6]. Um diese Einspeisegrenze zu umgehen, kann Wasserstoff nach dem *Sabatier*-Prozess mithilfe von Kohlenstoffdioxid (CO_2), idealerweise aus der Luft gewonnen, in Methan umgewandelt und in dieser Form unbegrenzt in das bestehende Erdgasnetz eingespeist werden.

Die Vorteile des PtG-Verfahrens überwiegen bei Weitem die Wirkungsgradverluste und sind vor allem diese:

- Quasi-verlustfreie Langzeitspeicherung
- Technisch einfache und ressourcenschonende Herstellung von Druckspeichern
- Speicherkapazität proportional zur Speichergröße, nicht zur Elektrolyseleistung

Neben der Vermeidung ungenutzter Kapazitäten z. B. durch Abschalten von Windrädern bei fehlender Nachfrage aber wehendem Wind, nimmt dieses Konzept dem Argument den Wind aus den Segeln, der Ausbau der erneuerbaren Energien müsse gebremst werden, da man mit dem Leitungsbau zum Abtransport der elektrischen Energie aus dem Norden ohnehin nicht nachkomme.

Zusammenfassend können also folgende Gründe für die Notwendigkeit von Gasspeichern genannt werden:

- Auffangen der Diskrepanzen zwischen Verbrauch und Förderung von Gas
- Abfedern von Marktvolatilitäten
- Steigerung der energiepolitischen Unabhängigkeit Deutschlands von Energieexporteuren
- Beschleunigung des Ausbaus erneuerbarer Energien durch Bereitstellung von Überschusskapazitätsspeichern

II. ERDGASSPEICHERUNG IN DEUTSCHLAND

Als Gasspeicher kommen sowohl überirdische als auch unterirdische Strukturen zum Einsatz, wobei letztere eine wesentlich größere Rolle spielen und daher hier auch detaillierter beschrieben werden. Überirdische Gasspeicher stellen Metallkonstruktionen wie Gasometer (für Niederdruck von ca. 200 mbar), Kugelspeicher (für Mitteldruck von ca. 20 bar) und Röhrenspeicher (für Hochdruck bis zu 100 bar) dar, wobei letztere trotz ihrer Zuordnung zu den überirdischen Speichern wenige Meter unter der Erdoberfläche eingebaut werden.

In mehreren Hundert bis wenigen Tausend Metern unter der Oberfläche wird Gas in Poren- und Kavernenspeichern eingelagert. In Porenspeichern dient ein bereits natürlich vorhandenes poröses Medium wie Kalk- oder Sandgestein sozusagen als Schwamm, in dem Gas eingelagert werden kann. Porenspeicher werden auch als Lagerstättenpeicher bezeichnet, da sie in der Tat ehemalige Erdöl- und Erdgasspeicherstätten sind. Eine Sonderform der Porenspeicher ist der Aquiferspeicher, dessen poröses Medium bereits vor Gaseinlagerung mit Salzwasser gesättigt ist, welches dann durch eingepresstes Gas verdrängt wird [7]. Kavernenspeicher hingegen sind künstlich angelegte Hohlräume in Salzgesteinsschichten. Das natürlich vorhandene Salz wird mit Wasser ausgespült, wodurch unregelmäßig tropfenförmige Hohlräume von bis zu weit über 150 m Höhe, 100 m Durchmesser und 50 Mio. m^3 Volumen entstehen [8]. Eine Kavernenspeicherstätte besteht dabei üblicherweise aus mehreren, teilweise Dutzenden, benachbarten Hohlräumen, die jeweils Zugang zur Oberfläche haben.

Das Verdrängen der untertage natürlich vorkommenden Materie und deren Ersetzen durch Gas führt zu einer Destabilisierung der unterirdischen Struktur. Damit es zu keinem Kollaps kommt und ein Mindestarbeitsdruck aufrechterhalten wird, muss stets ein gewisses Restgasvolumen („Kissengasvolumen“) und damit ein gewisser Restgasdruck im Reservoir verbleiben. Dieses Kissengasvolumen ist nicht nutzbar und muss vom Gesamtgasvolumen subtrahiert werden, um das nutzbare Arbeitsgasvolumen zu bestimmen. Als Faustregel gilt, dass der Anteil von Arbeitsgasvolumen am Gesamtgasvolumen ca. 50 – 60 % für Porenspeicher und ca. 80 % für Kavernenspeicher beträgt.

Aufgrund ihrer verschiedenen geologischen Natur, zeigen Poren- und Kavernenspeicher üblicherweise unterschiedliche Ansprechverhalten auf Änderungen in der Förderrate. Die im Porenspeicher bereits vorhandene poröse Masse, die das Gas aufnimmt, bewegt sich mit einer gewissen Trägheit und reagiert dementsprechend langsam auf Entnahme- und Befüllvorgänge. Dahingegen gibt es in einem Kavernenspeicher keine solche Masse (mehr) und dem Gas

bietet sich ein aufnahme- und entnahmebereiter Hohlraum an. Dies hat zur Folge, dass Porenspeicher eher für saisonale, sich über längere Zeiträume erstreckende Grundlastabdeckungen geeignet sind während Kavernenspeicher aufgrund ihrer höheren Dynamik bei Lastwechseln, auch auf tageszeitliche Spitzenlastabdeckungen reagieren können.

Nennenswerte Porenspeicher in Deutschland und deren Arbeitsgasvolumen sind in folgender Tabelle aufgelistet.

TABELLE I: PORENSPEICHER IN DEUTSCHLAND, STAND 2019 [9].

Ortschaft	Bundesland	Arbeitsgasvolumen in Mio. m ³ (V _n)
Rehden	Niedersachsen	3.900
Uelsen	Niedersachsen	860
Teutschenthal	Sachsen-Anhalt	440
Cluster München	Bayern	2.936
Cluster Mannheim	Hessen, Rheinland-Pfalz Baden-Württemberg	335

Im Gegensatz zum Großteil der Porenspeicher, sind Kavernenspeicher in der nördlichen Hälfte Deutschlands zu finden. Dabei konzentrieren sich die nennenswerten Reservoirs in Clustern in Sachsen-Anhalt und den nordwestlichen Regionen Nordrhein-Westfalens und Niedersachsens und sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

TABELLE II: KAVERNENSPEICHER IN DEUTSCHLAND, STAND 2019 [9].

Ortschaft	Bundesland	Arbeitsgasvolumen in Mio. m ³ (V _n)
Cluster Bernburg	Sachsen-Anhalt	2.656
Cluster Gronau	Nordrhein-Westfalen	3.569
Cluster Nüttermoor	Niedersachsen	2.591
Cluster Etzel	Niedersachsen	4.399

Zum Ende des Jahres 2019 lag das insgesamt eingelagerte Arbeitsgasvolumen für Porenspeicher bei 8.615 Mio. m³ und für Kavernenspeicher bei 15.285 Mio. m³. Dies ergibt ein Gesamtvolumen an unterirdisch gespeichertem Erdgas von 23.900 Mio. bzw. 23,9 Mrd. m³, was knapp einem Viertel des im Jahre 2019 verbrauchten Erdgases entspricht (vgl. Einleitung). Vor dem Hintergrund, dass von den einst vorhandenen Erdgasvorkommen in Deutschland bereits knapp 81 % (ca. 1.060 Mrd. m³) gewonnen wurden und nach derzeitigem Stand nur noch 3,6 % (ca. 47 Mrd. m³) als zugänglich gelten, wird die Importabhängigkeit Deutschlands auf diesem Gebiet deutlich [9].

III. WASSERSTOFF IM ERDGASNETZ

Die starke Abhängigkeit Deutschlands von Erdgasimporten kann aufgrund der sich erschöpfenden inländischen Reserven nicht durch eine Erhöhung der eigenen Förderquote reduziert werden. Dieser Umstand stellt aber nicht nur ein Problem, sondern auch eine Chance dar, denn ein erklärtes Ziel der Energiewende ist die Abkehr von fossilen Energieträgern wie Erdgas zumindest in seiner konventionellen Form der Gewinnung. Dieser Kurs ist vor allem zweierlei motiviert. Zum einen entsteht bei der klassischen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wie Erdöl oder Erdgas das Treibhausgas CO₂, welches signifikant zur Erderwärmung beiträgt und dessen Ausstoß daher reduziert

werden muss. Zum anderen sind die Vorräte an fossilen Energieträgern begrenzt und neigen sich u. U. schnell ihrer Erschöpfung zu.

Die Energiewende erlaubt es, diese beiden Punkte gemeinsam und unabhängig voneinander zu adressieren. Dabei kommt einem anderen Gas die entscheidende Rolle zu: Wasserstoff, welches mithilfe von CO₂ nach der *Sabatier*-Reaktion zu synthetischem Erdgas (synthetic natural gas, SNG), genauer: synthetischem Methan, umgewandelt werden kann. Diese Vorgehensweise bietet sich vor allem dann an, wenn Wasserstoff als Quelle für Wärmeenergie dienen soll. Um am Ende eine CO₂-neutrale Bilanz zu erhalten, müssen dafür allerdings zwei Bedingungen erfüllt werden: i) Das CO₂ muss aus der Atmosphäre gewonnen bzw. direkt am Ende einer konventionellen Verbrennungskette abgefangen werden und ii) der Wasserstoff muss unter Einsatz von regenerativ erzeugter Energie z. B. durch Wasserelektrolyse hergestellt werden. Aber Moment! Warum der Umweg über Methan, bei dessen Verbrennung wiederum CO₂ entsteht und nicht die direkte Verbrennung von Wasserstoff, bei dessen Verbrennung lediglich Wasser entsteht? Die Antwort darauf liegt in der vorhandenen Infrastruktur. Leitungen, Pipelines und Endgeräte sind für den Einsatz von Erdgas konstruiert worden. Wasserstoff unterscheidet sich in vielen Punkten von Erdgas bzw. Methan, von denen der wichtigste die Energiedichte ist. Aufgrund der geringen Masse seiner Atome und der geringen Dichte des Gases, weist Wasserstoff einerseits eine wesentlich höhere *gravimetrische* Energiedichte als Methan (Heizwert H_u: 33,3 vs. 13,9 kWh kg⁻¹) und andererseits eine wesentlich geringere *volumetrische* Energiedichte als Methan (2,7 vs. 9,1 kWh m⁻³ bei 25 °C) auf [10]. Hinzu kommt der unterschiedlich große Anteil an Wasserstoffatomen in den beiden Gasen, der bei Wasserstoff 100 % und bei Methan 25 % bezogen auf die Masse, beträgt. Dies spielt bei der Betrachtung des Heizwerts eine Rolle. Der Heizwert H_i (heating value inferior, unterer Heizwert) gibt die bei einer Verbrennung freiwerdende nutzbare Wärmeenergie an und vernachlässigt den Energieanteil, der in die Verdampfung der Reaktionsprodukte (hier: Wasser) führt. Im Gegensatz dazu gibt der Brennwert H_s (heating value superior, oberer Heizwert) die gesamte freiwerdende Energie einer Verbrennung gemäß der Bildungsenthalpien der beteiligten Stoffe an. Bei Verbrennungen, in denen Wasser als Produkt verdampft, gilt damit H_i < H_s, genauer:

$$H_i = H_s - \Delta H_{v, H_2O} \cdot x_{H_2O} \quad (1)$$

mit ΔH_v : Verdampfungsenthalpie und x : Stoffmenge entstehenden Wassers. Je höher also der Anteil von Wasser an den Reaktionsprodukten einer Verbrennung, desto mehr Energie wird dafür aufgewandt, dieses Wasser zu verdampfen. Dieser Energieanteil ist nicht direkt als Wärmeenergie nutzbar (kann jedoch in entsprechend ausgelegten Systemen durch Kondensation und Wärmetauscher zurückgewonnen werden). Da Methan neben Wasserstoff auch Kohlenstoff beinhaltet, entsteht bei dessen Verbrennung neben H₂O auch CO₂. Kohlenstoffdioxid ist bei Umgebungsbedingungen (1,013 bar, 25 °C) gasförmig und beansprucht damit keine freiwerdende Energie für einen Phasenwechsel. Im Gegensatz dazu beansprucht das Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs, Wasser, einen Teil der freiwerdenden Energie zum Phasenwechsel. Dies begründet die geringere Differenz zwischen H_s und H_i im

Falle von Methan (10 %) im Vergleich zu reinem Wasserstoff (16 %).

Die Folge davon ist, dass bei gleichen Umweltbedingungen ein ca. dreifach größeres Volumen an Wasserstoff im Vergleich zu Erdgas benötigt wird, um denselben Energieeintrag zu erhalten. Hinzu kommt, dass Wasserstoffmoleküle zu Korrosion an Rohrleitungen führen können. Weiterhin weist Wasserstoff aufgrund seiner geringen Masse im Vergleich zu Methan nach dem *Grahamschen* Gesetz eine knapp dreimal so große Effusionsrate auf:

$$\frac{R_{H_2}}{R_{CH_4}} = \sqrt{\frac{M_{CH_4}}{M_{H_2}}} = \sqrt{\frac{16 \frac{g}{mol}}{2 \frac{g}{mol}}} = 2,8 \quad (2)$$

mit R : Effusionsraten und M : Molmassen der beteiligten Gase. Dies bedeutet, dass Wasserstoff knapp dreimal so schnell entweicht. Auch die etwa 150 K höhere Flammtemperatur von Wasserstoff im Vergleich zu der von Methan muss bei der Konstruktion von Geräten, die Wasserstoff verbrennen, um dessen Energie zu nutzen, berücksichtigt werden [11]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Wasserstoff im Vergleich zu Methan bzw. Erdgas

geschickte Auslegung der Pfade, die die Teilchen in diesem Prozess nehmen müssen, elektrischer Strom abgegriffen werden. Als Reaktions- bzw. Abfallprodukt entsteht lediglich Wasser.

IV. WASSERSTOFFSPEICHERKONZEPTE

Zur Speicherung von Wasserstoff werden ebenso, wie oben für Erdgas beschrieben, Salzkavernen eingesetzt. Aufgrund der höheren Flüchtigkeit von Wasserstoff im Vergleich zu Erdgas unterscheiden sich die technischen Details. Weitere Methoden zur Speicherung von Wasserstoff werden im Folgenden beschrieben:

- Physikalische Methoden
 - Druckgasspeicherung
 - Flüssiggasspeicherung
 - Transkritische Speicherung
- Chemische Methoden
 - Metallhydridspeicher
 - Adsorptive Speicherung
 - Chemische Speicherung

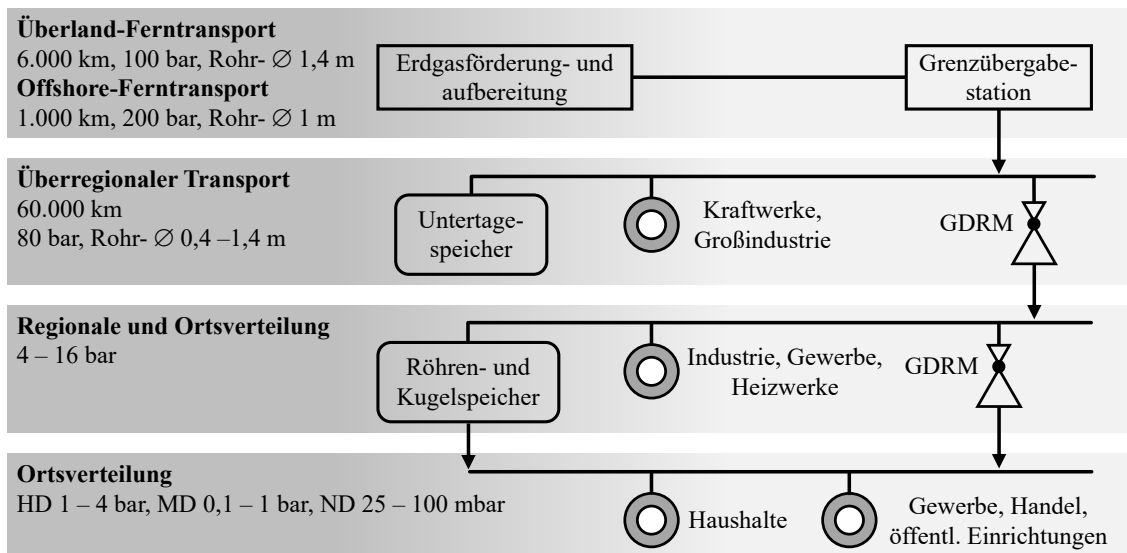


ABBILDUNG 1: AUFBAU ERDGASNETZ (HD/MD/ND: HOCH-/MITTEL-/NIEDERDRUCK, GDRM: GASDRUCKREGEL- UND MESSANLAGE) [14].

höhere infrastrukturelle Anforderungen in Bezug auf Druck- und Temperaturbeständigkeit, Korrosionsresistenz und Dichtigkeit stellt. Zeit und Investitionen sind notwendig, um diese Infrastruktur zumindest auf den teilweisen Gebrauch von Wasserstoff umzustellen. Bis dahin behilft man sich damit, Wasserstoff in kleinen Mengen zu Erdgas hinzuzudosieren (5 bis 10 Vol.-%) bzw. es gänzlich in Methan umzuwandeln. In diesem Sinne kann das bestehende fast 500.000 km lange Erdgasnetz als Wasserstoffreservoir angesehen werden [12]. Einen Überblick über den grundlegenden Aufbau des derzeitigen Erdgasnetzes bietet ABBILDUNG 1. Ein reines Wasserstoffnetz wird allerdings unabdingbar werden, wenn die Nutzung von Wasserstoff als Quelle elektrischer Energie in den Vordergrund tritt. Hierbei ist die Rede von Brennstoffzellen, in denen Wasserstoff und Sauerstoff (auch in Form von Luft) kontrolliert zusammengeführt werden, um eine kalte Verbrennung, d. h. Oxidation, von Wasserstoff zu erzielen. Dabei kann durch

A. Physikalische Methoden

Da die volumetrische Energiedichte von Wasserstoff relativ gering ist, und bei 25 °C und 1 bar nur ca. ein Drittel der von Methan und sogar nur ein 3000stel der von Benzin entspricht, ist es für eine Speicherung auf physikalischem Wege unumgänglich, Wasserstoff zu komprimieren, um genügend Masse dieses Gases bereitzustellen. Aufgrund der repulsiven Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen, widerstrebt Wasserstoff einer Kompression und es muss Energie aufgewendet werden, um dies zu erreichen. Dafür gibt es zwei Stellschrauben: Druck und Temperatur.

Die Druckgasspeicherung dreht an der ersten Stellschraube, indem Wasserstoff unter hohem Druck, aber Raumtemperatur, komprimiert wird. Bei den dabei im Transportsektor üblicherweise anvisierten 700 bar besitzt Wasserstoff (bei 25 °C) eine ca. 470-fach erhöhte Dichte [10].

Die Methode der Flüssiggasspeicherung dreht dies um, behält einen Druck von ca. 1 bar bei und kühlt dabei den Wasserstoff auf extrem tiefe Temperaturen unter dessen Siedepunkt (-253 °C bei 1,013 bar) herab. Dadurch kondensiert der Wasserstoff und weist damit eine etwa 860-fach höhere Dichte auf als unter Normalbedingungen [10].

Eine Kombination dieser beiden Techniken stellt die Transkritische Speicherung dar. Dabei wird Wasserstoff auf -220 °C heruntergekühlt. Dies ist zwar extrem kalt, liegt aber über dem bei 1,013 bar geltenden Siedepunkt und auch über der kritischen Temperatur von -240 °C, deren Unterschreitung zur Kondensation notwendig ist. Eine Komprimierung durch Kondensation findet hier nicht statt. Die gleichzeitig stattfindende Druckerhöhung auf 1000 bar führt stattdessen zu einer Resublimation/Verfestigung vom gasförmigen in den festen Aggregatzustand.

Neben den Vorteilen erhöhter Dichten von Wasserstoff, weisen die genannten Methoden relativ selbsterklärende Nachteile auf. Die technische Umsetzung ist bei allen nicht trivial. Während die Druckgasspeicherung auf Anlagen angewiesen ist, die extrem hohe Drücke aushalten müssen, verlässt sich die Flüssiggasspeicherung auf Konstruktionen mit extrem guter Wärmeisolierung. Mittlerweile gibt es zwar hinreichend diffusionsdichte Druckgasbehälter, jedoch schlagen diese mit einem hohen Eigengewicht zu Buche, was sie für mobile Anwendungen ungeeignet macht. Ähnliches gilt für Anlagen der Flüssiggasspeicherung, in denen es darüber hinaus unweigerlich zu sogenannten *boil-off*-Verlusten von ca. 3 % pro Tag führt, da eine perfekte thermische Isolierung technisch nicht möglich ist. Dadurch kommt es permanent zum Sieden eines kleinen Teils des Wasserstoffs, der, da besonders in Verbindung mit Sauerstoff hochexplosiv, kontrolliert abgeführt werden muss. Auch dies verlangt nach technischem Mehraufwand.

Zudem benötigen sowohl Kompression als auch Herabkühlung von Wasserstoff viel Energie, was sich in der Gesamtenergiebilanz niederschlägt und dazu führt, dass für die Verdichtung auf 700 bar ca. ein Achtel und für die Verflüssigung bei -253 °C ca. Drittel der im Wasserstoff gespeicherten Energie aufgewendet werden muss.

Da die Betriebsbedingungen bei der Transkritischen Speicherung denen der beiden erstgenannten sehr ähneln, kann man es so formulieren, dass das Konzept der Transkritischen Speicherung die apparativen Nachteile der Druckgas- und der Flüssiggasspeicherung kombiniert.

B. Chemische Methoden

Als erste der chemischen Methoden sei hier der Metallhydridspeicher genannt. Im einfachsten Fall dient ein Metall (z. B. Magnesium) als Speichermedium. Metallatome ordnen sich in einem regulären dreidimensionalen Gitter an, in dessen Zwischenräumen Wasserstoffatome Platz finden. Diese H-Atome entstehen durch Spaltung der natürlich vorkommenden H₂-Moleküle durch die Metallatome. Es kommt zu einer chemischen Reaktion und der Ausbildung einer Bindung zwischen H-Atomen und Metallatomen (3). Man spricht daher von einer Chemisorption.



In einem solchen Metallgitter können volumetrisch mehr Wasserstoffatome gespeichert werden als in reinem, flüssigem Wasserstoff. Dies mag paradox klingen, lässt sich

aber dadurch erklären, dass auch in reinem, flüssigem Wasserstoff noch viel Platz zwischen einzelnen Wasserstoffmolekülen herrscht, die aufgrund ihrer (durch Druckerhöhung oder Temperaturerniedrigung) erzwungenen, Nähe hohe repulsive (abstoßende) Kräfte gegeneinander ausüben und sich nicht bzw. nur schwer noch weiter annähern lassen. Konzeptionell gesprochen, wird im Falle des Metallhydridspeichers nun eine Struktur (das Metallgitter) in die Zwischenräume der einzelnen Wasserstoffmoleküle geschoben, die es vermag, H₂-Moleküle in H-Atome zu spalten und diese mittels chemischer Bindung an die Metallatome zu binden, sodass ein Metallhydrid entsteht. Die repulsiven Kräfte zwischen einzelnen H₂-Molekülen werden so nicht nur aufgehoben sondern in attraktive (anziehende) zwischen Wasserstoff- und Metallatomen umgemünzt, wodurch mehr H-Atome in ein gegebenes Volumen hineinpassen als dies für reinen, flüssigen Wasserstoff der Fall ist. Obwohl hier pro Volumeneinheit viel Wasserstoff gespeichert werden kann, ist zu betonen, dass das eingeführte Metallgitter selber eine im Vergleich zu Wasserstoff hohe Masse aufweist, was dazu führt, dass die gravimetrische Speicherkapazität von Metallhydridspeichern jene von Druckspeichern nicht wesentlich übersteigt bzw. im Falle von kleinen Speichern sogar unterschreitet. Dies bedeutet, dass Metallhydridspeicher zwar niedrige Baugrößen aufweisen (ein Vorteil), aufgrund ihrer hohen Massendichte aber sehr schwer ausfallen, was ein Nachteil für mobile Anwendungen darstellt.

Als Metallhydridspeicher sind Substanzen geeignet, die Wasserstoff fest genug binden, um ihn speichern zu können, aber nicht so fest, dass er unter vertretbarem Energieaufwand nicht wieder freigesetzt werden kann. Für Be- und Entladung wird sich wiederum der beiden Stellschrauben Temperatur und Druck bedient. Als beispielhafter Metallhydridspeicher dient Magnesiumhydrid, dessen Beladung mit Wasserstoff entweder bei stark erhöhten (200 bar, 500 °C) oder lediglich leicht erhöhten Drücken und Temperaturen (1 – 80 bar, 20 – 65 °C) erfolgt. Letzteres erfordert den Einsatz von Katalysatoren, welche die Spaltung der H₂-Moleküle unterstützen, indem sie die Aktivierungsenergie, die für die Spaltung überwunden werden muss, herabsetzen. Die Freisetzung von Wasserstoff erfolgt in diesem Beispiel bei ca. 300 °C und Atmosphärendruck [10].

Eine weitere Methode der Wasserstoffspeicherung liegt in der Physisorption des Gases an Oberflächen. Die Physisorption ist eine schwächere Form der Sorption (Anlagerung) als die oben beschriebene Chemisorption. Bei der Physisorption kommt es zu keiner chemischen Reaktion zwischen Adsorbens (Speichermedium) und Adsorptiv (noch nicht angelagertes, zu speicherndes Medium, hier: H₂). Dennoch findet eine Anlagerung aufgrund von elektronischen Wechselwirkungen wie Dipol-Dipol- und/oder *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen statt (das Adsorptiv wird zum Adsorbat). Die wesentlich schwächere Natur der Physisorption hat zur Folge, dass diese Wechselwirkungen sehr leicht überwunden werden können und z. B. schon bei Raumtemperatur nicht mehr beständig sind. Das heißt, dass Adsorptive häufig nur bei geringen Temperaturen (und hohen Drücken) überhaupt erst zur Adsorption gebracht werden können. Damit eine ausreichend große Menge an H₂ gespeichert wird, muss die angebotene Oberfläche entsprechend groß sein. Daher verwendet man hochporöse Materialien mit großen Oberflächen, die Poren in der Nanometerdomäne aufweisen. Dadurch ergibt sich ein

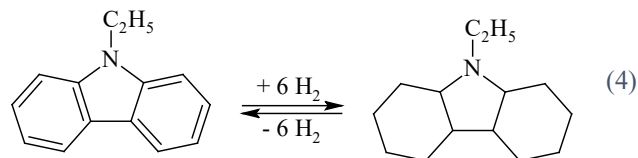
vorteilhaft hohes Verhältnis von Atomen, die exponiert an der Oberfläche sitzen zu solchen, die sich unzugänglich im Volumen befinden. Nur diese Oberflächenatome können mit dem Adsorptiv in Wechselwirkung treten.

Ein seit Jahrzehnten etabliertes Material für diesen Einsatz ist Aktivkohle. Aktivkohle ist hochporöser reiner Kohlenstoff mit spezifischen Oberflächen von bis zu $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Speicherkapazität beträgt allerdings nur 1 – 2 m-% H_2 und das auch nur bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar. Modernere Materialien auf reiner Kohlenstoffbasis sind Kohlenstoff-Nanoröhrchen (carbon nanotubes, CNT) bzw. Graphitnanofasern (graphite nanofibres, GNF), die Werte von 5 – 10 m-% bzw. 14 m-% erzielen können, dies allerdings unter erhöhten Drücken.

Eine andere Materialklasse entstand durch die chemische Verknüpfung von Metallionen mit organischen Linkermolekülen, was zur Ausbildung von metallorganischen Gerüststrukturen (metal organic framework, MOF) höchster Kristallinität und Porosität führt. Das MOF mit einer der höchsten bisher gemessenen Werte heißt NU-1501-Al (NU = Northwestern University) mit einer spezifischen Oberfläche von $7310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und einer H_2 -Aufnahme von 14 m-%, wenn auch bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und 100 bar [13]. Wenngleich in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt wurden, leiden viele MOFs unter geringer physikochemischer Stabilität, die den Ansprüchen einer industriellen Anwendung nicht standhält. Typische Zerfallserscheinungen sind Hydrolyse bzw. Thermolyse durch Einwirkung von (Luft)Feuchtigkeit bzw. Hitze.

Die beiden zuvor erwähnten Konzepte, Metallhydridspeicher und Physisorption in porösen Materialien, bedienen sich Speichermedien, die im festen Aggregatzustand vorliegen. Hier soll nun noch auf ein Konzept eingegangen werden, dass sich ein flüssiges Speichermedium zunutze macht: Flüssige organische Wasserstoffträger (liquid organic hydrogen carrier, LOHC). Bei diesem Ansatz kommt es ähnlich der Chemisorption (vgl. Metallhydridspeicher) zu einer chemischen Reaktion zwischen dem Speichermedium und dem Speichermedium. Hier liegt allerdings keine Form der Sorption vor, da es in diesem Sinne keine Oberfläche gibt. Daher finden auch die Begriffe Adsorptiv, Adsorbat und Adsorbens hier keine Anwendung. Beim LOHC-Konzept werden organische Moleküle von Wasserstoff hydriert und dieser damit an erstere gebunden. Geeignete Moleküle sind aromatische Verbindungen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen wie z. B. Carbazol-basierte Moleküle. Die Hydrierungsreaktion muss reversibel sein, sodass der Wasserstoff unter bestimmten Bedingungen in einer Dehydrierungsreaktion wieder freigegeben wird. Gleichung (4) zeigt die Reaktion von N-Ethylcarbazol mit molekularem Wasserstoff. Durch die Hydrierung werden die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen gesättigt. Hydrierung und Dehydrierung laufen unter Einsatz von Katalysatoren ab. Ein entscheidender Punkt aus reaktionsenergetischer Sicht ist der bei der Hydrierung stattfindende Verlust des aromatischen Zustands. Aromatizität ist üblicherweise energetisch günstig und wird daher nicht gerne aufgegeben. Im Umkehrschluss liefert diese Überlegung allerdings auch einen Teil der Triebkraft für die Rückreaktion (Dehydrierung bzw. H_2 -Freisetzung), in der das Molekül seine Aromatizität zurückgewinnen kann. Der Wechsel vom aromatischen in den gesättigten Zustand hat auch Auswirkungen auf Aspekte wie Molekülgeometrie und

Toxizität, die bei der Planung des Einsatzes solcher Verbindungen Berücksichtigung finden müssen.



V. AUSBLICK

Die Notwendigkeit für große Kapazitäten zur Gasspeicherung wurde hier dargelegt und auch, dass diese in großem Umfang bereits bestehen. Vor dem Hintergrund, dass der Anteil regenerativ erzeugter elektrischer Energie in Zukunft zunehmen und damit, aus Gründen der Speichermöglichkeiten, auch das Power-to-Gas Verfahren an Bedeutung gewinnen wird, ist es von großer Bedeutung, die Kapazitäten zur Gasspeicherung zu erhöhen und überdies an die neuen Umstände anzupassen. Entscheidend dabei wird sein, ob man auf der Stufe des Wasserstoffs stehen bleibt und diesen als Energieträger nutzt, was entsprechende Anpassungen der Infrastruktur erfordert aber auch die Möglichkeit zur direkten Rückverstromung über Brennstoffzellen bietet, oder ob man einen Schritt weitergeht und Wasserstoff in Methan umwandelt, welches sich in die bereits bestehende Infrastruktur integrieren lässt. Im Bereich der Speicherung von Gasen in porösen Materialien wurden große Fortschritte erzielt, jedoch haben viele Ansätze die Laborstufe noch nicht überwunden und es bedarf intensiver Forschung, dies zu erreichen. Dabei muss besonderes Augenmerk darauf gelegt werden, die Praxistauglichkeit, d. h. vor allem Resistenz gegenüber Umwelteinflüssen, und die Lebensdauer neuartiger Materialien zu erhöhen und eine große Zyklenzahl von Beladung und Entladung mit Gas zu realisieren.

LITERATUR

- [1] Gasnetz Hamburg GmbH, [Online]. Available: <https://www.gasnetz-hamburg.de/ueber-gasnetz-hamburg/wasserstoff>. [Zugriff am 25. 09. 2020].
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, [Online]. Available: https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/P-R/praeventionsplan-gas-fuer-die-bundesrepublik-deutschland.pdf?__blob=publicationFile&v=9. [Zugriff am 23. 10. 2020].
- [3] Statistisches Amt für Hamburg und Schleswig-Holstein, [Online]. Available: https://www.statistik-nord.de/fileadmin/Dokumente/Presseinformationen/S119_165.pdf. [Zugriff am 10. 11. 2020].
- [4] Stromnetz Hamburg GmbH, [Online]. Available: <https://www.energieportal-hamburg.de/distribution/energieportal/Index.action?currentlySelectedMenuItemId=home>. [Zugriff am 23. 10. 2020].
- [5] S. Milanzi, C. Spiller, B. Grosse, L. Hermann und M.-K. Joachim. [Online]. Available: https://www.er.tu-berlin.de/fileadmin/a38331300/Dateien/Technischer_Stand_und_Flexibilit%C3%A4t_des_Power-to-Gas-Verfahrens.pdf. [Zugriff am 29. 09. 2020].
- [6] Deutscher Bundestag, Drucksache WD 8 - 3000 - 066/19, „Grenzwerte für Wasserstoff (H_2) in der Erdgasinfrastruktur,“ Deutscher Bundestag, Berlin, 2019.
- [7] Storengy, SAS, „storengy.com,“ [Online]. Available: <https://www.storengy.com/de/unsere-aktivitaeten/erdgasspeicherung/unsere-speichertypen>. [Zugriff am 09. 28. 2020].
- [8] VNG Gasspeicher GmbH, [Online]. Available: <https://www.vng-gasspeicher.de/speichertypen>. [Zugriff am 28. 09. 2020].

- [9] Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, Niedersachsen, [Online]. Available: <https://www.lbeg.niedersachsen.de/erdoel-erdgas-jahresbericht/jahresbericht-erdoel-und-erdgas-in-der-bundesrepublik-deutschland-936.html>. [Zugriff am 01.10.2020].
- [10] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018.
- [11] J. Hord, „Is Hydrogen Safe? — Technical Note 690,“ National Bureau of Standards (U.S.), Boulder, Colorado, 1976.
- [12] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, [Online]. Available: https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/P-R/praeventionsplan-gas-fuer-die-bundesrepublik-deutschland.pdf?__blob=publicationFile&v=9. [Zugriff am 23.10.2020].
- [13] Z. Chen, P. Li, R. Anderson, J. F. Stoddart und O. K. Fahar, „Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy,“ *Science*, Bd. 368, Nr. 6488, pp. 297-303, 17 April 2020.
- [14] P. Konstantin, *Praxisbuch Energiewirtschaft*, Berlin: Springer Vieweg, 2017.