Literaturstudie – Unterirdische Wasserstoffspeicherung



Sonu Roy *

Institut für Angewandte Geowissenschaften / Institute of Applied Geosciences, Fachgebiet Ingenieurgeologie / Engineering Geology

10. November 2023

*roy@geo.tu-darmstadt.de

Zusammenfassung

Die wachsende Popularität von grünem oder sauberem Wasserstoff als Mittel zur Erreichung von Emissionsfreiheit hat zu umfangreichen Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen geführt, die darauf abzielen, die Kluft zwischen Laborprojekten und realen Anwendungen zu überbrücken. Die Herstellung und Speicherung von Wasserstoff ist jedoch mit verschiedenen technologischen Herausforderungen verbunden, unter anderem in Bezug auf den für die Herstellung verwendeten Primärbrennstoff, die Kosten und die Energiedichte. Grüner Wasserstoff kann durch die Elektrolyse von Wasser oder mittels Kohlenstoffabscheidung und -speicherung (Carbon Capture and Storage, CCS) hergestellt werden, wobei überschüssige erneuerbare Energie aus Quellen wie Wind und Sonne genutzt wird, die zur Vermeidung saisonaler und wetterbedingter Schwankungen als Wasserstoff gespeichert werden kann. Dieser Bericht gibt einen ausführlichen Überblick über den aktuellen Stand der Technik im Bereich der Wasserstoffwirtschaft, einschließlich der für die Speicherung erforderlichen Eigenschaften von Wasserstoff und technologischer Fortschritte wie kryogene und unterirdische geologische Speicherung.

Die Methandampfreformierung ist derzeit die gängigste Methode der Wasserstofferzeugung, setzt aber auf Erdgas als Ausgangsstoff, das eine endliche Ressource und eine bedeutende Quelle von Treibhausgasemissionen ist. Die Elektrolyse ist eine vielversprechende Alternative, die erneuerbare Energiequellen zur Erzeugung von Wasserstoff nutzen kann, derzeit allerdings erhebliche Investitionen in die Infrastruktur und Effizienzsteigerungen erfordert. Eine weitere Alternative ist die Biomassevergasung, bei der erneuerbare Ressourcen wie landwirtschaftliche Abfälle zur Erzeugung von Wasserstoff genutzt werden können.

Jede Art der Speicherung hat ihre eigenen Vorteile und Herausforderungen und die Entscheidung, welcher Typ zum Einsatz kommt, hängt von Faktoren wie der Anwendung, den Kosten und der Effizienz der Technologie ab. Die Speicherung von Druckwasserstoff ist eine bewährte Technologie, die sich für eine Reihe von Anwendungen eignet, aber Hochdruckbehälter erfordert, die in der Herstellung und Wartung teuer sein können. Die Speicherung von Flüssigwasserstoff bietet eine hohe Energiedichte, erfordert aber kryogene Temperaturen und bringt Schwierigkeiten bei Handhabung und Transport mit sich. Die Wasserstoffspeicherung in Materialien wie Metallhydriden und kohlenstoffbasierten Werkstoffen bietet eine Möglichkeit zur Speicherung von Wasserstoff bei niedrigen Drücken und Temperaturen, diese Technologie befindet sich jedoch noch in einem frühen Entwicklungsstadium. Die unterirdische Wasserstoffspeicherung (UWS) birgt das Potenzial zur Schlüsselkomponente eines nachhaltigen Energiesystems, aber sie erfordert erhebliche Investitionen in die Infrastruktur sowie die Entwicklung effizienter und sicherer Methoden für die Speicherung und den Transport von Wasserstoff.

Forscher untersuchen ausführlich zwei Arten geologischer Gegebenheiten für die UWS: Salzkavernen und poröses Speichergestein (einschließlich erschöpfter Öl-/Gasfelder und Grundwasserleiter).

Derzeit befindet sich die Technologie zur Speicherung von Wasserstoff in Salzkavernen in einem fortgeschrittenen Stadium. Weltweit gibt es vier kommerzielle Projekte: eines im Vereinigten Königreich (Teeside) und drei in den Vereinigten Staaten (Clemens, Moss Bluff und Spindletop). Salzkavernen bieten Vorteile wie die Verhinderung von Rissen aufgrund des plastischen Verhaltens von Salz und die minimale mikrobielle Aktivität unter den extrem salzigen Bedingungen, die die Reinheit des Wasserstoffs gewährleisten. Ihr Fassungsvermögen ist jedoch im Vergleich zu Grundwasserleitern/ausgeförderten Lagerstätten begrenzt und der Betrieb in größeren Tiefen kann aufgrund der rheologischen Eigenschaften des Salzes eine Herausforderung darstellen.

Energiesicherheit werden Speicherlösungen benötigt, daher beschäftigen sich die Forscher auch mit Porenspeichern. Allerdings gibt es derzeit weltweit nur sehr wenige Pilotprojekte zur Überprüfung ihrer Eignung. Beispiele sind das Pilotprojekt der RAG Österreich und das Hychico-Projekt in Argentinien. Das feldspezifische hydrodynamische Verhalten von Wasserstoff wirft Bedenken auf, unter anderem aufgrund möglicher Gasverluste durch vorhandenes Wasser, biologischer/chemischer Reaktionen und Auflösung. In der Literatur werden Viscous Fingering und Methanisierung häufig als mögliche Ursachen Wasserstoffverlust genannt, was die Notwendigkeit von feldspezifischen Beobachtungen unterstreicht. Darüber hinaus ist die Untersuchung von Korrosion, die Versprödung von Stahl und die Reaktivität von Wasserstoff bei oberirdischen Anlagen von entscheidender Bedeutung. Die Kosten und die öffentliche Akzeptanz sind wesentliche Faktoren, die den raschen der Wasserstoffwirtschaft behindern. Fortschritt Bewältigung dieser Herausforderungen ist eine wesentliche Voraussetzung für die erfolgreiche Integration und großflächige Einführung von Wasserstoff als Energieträger.

Deutschland setzt in Zusammenarbeit mit Industriepartnern und Forschungseinrichtungen auf Energiesicherheit und legt dabei den Schwerpunkt auf die Entwicklung von Energiespeicherstätten. Es gibt laufende (veröffentlichte oder unveröffentlichte) Projekte im Zusammenhang Salzkavernen, die sich derzeit in der Pilotphase oder in einem frühen Entwicklungsstadium befinden. Abschnitt 6 (Porenspeicher) behandelt die Verteilung der Porenspeicher in Deutschland und Abschnitt 7 beschreibt insbesondere die Kohlenwasserstoff-Lagerstätten im Oberrheingraben. Er geht auf die alten Gas- und Ölfelder in Hessen wie Stockstadt und Hähnlein ein, die über vorhandene Infrastruktur und Erfahrung aus Projekten zur unterirdischen Gasspeicherung verfügen. Der in einem alten Gasfeld erschlossene UWS Stockstadt verfügt über geeignete Speichersande für die Gasspeicherung, während der UWS Hähnlein Grundwasserleiter der gleichen stratigraphischen Formation nutzt. Diese Anlagen werden von der MND Gas Storage Germany GmbH betrieben und haben zusammen ein Arbeitsgasvolumen von 2,3 TWh. Die Speichermöglichkeit für Wasserstoff an diesen Standorten wird auf 0,8 TWh geschätzt.

Das Gasfeld Wolfskehlen hat Ähnlichkeiten mit Stockstadt und ist ebenfalls ein geeigneter Kandidat. Aufgegebene Kohlenwasserstoff-Lagerstätten wie Pfungstadt bei Darmstadt und Eich in Rheinland-Pfalz bieten weitere Perspektiven. Machbarkeitsstudien zu diesen Feldern, die sich auf aktuelle seismische 3D-Daten und Betriebsinformationen stützen, sollen die Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung und der In-situ-Methanisierung untersuchen.

Trotz der zahlreichen Vorteile von Wasserstoff als alternativem Energieträger gibt es nach wie vor einige Herausforderungen, darunter die Druck- und Temperaturbedingungen beim Transport, die Effizienz, das Verhalten von Wasserstoff bei unterirdischer Speicherung, die Sicherheit, die Infrastruktur und die Kosten. Dennoch gibt es weltweit Beispiele für Stadtgas, die Speicherung von reinem

Wasserstoff und Pilotprojekte, die einen wesentlichen Beitrag zur Änderung der Auswirkungen der globalen Erwärmung leisten. Zu diesem Zweck haben etwa 30 große Volkswirtschaften der Welt nationale Wasserstoffstrategien entwickelt, wobei sich einige Länder direkt auf die Erzeugung grünem Wasserstoff aus erneuerbaren Quellen konzentrieren und andere blauen Wasserstoff mittels CCS oder weniger Treibhausgase aus reichlich vorhandenen fossilen Brennstoffen versprechen. Es ist von entscheidender Bedeutung, die Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen weiter voranzutreiben, um die mit der Wasserstofferzeugung und speicherung verbundenen Herausforderungen zu bewältigen und die Effizienz und Wirtschaftlichkeit zu verbessern. Mit diesen Bemühungen birgt die Wasserstoffwirtschaft das Potenzial, den Übergang zu einer emissionsfreien Zukunft maßgeblich zu beeinflussen.

Danksagung

Ich möchte mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Henk für seine Beratung und Betreuung bedanken. Seine Erkenntnisse und sein Feedback waren für die Erstellung dieses Berichts von unschätzbarem Wert.

Mein Dank gilt auch Dr. Gabriele Aderhold, Dr. Rouwen Lehné, Dr. Johann-Gerhard Fritsche und Dr. Heiner Heggemann vom Hessischen Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie (HLNUG) für ihre Unterstützung und Ermutigung bei der Erreichung meiner Ziele. Darüber hinaus danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen Sarah, Johannes, Karsten, Michael und Daniel für ihre Freundlichkeit, ihre positive Einstellung und ihre Hilfsbereitschaft, die meinen Arbeitsplatz zu einem besseren Umfeld gemacht haben. Meinen herzlichsten Dank möchte ich Benjamin für seine Liebe, Unterstützung und Geduld aussprechen. Seine Ermutigung war für mich eine ständige Inspirationsquelle.

Schließlich möchte ich meiner Schwester Gaurav und meinen Eltern dafür danken, dass sie immer für mich da waren. Eure Liebe und Fürsorge waren mein Anker in guten wie in schlechten Zeiten.

Abkürzungs- und Namensverzeichnis

UWS Unterirdische Wasserstoffspeicherung

UGS Unterirdische Gasspeicherung

UMR Unterirdischer Methanisierungsreaktor

CCS Carbon Capture and Storage (Kohlenstoffabscheidung und -speicherung)

Einheitenumrechnung

 $1 \ bar \qquad = \quad 14{,}504 \ psi \qquad = \quad 100.000 \ Pa$

 $1 \text{ TWh} = 3,6 \times 10^{12} \text{ kJ}$

Inhalt

Zusammenfassung	i
Danksagung	iii
Abkürzungs- und Namensverzeichnis	iv
Einheitenumrechnung	iv
1. Einleitung	1
2. Wasserstoff: eine Energiequelle	2
3. Eigenschaften von Wasserstoff	4
 3.1 Physikalische Eigenschaften^[11] 3.2. Chemische Eigenschaften^{[12][13]} 	4 6
4. Wasserstofferzeugung	8
4.1 Methoden ^{[14]-[17]}	9
4.2 Natürlicher Wasserstoff	11
5. Speicherinfrastrukturen	13
5.1 Lagerung kleiner Mengen/Kurzzeitlagerung 5.2 Lagerung großer Mengen/Langzeitlagerung	13 15
5.3 Gasarten	16
5.4 Flüssige Wasserstoffträger: Ammoniak	17
6. Kriterien für UWS	19
6.1 Porenspeicher	19
6.2 Salzkavernen	21
6.3 Kriterien für unterirdische Methanisierungsreaktoren (UMR)	22
7. Gas- und Ölfelder in Hessen, Deutschland	23
8. Oberirdische Anlagen	25
9. Herausforderungen	27
9.1 Hydrodynamische Eigenschaften	27
9.2. Unterirdische Reaktionen 9.3 Infrastruktur	30 32
9.4 Kosteneffizienz	32
10. Fallstudien	34
10.1 Reiner Wasserstoff ^{[8][7][29]}	34
10.2 Stadtgas ^{[8][7][29][33]}	34
10.3 Natürlicher Wasserstoff ^[24]	35
10.4. Studien zur UWS-Modellierung	35
10.5 Erschließung geologischer Standorte	37
11. Wasserstoffstrategien verschiedener Länder	39
12. Projekte weltweit	42
13. Fazit	44
Abbildungsverzeichnis	46
Tabellenverzeichnis	47
Quellenverzeichnis	48

Anhänge	51
A. Diagramme	52
B. Quellenverzeichnis nach Kategorien	55

1. Einleitung

Wie kann der Energiebedarf der wachsenden Weltbevölkerung gedeckt werden, ohne das Klima zu gefährden? Wie lassen sich Treibhausgasemissionen und schließlich die Auswirkungen der globalen Erwärmung verringern? Was kann im Bereich der nachhaltigen Energie getan werden? Wie lässt sich die Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen reduzieren? Wie effizient kann die überschüssige Energie aus erneuerbaren Quellen genutzt werden? Wie kann die Kluft zwischen Angebot und Nachfrage minimiert werden? Diese wenigen Fragen sind zu drängenden Themen für die Existenz des Planeten Erde geworden und motivieren auch viele Forscher, der gewünschten Lösung einen Schritt näher zu kommen.

Erneuerbare Energiequellen wie Sonne, Wind und Gezeiten haben sich bereits als alternative Energiequellen zu fossilen Brennstoffen bewährt. Diese Energiequellen sind jedoch von den Wetterbedingungen abhängig und der Ertrag schwankt. Bisweilen erzeugen diese Quellen jedoch überschüssige Energie und Forscher arbeiten daran, diese in Form von Energieträgern zu speichern, die später zur Minimierung der Kluft zwischen Angebot und Nachfrage genutzt werden können.

Zu diesem Zweck werden zahlreiche Forschungs- und Pilotprojekte im Bereich Power-to-X durchgeführt. Michael Sterner, Professor an der OTH Regensburg, definiert Power-to-X als "die Wandlung von Strom als Primärenergie in einen Energieträger, Wärme, Kälte, ein Produkt oder einen Rohstoff. Es ist ein Oberbegriff für verschiedene Arten der Energieerzeugung, nämlich Power-to-Gas, Power-to-Liquid, Power-to-Fuel, Power-to-Chemicals und Power-to-Heat[1]." Das Flussdiagramm

in Abbildung 1 fasst die Power-to-X-Verfahren, -Produkte und -Anwendungen zusammen. Wasserstoff oder Methan ist das Endprodukt von Power-to-Gas (PtG, P-t-G oder P2G). Dieser Studienbericht ist ein Versuch, einen Einblick in den Stand der Technik im Bereich Wasserstofftechnologie und -wirtschaft zu geben. Er befasst sich mit den meisten wichtigen Aspekten, um einen Eindruck vom Fortschritt der Technologie zu vermitteln, wobei die unterirdische Wasserstoffspeicherung im Mittelpunkt steht.

Der Bericht beginnt mit Allgemeinwissen über das Element Wasserstoff und allgemeinen Eigenschaften, die für den weiteren Zusammenhang wichtig sind. Die derzeit verwendeten Technologien zur Wasserstofferzeugung in großem Maßstab werden in Abschnitt 4 beschrieben, der auch die veröffentlichten Vorkommen von natürlichem Wasserstoff enthält. Die Speicherlösungen für den erzeugten Wasserstoff werden nach Endverwendung und Speicherdauer in Abschnitt 5 erläutert. Im Hinblick auf Nachhaltigkeit steht die langfristige/großmaßstäbliche Speicherung im Mittelpunkt der Forschung und in Abschnitt 6 werden Kriterien für UWS aus verschiedenen veröffentlichten und Pilotprojekten zusammengefasst. Abschnitt 8 gibt einen Überblick über die für ein effizientes Versorgungssystem erforderlichen oberirdischen Anlagen. In Abschnitt 9 werden die Probleme mit der Wasserstofftechnologie beschrieben. Er geht auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasserstoff im Untergrund, die weiterer Forschung bedürfen, Fortschritte bei der Infrastruktur und den Kostenfaktor ein. Weltweite Beispiele für verschiedene Arten der Speicherung, Fallstudien und Machbarkeitsstudien werden in Abschnitt 10 vorgestellt. Wasserstoffstrategien nach Ländern und angekündigte nationale Wasserstoffprojekte werden in den Abschnitten 11 und 12 erwähnt und erörtert.

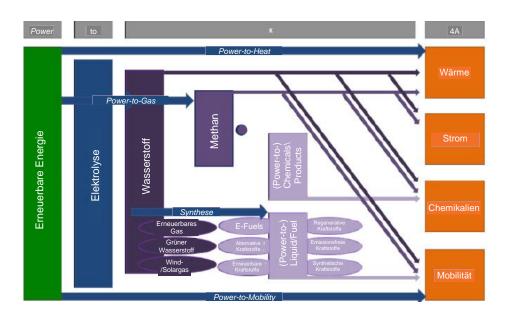


Abbildung 1: Veranschaulichung von Power-to-X-Prozessen, -Produkten und -Anwendungen^[1].

2. Wasserstoff: eine Energiequelle

Gleich zu Beginn des Chemieunterrichts in der Schule lernen wir das erste und leichteste Element im Periodensystem kennen: Wasserstoff. Seine häufigste und wichtigste Verbindung ist H₂O oder Wasser. Wasserstoff ist ein chemisches Element mit dem Symbol H und der Ordnungszahl 1, das zu den Nichtmetallen gehört. Wasserstoff ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, das bei Raumtemperatur brennbar und explosiv ist. Im Jahr 1776 wurde Wasserstoff erstmals vom britischen Wissenschaftler Henry Cavendish als eigenständiges Element identifiziert, nachdem er durch die Reaktion von Zinkmetall mit Salzsäure Wasserstoffgas erzeugt hatte. Bei einer Vorführung vor der Royal Society of London hielt Cavendish einen Funken an Wasserstoffgas und erzeugte dadurch Wasser. Diese Entdeckung führte zu seiner späteren Erkenntnis, dass Wasser (H₂O) aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht^[2]. Im Jahr 1788 gab der französische Chemiker Antoine Lavoisier dem Wasserstoff seinen Namen, der sich von den griechischen Wörtern "hydro" und "genes" ableitet, was "Wasser" und "geboren aus" bedeutet [2]. In einem Bericht von D. Mendelejew aus dem Jahr 1888 wird die Zusammensetzung von Gas erwähnt, das aus Rissen in der Kohle eines Bergwerks nahe der Stadt Makiivka in der Region Donezk in der Ukraine austritt. Mendelejew dokumentierte, dass das Gas 5,8 - 7,5 % Wasserstoff enthielt^[3], was wahrscheinlich der erste Nachweis von natürlichem Wasserstoff war.

Die von James Jonas verfasste Webseite "THE HISTORY OF HYDROGEN"^[2] beschreibt die Geschichte des Wasserstoffs von seiner Entdeckung, der Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff durch Elektrolyse (1800), über den Brennstoffzelleneffekt (1838) bis hin zur Verwendung als Treibstoff für Raketenantriebe und dem weltweit ersten brennstoffzellenbetriebenen U-Boot (deutsche Marine) im Jahr 2004. Ob Wasserstoff eine Energiequelle oder ein Energieträger/vektor ist, gilt als umstrittenes Thema und

Dutzende von Forschungsarbeiten stützen beide Begriffe. Derzeit sind sich Forscher und Politiker einig, dass Wasserstoff die saubere und grüne Brennstoffoption für die nahe Zukunft ist. Laut dem vierten Sachstandsbericht (AR4)[4] des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) werden neue Energieträger wie Wasserstoff (Abschnitt 4.3.4) erst um 2050 zum Tragen kommen, während die Entwicklung von kleineren, dezentralen Energiesystemen und Mikronetzen (Abschnitt 4.3.8) schon viel früher einsetzen könnte (Datta et al., 2002; IEA, 2004d, siehe [4] für das Originalzitat). Zu den technologischen Fragen im Zusammenhang mit Energieträgern gehören die Umwandlung von Primär- in Sekundärenergie, der Transport der Sekundärenergie, in einigen Fällen ihre Speicherung vor der Nutzung und ihre Umwandlung in nutzbare Endanwendungen (Abbildung 2).

Es ist wichtig, die Definition von Energiequelle und Energieträger/-vektor zu kennen, um zu verstehen, warum viele Forscher Wasserstoff eher als Träger/Vektor denn als Quelle betrachten. Zu den Energiequellen gehören alle festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffe, Strom, Uran, Dampf und Heißwasser sowie die traditionellen Brennstoffe wie Brennholz, Holzkohle, pflanzliche und tierische Abfälle^[4]. Energievektoren werden treffend als vom Menschen erzeugte Energie beschrieben, die nicht direkt nutzbar ist, sondern extrahiert oder erzeugt werden muss, bevor sie transportiert und in adäquaten Mengen für eine langfristige Nutzung in Anwendungen gespeichert werden kann, die nicht immer im Voraus kalkulierbar sind^[5]. Zu den Energieträgern gehören Strom und Wärme sowie feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe. Sie sind eine Zwischenstufe in der Energieversorgungskette zwischen den Primärquellen und den Endverbrauchsanwendungen.

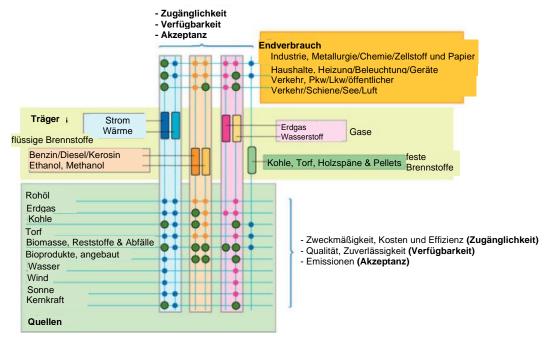


Abbildung 2: Dynamisches Zusammenspiel zwischen Energiequellen, Energieträgern und Energieendverbrauch^[4].

Ein Energieträger ist also ein Überträger von Energie^[6]. Die Nutzung erneuerbarer Energiequellen und die Integration von Energievektoren in die Energieflusskette sind von zentraler Bedeutung für die Förderung nachhaltiger Energiesysteme. Kosten, Volumen, Energiedichte und Umweltverträglichkeit alternativer Energievektoren sind von entscheidender Bedeutung^[5]. Wasserstoff ist eine nachhaltige Alternative zu Erdgas. Forscher haben Wasserstoff auf Basis der für seine Herstellung verwendeten Primärquelle kategorisiert und ihm eine Farbe zugewiesen. In der Literatur, in Artikeln und auf Webplattformen nennen die Autoren sie manchmal Typen, Farbcodes, Farbspektrum oder Kaleidoskop. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Wasserstoffarten auf Grundlage seiner ursprünglichen Primärenergiequellen, der für die Herstellung erforderlichen Verfahren, der Nebenprodukte und der Ökobilanz.

Panfilov ist in seiner Übersichtsarbeit^[7] zu dem Schluss gekommen, dass der beste Weg zur Nachhaltigkeit die Speicherung/Umwandlung von Energie von einer Form in eine andere wäre und erläutert dies in Bezug auf Wasserstoff wie folgt:

 Umwandlung von Strom in Wasserstoff: Einsatz der chemischen Nieder-/Hochtemperatur-Elektrolyse von Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff (2 $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2~\text{H}_2$ + O_2). Der Strom kann aus erneuerbaren Energiequellen gewonnen werden. Für die Niedertemperaturelektrolyse werden Standard-Elektrolyseure verwendet. Die Hochtemperaturelektrolyse (800 - 1200 °C) wird in Kernkraftwerken mit Reaktoren der neuen Generation durchgeführt.

- Umwandlung von Wasserstoff in Strom: Einsatz von reinem Wasserstoff zur Wassersynthese in Brennstoffzellen in Gegenwart eines Katalysators (2 H₂ + O₂ − → 2 H₂O + 290 J/mol). Bei der Reaktion werden sowohl Elektrizität als auch Wärme freigesetzt, wobei letztere zur Kraft-Wärme-Kopplung genutzt werden kann.
- Umwandlung von Wasserstoff in Methan: Reaktion von Wasserstoff mit CO₂ oder CO unter bestimmten Bedingungen. Zur Auslösung dieser Reaktion ist ein Katalysator erforderlich; bei höheren Temperaturen (~800 °C) wird Nickel verwendet. Bei niedrigeren Temperaturen (~30 40 °C) kann die Reaktion in Anwesenheit von Mikroorganismen (methanogenen Archaea) angestoßen werden. Dieser Vorgang wird auch als Sabatier-Reaktion bezeichnet.

Gegenwärtig liegt der Schwerpunkt auf der kostengünstigen und nachhaltigen Herstellung von grünem Wasserstoff.

Tabelle 1: Farbspektrum von Wasserstoff, das die Art des für die Herstellung verwendeten Brennstoffs, den Prozess, die Produkte und die Ökobilanz zusammenfasst.

Farbe	Brennstoff	Prozess	Produkte	THG
Braun/Schwarz	Kohle	Dampfreformierung oder Vergasung	H ₂ + CO ₂ (freigesetzt)	Hoch
Weiß	n. z.	Natürlich vorkommend	\mathbf{H}_2	Minimal
Grau		Dampfreformier ung	H ₂ + CO ₂ (freigesetzt)	Mittel
Blau		Dampfreformierung	H ₂ + CO ₂ (in % erfasst und gespeichert)	Niedrig
Türkis	Erdgas	Pyrolyse	$H_2 + C$ (fest)	Fester Kohlenstoff (Nebenprodukt)
Rot	Kernkraft	Katalytische Spaltung		Minimal
Lila/Rosa	Kernkraft		$H_2 + O2$	Minimal
Gelb	Solarenergie	Elektrolyse		Mittel
Grün	Regenerativstrom			Minimal

3. Eigenschaften von Wasserstoff

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wasserstoff machen ihn zu einem wichtigen Energieträger. So zeichnet er sich durch einen hohen Energiegehalt pro Masse von 143 MJ/kg aus, der etwa dreimal so hoch ist wie bei Benzin, sodass er eine ähnliche Reichweite wie Benzin und Hochdruckfahrzeuge erreichen kann^[8]. Die volumetrische Energiedichte von Wasserstoffgas beträgt jedoch 36 % der

volumetrischen Energiedichte von Erdgas bei gleichem Druck^[9], d. h. er benötigt mehr Speicherkapazität, um die gleiche Energiemenge zu liefern, die aus Kohlenwasserstoffen gewonnenen werden kann^[10]. Bei der Verbrennung von Wasserstoff entsteht Wasser als Nebenprodukt, was ihn zu einem emissionsfreien Brennstoff macht. In diesem Abschnitt werden die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wasserstoff aufgeführt, die eher zum Allgemeinwissen gehören.

3.1 Physikalische Eigenschaften^[11]

Reiner Wasserstoff ist geruchlos, farblos und geschmacklos. Wasserstoff ist unter Standardbedingungen ein Gas. Bei sehr niedrigen Temperaturen und/oder hohen Drücken wird das Gas jedoch zu einer Flüssigkeit oder einem Feststoff. Das Wasserstoff-Phasendiagramm (Abbildung 3) zeigt das Phasenverhalten bei Temperatur- und Druckänderungen. Wasserstoff ist ungiftig, kann aber erstickend wirken, indem er den Sauerstoff in der Luft verdrängt. Wasserstoff hat nach Helium den zweitniedrigsten Siede- und Schmelzpunkt aller Stoffe. Wasserstoff ist unterhalb seines Siedepunkts von 20 K (-423 °F; -253 °C) flüssig und unterhalb seines Schmelzpunkts von 14 K (-434 °F; -259 °C) bei atmosphärischem Druck fest. Diese Temperaturen sind extrem niedrig. Temperaturen unter -100 °F (200 K; -73 °C) werden allgemein als kryogene Temperaturen bezeichnet und Flüssigkeiten bei diesen Temperaturen sind kryogene Flüssigkeiten.

Wasserstoff hat von allen Stoffen das geringste Atomgewicht und daher sowohl als Gas als auch als Flüssigkeit eine sehr geringe Dichte. Die Dampfdichte von Wasserstoff bei 20 °C, 1 atm beträgt 0,08376 kg/m³ und die Flüssigkeitsdichte bei normalem Siedepunkt, 1 atm beträgt 70,8 kg/m³. Gasförmiger Wasserstoff hat ein spezifisches Gewicht von 0,0696 und damit etwa 7 % der Dichte von Luft (1,203 kg/m³). Flüssiger Wasserstoff hat ein spezifisches Gewicht von 0,0708 und damit etwa (und zufälligerweise) 7 % der Dichte von Wasser. Das spezifische Volumen von gasförmigem Wasserstoff beträgt 11,9 m³/kg bei 20 °C und 1 atm und das spezifische Volumen von flüssigem Wasserstoff liegt bei 0,014 m³/kg bei -253 °C und 1 atm. Die Dampfdichte von Methan bei 20 °C und 1 atm beträgt 0,65 kg/m³, mit einem spezifischen Volumen von etwa 1,5 m³/kg. Das dass bei den angegebenen bedeutet. Druck-Temperaturbedingungen für die Speicherung der gleichen Menge Wasserstoff (11,9 m³/kg) ein etwa achtmal größeres Volumen erforderlich wäre.

Wird Wasserstoff in flüssiger Form gespeichert, verdampft er bei der Ausdehnung unter atmosphärischen Bedingungen mit einer entsprechenden Volumenvergrößerung. Wird Wasserstoff als Hochdruckgas bei 250 bar (3600 psi) und atmosphärischer Temperatur gespeichert, beträgt sein Ausdehnungsverhältnis zum atmosphärischen Druck 1:240. Wasserstoffmoleküle sind kleiner als die Moleküle aller anderen Gase und können durch viele Materialien diffundieren, die als luftdicht oder undurchlässig für andere Gase gelten.

Aufgrund dieser Eigenschaft ist die Aufbewahrung von Wasserstoff schwieriger als bei anderen Gasen. Die geringe Molekülgröße, die die Wahrscheinlichkeit eines Lecks erhöht, führt jedoch auch zu einem sehr hohen Auftrieb und Diffusionsvermögen, sodass ausgetretener Wasserstoff aufsteigt und sich schnell verdünnt, insbesondere im Freien. Dadurch ergibt sich ein sehr lokal begrenzter Brennbarkeitsbereich, der sich schnell zerstreut. Mit der idealen Gasbeziehung lässt sich das Verhalten realer Gase bei Drücken bis etwa 100 bar (1450 psi) und normalen Umgebungstemperaturen genau beschreiben. Bei höheren Drücken werden die Ergebnisse zunehmend ungenauer, wie in Abbildung 4 dargestellt. Wasserstoff wird üblicherweise als Hochdruckgas mit einem Druck von bis zu 250 oder sogar 350 bar (3600 bis 5000 psi) bei Umgebungstemperaturen gespeichert. Daher ergibt die Anwendung der idealen Gasbeziehung bei Gasspeicherdrücken genauen Resultate. Bei der Verwendung als Fahrzeugkraftstoff erfordert die geringe Dichte von Wasserstoff, dass eine große Menge Wasserstoff mitgeführt wird, um eine ausreichende Reichweite zu erzielen. Für die Bewertung der Effizienz eines Brennstoffs müssen Energiegehalt und Energiedichte der Brennstoffart berücksichtigt werden. Der Energiegehalt ist die Wärmemenge, die bei der Verbrennung von 1 Gramm eines Stoffes entsteht, und wird in Joule pro Gramm (J/g) gemessen.

Der Energiegehalt eines Brennstoffs lässt sich bestimmen, indem eine bestimmte Menge des Brennstoffs verbrannt, die freigesetzte Wärme in einer bekannten Masse Wasser in einem Kalorimeter aufgefangen und durch den oberen Heizwert (Ho) des Brennstoffs, den so genannten Bruttoheizwert, und den unteren Heizwert (Hu), den so genannten Nettoheizwert, quantifiziert wird. Die Energiemenge (in Btu oder Joule) für ein bestimmtes Volumen (in ft³ oder m³) eines Brennstoffs wird als Energiedichte bezeichnet. Die Energiedichte ist also das Produkt aus dem Energiegehalt (Hu) und der Dichte eines bestimmten Brennstoffs. Die Energiedichte wird durch zwei Begriffe näher erläutert: volumetrische Energiedichte (VD) und gravimetrische Energiedichte (GD). Die gravimetrische Energiedichte (GD) eines Elements gibt an, wie viel Energie pro Kilogramm oder Gramm gespeichert werden kann, während die volumetrische Energiedichte (VD) angibt, wie viel

Energie pro Liter gespeichert werden kann. In Tabelle 2 sind die Heizwerte anderer Brennstoffe im Vergleich zu Wasserstoff zusammengefasst. Aus dem Vergleich lässt sich ableiten, dass Wasserstoff bei Betrachtung der GD ein aussichtsreicher Kandidat ist, da er im Vergleich zu Methan eine doppelt so hohe gravimetrische Energiedichte aufweist. Allerdings fällt Wasserstoff in Bezug auf die WD hinter Methan zurück, da er nur ein Drittel der WD von Methan hat (Tabelle 2).

Wasserstoff ist in einem sehr breiten Konzentrationsbereich in der Luft brennbar (4 - 75 %) und in einem breiten Konzentrationsbereich (15 - 59 %) bei atmosphärischer Standardtemperatur explosiv. Die Explosionsgrenzen steigen mit der Temperatur, wie in Abbildung 5 veranschaulicht.

Wasserstoff hat mit über 130 die höchste Oktanzahl aller Kraftstoffe. Obwohl Wasserstoff leicht brennbar ist, neigt er unter hohem Druck nicht zur Selbstentzündung. Wasserstoff brennt mit einer blassblauen Flamme, die bei Tageslicht fast unsichtbar ist. Die Flamme kann gelb erscheinen, wenn sich in der Luft Verunreinigungen wie Staub oder Natrium befinden. Eine reine Wasserstoffflamme erzeugt keinen Rauch. Wasserstoffflammen sind in der Dunkelheit oder bei gedämpftem Licht gut sichtbar. Ein Wasserstoffbrand ist indirekt durch "Wärmewellen" und Wärmestrahlung erkennbar, insbesondere bei großen Bränden.

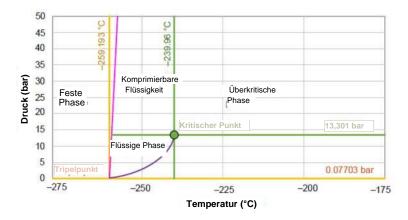


Abbildung 3: Wasserstoff-Phasendiagramm

Wasserstoff- und Methandichte in Abhängigkeit vom Druck at 300 K (27 °C; 80 °F) kg/m3 (lb/ft3) 80 (5.0) 70 (4.4) Ideale 60 (3.8) Gasbeziehung Tatsächliche 50 (3.1) Wasserstoffgas Beziehung 40 (2.5) 30 (1.9) 20 (1.3) . Tatsächliche Methangas-Beziehung 10 (0.6) 20,000 80,000 100,000 40,000 60,000 (2.900)(5,800)(8,700)(11,600)(14,500) (psi_s) Druck

Abbildung 4: Verhalten von Wasserstoff und Methan bei Druckänderungen

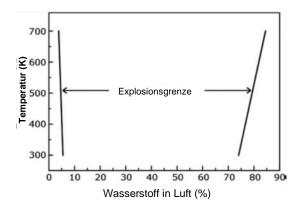


Abbildung 5: Einfluss der Temperatur auf die Explosionsgrenzen von Wasserstoff in Luft (Druck: 100 kPa).

Tabelle 2: Heizwerte vergleichbarer Brennstoffe

Brennstoff	Oberer Heiz- wert	Unterer Heiz- wert	Energiedichte (Hu)	
Wasserstoff	141,86 kJ/g	119,93 kJ/g	10.050 kJ/m³; Gas bei 1 atm and 15 °C (60 °F) 1.825.000 kJ/m³; Gas bei 200 bar (3000 psi) und 15 °C (60 °F) 4.500.000 kJ/m³; Gas bei 690 bar (10.000 psi) und 15 °C (60 °F) 8.491.000 kJ/m³; flüssig	
Methan	55,53 kJ/g	50,02 kJ/g	32.560 kJ/m³; Gas bei 1 atm und 15 °C (60 °F) 6.860.300 kJ/m³; Gas bei 200 bar (3000 psi) und 15 °C (60 °F) 20.920.400 kJ/m³; flüssig	
Propan	50,36 kJ/g	45,6 kJ/g	86.670 kJ/m³; Gas bei 1 atm und 15 °C (60 °F) 23.488.800 kJ/m³; flüssig	
Benzin	47,5 kJ/g	44,5 kJ/g	31.150.000 kJ/m³; flüssig	
Diesel	44,8 kJ/g	42,5 kJ/g	31.435.800 kJ/m³ Minimum; flüssig	
Methanol	19,96 kJ/g	18,05 kJ/g	15.800.100 kJ/m ³ ; flüssig	

3.2. Chemische Eigenschaften^{[12][13]}

Wasserstoff ist ein chemisches Element, das in der Nebengruppe A der ersten Gruppe und in der Nebengruppe A der siebten Gruppe der ersten Periode zu finden ist. Da seine Schale mit nur einem Elektron besetzt ist, hat Wasserstoff sowohl oxidative als auch reduzierende Eigenschaften. Wenn es sein Elektron abgibt, bleibt dem Wasserstoff ein freies Orbital, das nach dem Donor-Akzeptor-Prinzip chemische Bindungen eingehen kann. Ein Wasserstoffmolekül zerfällt in zwei Atome (H₂ —→ 2H), wenn Energei gleich oder größer der Dissoziationsenergie (d. h. die Energiemenge, die erforderlich ist, um die Bindung zu trennen, die die Atome im Molekül zusammenhält) zugeführt wird.

Die Dissoziationsenergie von molekularem Wasserstoff beträgt 104.000 cal/mol, geschrieben als 104 kcal/mol. Atomarer Wasserstoff ist sehr reaktiv. Er verbindet sich mit den meisten Elementen zu Hydriden (z. B. Natriumhydrid, NaH) und reduziert Metalloxide – eine Reaktion, bei der das Metall in seinem elementaren Zustand entsteht. Die Oberflächen von Metallen, die sich nicht mit Wasserstoff zu stabilen Hydriden verbinden (z. B. Platin), katalysieren die Rekombination von Wasserstoffatomen zu Wasserstoffmolekülen und werden dabei

durch die bei dieser Reaktion freigesetzte Energie zum Glühen gebracht. Molekularer Wasserstoff kann mit vielen Elementen und Verbindungen reagieren, aber bei Raumtemperatur sind die Reaktionsraten in der Regel so gering, dass sie vernachlässigbar sind. Diese scheinbare Reaktionsträgheit hängt zum Teil mit der sehr hohen Dissoziationsenergie des Moleküls zusammen. Bei höheren Temperaturen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten jedoch hoch.

Das Redoxpotential von Wasserstoff (H2) beträgt bei Standardbedingungen (25 °C, 1 atm, pH 7) 0 Volt, sodass sich Wasserstoffgas hervorragend als Referenzelektrode für die Messung des Redoxpotentials anderer Stoffe eignet. In wässrigen Lösungen wird das Redoxpotenzial von Wasserstoff durch Änderungen des pH-Werts beeinflusst. Mit steigendem pH-Wert der Lösung (d. h. sie wird basischer) sinkt die Konzentration der Wasserstoffionen (H+) und das Redoxpotential des Wasserstoffs wird negativer. Umgekehrt steigt die Konzentration der Wasserstoffionen mit sinkendem pH-Wert (d. h. er wird saurer) und das Redoxpotential des Wasserstoffs wird positiver.

Diese pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials von Wasserstoff ist darauf zurückzuführen, dass bei den Oxidations- und Reduktionsreaktionen von Wasserstoff gleichzeitig Protonen (H⁺Ionen) und Elektronen (e⁻) übertragen werden. Daher können Änderungen des pH-Werts die Verfügbarkeit dieser Reaktionspartner beeinflussen und das Gleichgewicht zwischen der oxidierten und der reduzierten Form des Wasserstoffs verändern. Das Redoxpotential von Wasserstoff ist in wässrigen Lösungen pH-abhängig und sein Wert ändert sich mit der Konzentration der Wasserstoffionen.

Funken oder bestimmte Strahlungen können dazu führen, dass ein Gemisch aus Wasserstoff und Chlor explosionsartig zu Chlorwasserstoff reagiert, wie in der Gleichung $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2$ HCl dargestellt. Gemische aus Wasserstoff und Sauerstoff reagieren erst oberhalb von 300 °C mit einer messbaren Geschwindigkeit nach der Gleichung 2 H₂ + O₂ → 2 H₂O. Solche Gemische mit einem Wasserstoffgehalt von 4 - 94 % entzünden sich, wenn sie auf 550 - 600 °C erhitzt werden oder mit einem Katalysator, Funken oder einer Flamme in Berührung kommen. Die Explosion eines 2:1-Gemischs aus Wasserstoff und Sauerstoff ist besonders heftig. Fast alle Metalle und Nichtmetalle reagieren bei hohen Temperaturen mit Wasserstoff. Bei hohen Temperaturen und Drücken reduziert Wasserstoff die Oxide der meisten Metalle und vieler Metallsalze der Metalle. Zum Beispiel reagieren Wasserstoffgas und Eisenoxid zu metallischem Eisen und Wasser $(H_2 + FeO \rightarrow Fe + H_2O)$ und Wasserstoffgas reduziert Palladiumchlorid zum Metall Palladium und Chlorwasserstoff $(H_2 + PdCl_2 \rightarrow Pd + 2 HCl)$.

Wasserstoff wird bei hohen Temperaturen von vielen Übergangsmetallen sowie von Metallen der Actinoid- und Lanthanoid-Reihe absorbiert und bildet legierungsähnliche Hydride. Diese werden oft als interstitielle Hydride bezeichnet, da sich das metallische Kristallgitter in vielen Fällen lediglich ausdehnt, um den gelösten Wasserstoff ohne weitere Veränderungen aufzunehmen. In interstitiellen oder metallischen Hydriden zerfällt Wasserstoff zu einem Metall bildet nicht-stöchiometrische Verbindungen (Mischkristalle) mit der Formel MHn. Sie besitzen die typischen metallischen Eigenschaften wie Glanz, Härte und Leitfähigkeit und werden als interstitielle Hydride bezeichnet, weil der Wasserstoff die Zwischenräume in einem fcc-, hcp- oder bcc-Metallgitter besetzt. Die Bildung interstitieller Hydride ist reversibel und Metalle können je nach Anzahl der verfügbaren Zwischenräume unterschiedliche Mengen an Wasserstoff lösen. Aus diesem Grund wurden interstitielle Hydride als Speichermaterialien für Wasserstoff in Betracht gezogen (siehe Abschnitt 5.1).

Wasserstoff kann gespeichert werden, wenn er mit einer organischen Verbindung reagiert. Wasserstoff lässt sich beispielsweise als Cyclohexan speichern, indem er mit Benzol kombiniert wird, das bei Bedarf in Benzol und Wasserstoff gespalten werden kann. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasserstoff bei unterirdischen Bedingungen werden in Abschnitt 9 eingehend erörtert. In diesem Abschnitt wird das Verhalten von Wasserstoff bei unterirdischen Bedingungen beschrieben, darunter Löslichkeit, Diffusion, unterirdische Reaktionen mit Formationsfluiden und Gestein sowie mikrobielle Aktivitäten.

4. Wasserstofferzeugung

Freier Wasserstoff kommt in der Natur selten vor. Es gibt jedoch Nachweise und Fallstudien von einigen Forschern, die belegen, dass es nicht unmöglich ist. Auf das Vorkommen von natürlichem Wasserstoff wird im zweiten Teil dieses Abschnitts eingegangen. Allerdings wird Wasserstoff hauptsächlich künstlich und in industriellem Maßstab hergestellt. Im Unterabschnitt "Methoden" dieses Abschnitts werden die verschiedenen angewandten Methoden zusammengefasst.

Abbildung 6 veranschaulicht die verschiedenen bestehenden Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff aus fossilen Brennstoffen und erneuerbaren Quellen. Shiva Kumar & Himabindu haben in ihrer Übersichtsarbeit^[14] die Methoden zur Wasserstofferzeugung, ihre Vor- und Nachteile, Effizienz und Kosten zusammengestellt, wie in Tabelle 3 aufgeführt.

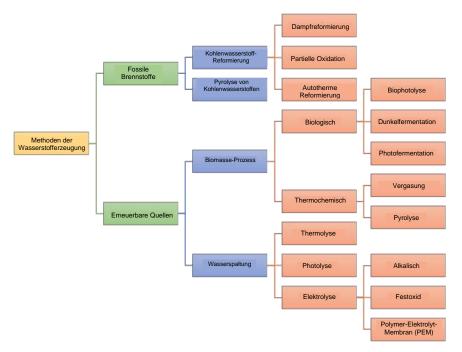


Abbildung 6: Verschiedene Methoden der Wasserstoffproduktion[14]

Tabelle 3: Verschiedene Methoden der Wasserstoffproduktion mit ihren Vor- und Nachteilen, ihrer Effizienz und ihren Kosten (siehe [14] für das Originalzitat)

Methoden der Wasserstofferzeugung	Vorteile	Nachteile	Effizienz	Kosten [\$/kg]
Dampfreformierung	Entwickelte Technologie & bestehende Infrastruktur	Erzeugt CO, CO2, instabile Versorgung	74 - 85	2,27
Partielle Oxidation	Bewährte Technologie.	Neben H ₂ werden auch Schweröle und Petrolkoks erzeugt	60 - 75	1,48
Autotherme Reformierung	Bewährte Technologie & bestehende Infrastruktur	Erzeugung von CO ₂ als Nebenprodukt, Nutzung fossiler Brennstoffe	60 - 75	1,48
Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen	CO ₂ -neutral	Ruß- oder Teerbildung	-	1,59 - 3,2
Biophotolyse	Verbraucht CO ₂ , erzeugt O ₂ als Nebenprodukt, funktioniert unter milden Bedingungen	Geringe H ₂ -Ausbeute, Sonnenlicht erforderlich, großer Reaktor erforderlich, O ₂ -Empfindlichkeit, hohe Materialkosten	10 - 11	2,13
Dunkelfermentation	Einfache Methode, H ₂ -Erzeugung ohne Licht, keine O ₂ -Begrenzung, CO ₂ -neutral, Abfallverwertung	Eliminierung von Fettsäuren, geringe H ₂ -Ausbeute, geringe Effizienz, erfordert ein großes Reaktorvolumen	60 - 80	2,57
Photofermentation	Wiederverwendung von Abwasser, nutzt verschiedene organische Abwässer, CO ₂ -neutral	Geringe Effizienz, geringe H ₂ -Ausbeute, Sonnenlicht erforderlich, großes Reaktorvolumen erforderlich, O ₂ -Empfindlichkeit	0,1	2,83
Vergasung	Reichlich vorhandenes, günstiges Ausgangsmaterial und CO ₂ -neutral	Schwankende H ₂ -Ausbeute aufgrund von Verunreinigungen im Ausgangsmaterial, saisonale Verfügbarkeit und Teerbildung	30 - 40	1,77 - 2,05
Pyrolyse	Reichlich vorhandenes, günstiges Ausgangsmaterial und CO_2 -neutral	Teerbildung, schwankende H ₂ -Ausbeute aufgrund von Verunreinigungen im Ausgangsmaterial, saisonale Verfügbarkeit	35 - 50	1,59 - 1,70
Γhermolyse	Sauber und nachhaltig, O ₂ als Nebenprodukt, reichlich Ausgangsmaterial vorhanden	Hohe Investitionskosten, Toxizität der Elemente, Korrosionsprobleme	20 - 45	7,98 - 8,40
Photolyse	O ₂ als Nebenprodukt, reichlich Ausgangsmaterial vorhanden, keine Emissionen	Geringer Effizienz, unwirksames photokatalytisches Material, erfordert Sonnenlicht	0,06	8 - 10
Elektrolyse	Bewährte Technologie, keine Emissionen, bestehende Infrastruktur, O ₂ als Nebenprodukt	Probleme bei Lagerung und Transport	60 - 80	10,30

4.1 Methoden[14]-[17]

In diesem Abschnitt werden die Produktionsverfahren erläutert, die derzeit weltweit für die industrielle Produktion von Wasserstoff eingesetzt werden. Dazu gehören einige bedeutende Methoden wie die verschiedenen Elektrolysearten, die für die Erzeugung von grünem Wasserstoff immer beliebter werden.

Wasserstofferzeugung aus fossilen Brennstoffen

- Methan-Dampfreformierung Wasserstoff aus der (Abbildung 7): Grauer Wasserstoff wird durch die Dampfreformierung von Methan hergestellt. Es handelt sich um einen thermischen Prozess, bei dem das Methan zunächst entschwefelt und dem Reformer zugeführt wird. Dann reagiert der Hochtemperaturdampf (700 - 1000 °C) bei einem Druck von 3 - 5 bar mit dem Methan und es entsteht Synthesegas (H₂ + CO). Dieser Prozess ist endotherm. Der nächste Schritt ist die Reaktion zwischen dem erzeugten CO und Wasserdampf, die CO2 und zusätzliches H2 ergibt, die so genannte Wassergas-Shift-Reaktion. Das Ganze ist ein exothermer Prozess, bei dem eine geringe Menge an Wärme erzeugt wird. In der letzten Phase werden die Verunreinigungen und Nebenprodukte entfernt und der Wasserstoff aufgefangen. Für die Dampfreformierung können auch Ethanol, Propanol und Benzin genutzt werden.
- der partiellen Kohlenwasserstoffen: Dieses Verfahren kann zur Erzeugung von Wasserstoff aus den meisten fossilen Brennstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis wie Erdgas, Kohle und Schweröl eingesetzt werden. Die partielle Oxidation von Kohle wird auch als Kohlevergasung bezeichnet. Die partielle Oxidation kann mit Katalysator bei etwa 590 °C sowie ohne Katalysator im Temperaturbereich von 150 - 1315 °C durchgeführt werden. Die nichtkatalytische partielle Oxidation ist ideal für die Wasserstofferzeugung aus Kohlenwasserstoffen, die nicht sofort mit einem Katalysator reagieren können. Ähnlich wie bei der Methan-Dampfreformierung wird in der ersten Phase Synthesegas erzeugt. Zu diesem Zweck wird der Kohlenwasserstoff unter begrenzter Sauerstoffzufuhr oxidiert. Erfolgt die Oxidation mit Luft anstelle von reinem Sauerstoff, können als Nebenprodukte Stickstoff, eine geringe Menge Kohlendioxid und andere Komponenten entstehen. Die Phasen der Wassergas-Shift-Reaktion und Wasserstoffreinigung ähneln denen bei der Methan-Dampfreformierung.

- Wasserstoff aus Kohlevergasung (Abbildung 8): Dieses Verfahren stammt von Koppers und Totzek und das Herzstück ist daher der Koppers-Totzek(K-T)-Reaktor. Bei diesem Verfahren wird die gemahlene Kohle im K-T-Reaktor bei atmosphärischem Druck durch Dampf und Sauerstoff teilweise oxidiert. Der Sauerstoff wird durch das Verfahren der Luftzerlegung entzogen. Das im Vergaser erzeugte Rohgas wird anschließend abgekühlt und mit Quenchwasser abgeschreckt, um Aschepartikel aus dem Rohgas zu entfernen. Das gereinigte Gas wird als Synthesegas bezeichnet und durchläuft anschließend die Kompressionskammer, die Wassergas-Shift-Reaktionskammer und schließlich die Reinigungskammer. Der Wasserstoff wird bei einem Druck von etwa 2,8 MPa (400 psi) und mit einer Reinheit von mehr als 97,5 % aufgefangen.
- Autotherme Reformierung: Die autotherme Reformierung ist eine Kombination aus partieller Oxidation und Dampfreformierung. Der Begriff "autotherm" bezieht sich auf den Wärmeaustausch zwischen der endothermen Dampfreformierung und den exothermen partiellen Oxidationsreaktionen. Die Kohlenwasserstoffe reagieren in einem "Thermoreaktor" mit dem Katalysator und Sauerstoff + Dampf. Im Rahmen des Prozesses findet eine Verbrennung (~ 1900 °C) und Umwandlung (~ 900 1100 °C) statt.

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO + 2 H_2$$

• Thermisches Cracken: Kohlenwasserstoffverbindungen werden in Anwesenheit eines Katalysators durch Erhitzen in einer sauerstofffreien Umgebung aufgespalten, wobei bei sehr hohen Temperaturen Wasserstoff und Kohlenstoff gewonnen werden. Da es sich um eine endotherme Reaktion handelt, werden 10 % des eingespeisten Erdgases für die erforderliche Energiezufuhr verwendet. Beim thermischen Cracken entstehen keine Treibhausgasemissionen. Handelt es sich bei dem Kohlenwasserstoff um Methan, läuft die Reaktion wie folgt ab:

$$CH_4 \rightarrow C + 2 H_2 (\Delta H = 75,6 \text{ kJ/mol})$$

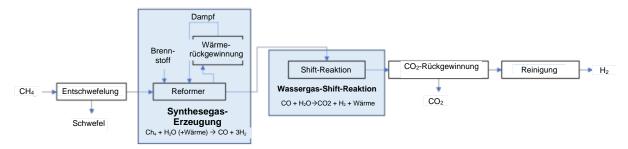


Abbildung 7: Flussdiagramm der Methan-Dampfreformierung [15], [16]

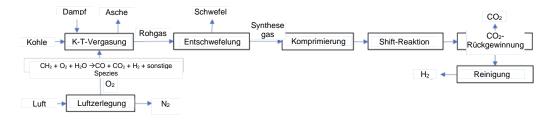


Abbildung 8: Flussdiagramm der Koppers-Totzek-Kohlevergasung zur Wasserstofferzeugung^{[15], [16]}

Wasserstofferzeugung aus Wasser:

- Elektrolyse: Das Grundkonzept ist die Elektrolyse von Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff $(2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2)$. Die Reaktion ist jedoch stark endotherm, sodass die erforderliche Energie in Form von Strom zugeführt wird. Eine typische Elektrolyseeinheit bzw. ein Elektrolyseur besteht aus einer Kathode und einer Anode, die in einen Elektrolyten getaucht sind. Wird elektrischer Strom angelegt, spaltet sich Wasser grundsätzlich auf und es entsteht Wasserstoff an der Kathode ($H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$) und Sauerstoff an der Anode ($O^{2-} \rightarrow 1/2 O^2 + 2 e^-$). Für die Wasserstofferzeugung sind drei Arten Elektrolysetechnologien gebräuchlich: i) Wasserelektrolyse, ii) Polymerelektrolytmembran(PEM)-Elektrolyse und iii) Festoxidelektrolyse (Solid Oxide Electrolysis, SOEC).
- Die alkalische Elektrolyse arbeitet mit niedrigeren Temperaturen von 30 - 80 °C und nutzt eine wässrige Lösung (KOH/NaOH) als Elektrolyt, der in die Elektrolytkonzentration 20 bis 30 % beträgt. Bei der alkalischen Wasserelektrolyse werden Asbestdiaphragma und Elektroden aus Nickelmaterialien verwendet. Das Diaphragma befindet sich in der Mitte der Zelle und trennt die Kathode von der Anode und zugleich die erzeugten Gase von ihren jeweiligen Elektroden. Dadurch wird die Vermischung der erzeugten Gase im Elektrolyseprozess vermieden.
- Die PEM-Elektrolysetechnologie ähnelt der PEM-Brennstoffzellentechnologie, bei der feste polysulfonierte Membranen (Nafion®, fumapem®) als Elektrolyt (Protonenleiter) verwendet werden. Die PEM-Elektrolyse hat erhebliche Vorteile, z. B. eine kompakte Bauweise, hohe Stromdichte (über 2 A/cm²), einen hohen Wirkungsgrad, schnelles Ansprechverhalten, geringen Platzbedarf, Betrieb bei niedrigeren Temperaturen (20 80 °C) und Erzeugung von hochreinem Wasserstoff sowie von Sauerstoff als Nebenprodukt.

Die Festoxidelektrolyse arbeitet bei hohem Druck und hohen Temperaturen von 500 - 850 °C und nutzt Wasser in Form von Dampf.

- Bei der Festoxidelektrolyse werden üblicherweise O²-Leiter verwendet, die meist aus Nickel/Yttriumstabilisiertem Zirkonium bestehen. Als Elektrolyt wird mit 8 Mol-% Y₂O₃ dotiertes ZrO₂ verwendet, das bei hohen Temperaturen eine hohe Leitfähigkeit für Sauerstoffionen (Ladungsträger) sowie eine gute thermische und chemische Stabilität aufweist.
- Thermolyse: Beim thermischen Cracken von Wasser bei hoher Temperatur entstehen Wasserstoff und Sauerstoff (H₂O + Wärme → aH₂O + bH₂ + cO₂). Bei dieser Methode zerfallen die Dampfmoleküle bei einer Temperaturerhöhung auf 1400 °C oder mehr allmählich in Wasserstoff und Sauerstoff. Die Temperatur sollte auf 2500 - 3000 °C erhöht werden, um Wasserstoff für die industrielle Nutzung zu erzeugen.

Einige Forscher haben aufgrund der weltweiten Wasserknappheit Bedenken bezüglich der Wassernutzung für die Elektrolyse geäußert. Einige Studien haben aber gezeigt, dass die Nutzung von Meerwasser für die Elektrolyse möglich ist. Diese Vorgehensweise bleibt im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit und vor allem auf die Nachhaltigkeit aber fragwürdig. Abbildung 9 zeigt den voraussichtlichen Wasserverbrauch im Jahr 2050 für verschiedene Sektoren weltweit, wobei die Landwirtschaft der Sektor mit dem höchsten Wasserverbrauch bleibt und die Wasserstoffproduktion etwa 1/100 des Anteils der Landwirtschaft ausmachen würde.

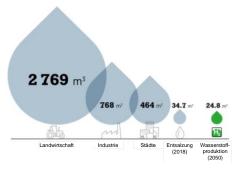


Abbildung 9: Wasserverbrauch von Wasserstoff im Jahr 2050 im Vergleich zu ausgewählten Sektoren heute (Milliarden Kubikmeter)^[18]

4.2 Natürlicher Wasserstoff

Jedes Jahr werden weltweit 70 Tonnen Wasserstoff verbraucht, hauptsächlich für industrielle Zwecke. Dieser sogenannte "graue Wasserstoff" wird durch Dampfreformierung Kohlenwasserstoffen (78 %) und Kohle (18 %) hergestellt. Durch von gewonnener "grüner Elektrolyse Wasser Wasserstoff" macht nur 4 % dieser Mischung aus. Diese Methoden sind nicht umweltfreundlich, da CO2 als Nebenprodukt anfällt. Wasserstoff kommt in seiner natürlichen Form^[19] jedoch auch im Untergrund vor und wird dann als "weißer Wasserstoff" oder "natürlicher Wasserstoff" [20] bezeichnet.

In der Übersichtsarbeit von Zgonnik^[3] wird der aktuelle Stand der weltweiten Exploration von natürlichem Wasserstoff ausführlich dargestellt. Der Autor versucht, Datenlücken zu schließen, indem er alle gemeldeten Fälle aus den östlichen und westlichen Ländern untersucht. In seiner Übersicht führt er die frühesten Erwähnungen von natürlichem Wasserstoff auf, z. B. in einem Bericht von D. Mendelejew aus dem Jahr 1888 über die Zusammensetzung eines Gases, das aus Rissen in der Kohle eines Bergwerks nahe der Stadt Makiivka in der Region Donezk in der Ukraine austritt. Mendelejew dokumentierte, dass das Gas 5,8 bis 7,5 % Wasserstoff enthielt.

Viele Forscher haben über den Austritt von Wasserstoff in drei geologisch-tektonischen Zonen berichtet: i) in Spreizungszonen (Mittelozeanischer Rücken, Island und Afrikanischer Graben), ii) mit Kollisionszonen als Decken auftretenden Ophiolithkomplexen (Oman, Philippinen, Neukaledonien) und iii) in stabilen intrakratonischen Becken über archaischem bis proterozoischem Grundgestein^[21]. Obwohl wir erst sehr wenig über natürlichen Wasserstoff wissen, nennen Forscher die folgenden drei möglichen Ursprünge von natürlichem Wasserstoff: i) H2 kann aus der Wechselwirkung zwischen Wasser und Gestein in der Kruste stammen. In diesem Fall ist der Ursprung von H2 das Wasser. Die H2O-Reduktion und die Freisetzung von H2 könnten durch die Oxidation von mineralreichen Gesteinen wie Olivin oder durch die von der natürlichen Radioaktivität von Gesteinen wie Granit ausgelöste Radiolyse verursacht werden. ii) H2 könnte durch Bakterien-/Algenaktivität nahe der Oberfläche erzeugt werden. iii) H2 könnte aus einer tiefen Quelle stammen und dem ursprünglichen H2 des Sonnensystems entsprechen.

Bekannte aktive H_2 -Systeme und der kontinuierliche Austritt von H_2 an der Erdoberfläche zeichnen sich durch das Auftreten heller, großflächiger "Feenkreise" aus $^{[22]}$. Mehrere kreisförmige Vertiefungen wurden in Russland, in Mali und in den Vereinigten Staaten beschrieben.

Einige Autoren analysierten Satellitenbilder und berichteten, dass diese topografischen Vertiefungen innerhalb einiger Jahre entstehen oder verschwinden können. Abbildung 10 zeigt die Luftaufnahme eines Feenkreises in Brasilien, die von der Forschungs- und Entwicklungsgruppe ENGIE Brasil Energia gemacht wurde; auf dem Foto ist auch die Überwachungsanlage zu sehen^[22]. Einige Autoren haben wiederholt auf das natürliche Vorkommen von Wasserstoff in Bourakebougou (Mali) hingewiesen. Insbesondere Prinzhofer et al-^{[22],[23]} erwähnten die Entdeckung und die Produktion läuft seit 4 Jahren ohne wesentlichen Rückgang des Bohrlochdrucks, was auf einen kontinuierlichen Zufluss zum Reservoir hindeutet.



Abbildung 10: Foto des Standorts der H₂-Überwachung in einer kreisförmigen Vertiefung des São-Francisco-Beckens (Brasilien)^[22]

Der Wasserstoff mit einer Reinheit von 98 % wurde beim Bohren nach Wasservorkommen zufällig entdeckt. Später im Jahr 2012 begann das kanadische Unternehmen Petroma (jetzt Hydroma) mit der Exploration und führte 24 Bohrungen durch. Das Vorkommen von Wasserstoff in der Formation hängt mit dem Vorkommen mehrerer Doleritschichten Grundwasserleiter zusammen^[24]. Die globale Verteilung der Austritte von natürlichem Wasserstoff ist in Abbildung 11 dargestellt. Sie entstehen entlang ozeanischer Rücken, auf obduzierten ozeanischen Krusten (Ophiolite aus Oman, Neukaledonien, den Philippinen, der Türkei usw.) oder in Gebirgszügen (Pyrenäen). Sie sind auch an den Rändern von Gräben (Rheingraben bzw. Oberrheingraben, auch bekannt als Niederrheinische Bucht) und in proterozoischen Kratonen (Russland, USA, Brasilien, Australien, Afrika usw.) zu finden [20]. Kürzlich berichteten Tian et al. [24] in einer Übersichtsarbeit über die weltweiten Aktivitäten und ihre Art. Abbildung 12 zeigt die Verteilung des entdeckten Wasserstoffs nach verschiedenen Umgebungen.

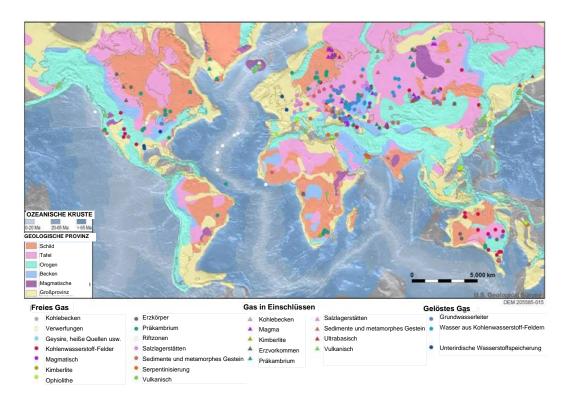


Abbildung 11: Lage und geologische Umgebungen von weltweit erfasstem Wasserstoff mit einem Volumenanteil von mehr als 10 %. Wie Zgonnik (2020) feststellte, spiegelt die relativ dichte Verteilung der Wasserstofffunde in Europa und Asien eher Verzerrungen bei der Datenerfassung wider, als dass sie ein genaues Bild der lokalen Vorkommen von molekularem Wasserstoff liefert. (siehe [25] für das Originalzitat, abgeändert von Zgonnik 2020; Truche et al. 2020, Truche und Barzakina 2019; Boreham et al. 2021a; Sherwood Lollar et al. 2014; Warr et al. 2019; Moretti et al. 2021.) Abbildung

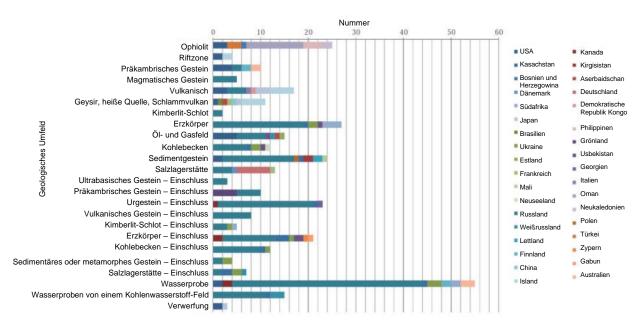


Abbildung 12: Verteilung des entdeckten Wasserstoffs nach verschiedenen Umfeldern $^{[24]}$

5. Speicherinfrastrukturen

Für die Wasserstoffspeicherung gibt es mehrere mögliche Methoden: Druckgastanks, Tanks für kryo-komprimierten Flüssigwasserstoff, Metallhydridspeicher, physische Speicherung und unterirdische Speicherung (z. B. Salzkavernen). Die kryogene Wasserstoffspeicherung ist aufgrund des instabilen Drucks, des ständigen Gasaustritts und der teuren Isolierung eine schlechte Wahl für Power-to-Gas-Anwendungen.

Unterirdische Speicher sind die günstigste Option, eignen sich aber eher für große Mengen und eine langfristige Speicherung. Es sind keine praktikablen Optionen für PtG-Systeme, die eine kleine, vor Ort befindliche und temporäre Wasserstoffspeicherung erfordern^[17]. In diesem Abschnitt werden verschiedene Speicheroptionen auf der Grundlage von Anforderungen wie Kapazität, Transportfähigkeit, Dauer und Art der Gase beschrieben.

5.1 Lagerung kleiner Mengen/Kurzzeitlagerung

Züttel erläuterte in seinem Übersichtsartikel von 2004^[9], wie Wasserstoff derzeit in kleinem Maßstab für industrielle Zwecke gespeichert wird. Er berichtete ausführlich über sechs Speichermethoden und -phänomene:

- Hochdruck-Gasflaschen (bis 800 bar): Hochdruck-Gasflaschen mit einem maximalen Druck von 20 MPa sind ein häufig verwendetes Speichersystem. Es gibt leichte Verbundflaschen, die einem Druck bis zu 80 MPa standhalten und eine volumetrische Dichte von 36 kg/m³ erreichen können (etwa die Hälfte von flüssigem H² bei normalem Siedepunkt). Wasserstoff kann mit herkömmlichen mechanischen Kolbenkompressoren verdichtet werden.
- Flüssiger Wasserstoff in kryogenen Tanks (bei 21 K): Aufgrund der niedrigen kritischen Temperatur von Wasserstoff (33 K) kann flüssiger Wasserstoff nur in offenen Systemen gespeichert werden, da oberhalb der kritischen Temperatur keine flüssige Phase existiert. In einem geschlossenen Speichersystem kann der Druck bei Raumtemperatur auf etwa 104 bar ansteigen. Die volumetrische Dichte von flüssigem Wasserstoff beträgt 70,8 kg/m³ und ist etwas höher als die von festem Wasserstoff (70,6 kg/m³). Die Herausforderungen bei der Speicherung von Flüssigwasserstoff sind der energieeffiziente Verflüssigungsprozess und die thermische Isolierung des kryogenen Speicherbehälters, um das Verdampfen des Wasserstoffs zu verringern.
- Der einfachste Verflüssigungskreislauf ist der Joule-Thomson-Kreislauf (Linde-Kreislauf). Das Gas wird zunächst komprimiert und dann in einem Wärmetauscher abgekühlt, bevor es durch ein Drosselventil strömt und der Joule-Thomson-Effekt für eine isenthalpe Entspannung sorgt, die das Gas verflüssigt. Das abgekühlte Gas wird von der Flüssigkeit getrennt und über den Wärmetauscher in den Kompressor zurückgeführt (Flynn 1992). Wasserstoff hingegen erwärmt sich beim Entspannen Raumtemperatur. Damit Wasserstoff bei der Entspannung muss seine Temperatur unter seiner Inversionstemperatur von 202 K liegen.

- Daher wird Wasserstoff in der Regel mit flüssigem Stickstoff (78 K) vorgekühlt, bevor der erste Entspannungsschritt erfolgt. Die Verdampfungsrate von Wasserstoff in einem Flüssigwasserstoffspeicher aufgrund von Wärmelecks hängt von der Größe, der Form und der Wärmeisolierung des Behälters ab.
- · Physisorption von Wasserstoff an Materialien mit einer großen spezifischen Oberfläche (bei T < 100 K): Der Ursprung der Physisorption von Gasmolekülen an der Oberfläche eines Festkörpers sind resonante Fluktuationen der Ladungsverteilungen und werden daher als dispersive Wechselwirkungen oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen bezeichnet. Bei der Physisorption kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen einem Gasmolekül und mehreren Atomen an der Oberfläche des Festkörpers. Die Physisorption von Wasserstoff an Kohlenstoff-Nanostrukturen ist Gegenstand zahlreicher Studien und Berichte. Darüber hinaus wurde auch die Zeolithen Wasserstoffabsorption von unterschiedlicher Porenstruktur und Zusammensetzung unter verschiedenen Temperatur- und Druckbedingungen analysiert. Die großen Vorteile der Physisorption für die Wasserstoffspeicherung sind der niedrige Betriebsdruck, die relativ geringen Kosten der beteiligten Materialien und die einfache Konstruktion des Speichersystems. Die relativ geringe Menge des am Kohlenstoff adsorbiertem Wasserstoffs und die dafür erforderlichen niedrigen Temperaturen sind ein wesentlicher Nachteil der Wasserstoffspeicherung auf der Grundlage von Physisorption.
- Metallhydride, H₂ absorbiert an Zwischengitterplätze in einem Wirtsmetall (bei Umgebungsdruck und temperatur): Wasserstoff reagiert bei erhöhter Temperatur mit vielen Übergangsmetallen und ihren Legierungen unter Bildung von Hydriden. Die elektropositiven Elemente sind die reaktionsfreudigsten, d. h. Scandium, Yttrium, die Lanthaniden, die Actiniden sowie die Mitglieder der Titan- und Vanadiumgruppen. Die binären Hydride der Übergangsmetalle haben überwiegend metallischen Charakter und werden gewöhnlich als Metallhydride bezeichnet.

Sie sind gute elektrische Leiter, haben ein metallisches oder graphitähnliches Aussehen und können oft mit Quecksilber benetzt werden. Die Gitterstruktur ist die eines typischen Metalls mit Wasserstoffatomen an den Zwischengitterplätzen; daher werden sie auch interstitielle Hydride genannt. Eines der interessantesten Merkmale der Metallhydride ist die extrem hohe volumetrische Dichte der im Wirtsgitter vorhandenen Wasserstoffatome. Metallische Hydride erreichen eine volumetrische Wasserstoffdichte von 115 kg/m³, z. B. LaNi5. Die meisten Metallhydride absorbieren Wasserstoff bis zu einem Verhältnis von Wasserstoff zu Metall von H/M = 2.

- Komplexe Hydride, chemisch gebundenes H₂ in kovalenten und ionischen Verbindungen (bei Umgebungsdruck): Die leichten Elemente der Gruppen eins, zwei und drei (z. B. Li, Mg, B, Al) bilden eine große Vielfalt von Metall-Wasserstoff-Komplexen. Besonders interessant sind sie aufgrund ihres geringen Gewichts und der Anzahl der Wasserstoffatome pro Metallatom, die in vielen Fällen 2 beträgt. Der wesentliche Unterschied zwischen den komplexen Hydriden und den oben beschriebenen Metallhydriden ist der Übergang zu einer ionischen oder Verbindung kovalenten der Metalle Wasserstoffaufnahme. Hydride mit einem Wasserstoff-Metall-Verhältnis von > 2 sind ionische oder kovalente Verbindungen und gehören zu den komplexen Hydriden. Es wurden auch höhere Verhältnisse bis zu H/M = 4,5, z. B. BaReH9 (Yvon 1998, siehe [9] für das Originalzitat), gefunden.
- Durch die Oxidation reaktiver Metalle, z. B. Li, Na, Mg, Al, Zn mit Wasser: Wasserstoff kann aus Metallen und chemischen Verbindungen erzeugt werden, die mit Wasser reagieren. Die größte Herausforderung bei dieser Speichermethode ist die Reversibilität und die Kontrolle des thermischen Reduktionsprozesses zur Erzeugung des Metalls in einem Solarofen. Eine weitere indirekte Möglichkeit der Wasserstoffnutzung sind in Wasser gelöste komplexe Hydride als Brennstoff. Borohydride in alkalischen Medien sind aufgrund ihrer hohen Energie- und Leistungsdichte potenzielle Brennstoffe für Brennstoffzellen.

Die Speichereffizienz wird in der Regel anhand von zwei Parametern gemessen: der gravimetrischen Dichte (GD), d. h. dem prozentualen Anteil des gespeicherten Wasserstoffs am Gesamtgewicht des Systems (Wasserstoff + Behälter) und der volumetrischen Dichte (VD), d. h. der gespeicherte Wasserstoffmasse pro Volumeneinheit des Systems.

Beide Parameter sind wichtig, da ein Wasserstoffspeicher für die praktische Anwendung sowohl leicht als auch kompakt sein muss^[26]. In Abbildung 13 geben Edwards et al.^[27] die gravimetrischen und volumetrischen Dichten verschiedener Wasserstoffspeicher an.

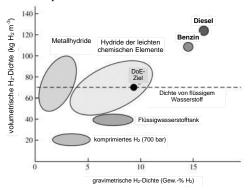


Abbildung 13: Gravimetrische und volumetrische Dichten verschiedener Wasserstoffspeicheroptionen (Hinweis: Gewicht und Volumen des Speicherbehälters sind enthalten). Das "DoE-Ziel" ist das Ziel des US Department of Energy (US-Energieministerium) für das Jahr 2015 für ein "ideales" Wasserstoffspeichermaterial. Metallhydride sind herkömmliche Schwermetallhydride wie LaNi5 usw.^{127]}.

In dem Artikel heißt es, "dass sich zunehmend die Erkenntnis durchsetzt, dass die Speicherung von Wasserstoff in fester Form Verwendung ionisch-kovalenter Hydride leichter Elemente wie Lithium, Bor, Natrium, Magnesium und Aluminium (oder einer Kombination dieser Elemente) die einzige Methode darstellt, mit der sich die erforderlichen gravimetrischen und volumetrischen Zieldichten erreichen lassen. Für den Transport sollte ein geeignetes festes Speichermaterial in der Lage sein, einen hohen Gewichtsanteil und eine hohe Volumendichte von Wasserstoff zu speichern und Wasserstoff bei oder nahe Raumtemperatur und -druck schnell zu absorbieren und zu desorbieren. Idealerweise sollte ein solches Material aus kostengünstigen Materialien mit einer energiearmen Präparationsmethode hergestellt werden, resistent gegenüber Verunreinigungen im Spurenbereich sein, eine gute Wärmeleitfähigkeit in geladenem und ungeladenem Zustand aufweisen, sicher und wiederverwendbar sein, wenn es der Luft über Regenerationsausgesetzt wird und Recyclingfähigkeit verfügen. Das ist zweifelsohne eine anspruchsvolle Liste von Voraussetzungen für das ideale Speichermaterial und derzeit gibt es kein einziges Material, das sie alle erfüllt"[27].

5.2 Lagerung großer Mengen/Langzeitlagerung

Für den Ersatz von fossilen Brennstoffen und Erdgas durch Wasserstoff gibt es eine beachtliche Anzahl von Forschungsarbeiten oder Meilensteinen. Wasserstoff gilt auch als Energieträger, der die saisonalen Schwankungen erneuerbarer Energien ausgleichen kann. Aufgrund seines hohen Energiepotenzials kann Wasserstoff bis zu 60 % des für nichtindustrielle Zwecke verwendeten Erdgases ersetzen^[28]. Die größte Sorge bleibt jedoch die Menge an Wasserstoff, die benötigt wird, um andere Energiequellen in allen Sektoren zu ersetzen. Weltweit gibt es einige Beispiele dafür, dass Wasserstoff auf Basis der Erfahrung mit der unterirdischen Speicherung von Erdgas zusammen mit anderen Gasen oder in reiner Form in geologischen Lagerstätten gespeichert wurde. Diese geologischen Lagerstätten werden als UWS bezeichnet.

Untersuchungen zufolge könnte dies eine wirtschaftliche Lösung sein, um große Mengen an Wasserstoff zu speichern, die Energieversorgung, -nachfrage und -preise zu regulieren und der Industrie eine Notfallversorgung mit Wasserstoff zu bieten^[7]. In der Literatur werden hauptsächlich vier Arten geologischer Reservoire als UWS diskutiert: 1) Salzkavernen, 2) Grundwasserleiter, 3) erschöpfte Öl- und Gaslagerstätten und 4) Kavernen in Hartgestein. Einige Forscher nennen als weitere Option auch stillgelegte Bergwerke, die in einigen Teilen der Welt zur Speicherung von Erdgas genutzt werden. Małachowska et al.^[8] haben die allgemeinen Merkmale, Vorteile, Nachteile und die Nutzung für mögliche großmaßstäbliche UWS zusammengefasst (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Vergleich möglicher UWS (abgeändert nach Małachowska et al. [8])

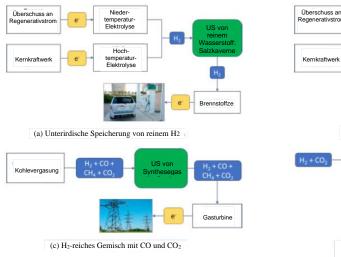
Geologische Formation	Allgemeines	Vorteile	Nachteile	Nutzung
Salzkavernen	Künstliche unterirdische Hohlräume in Salzstöcken oder Salzschichten, die durch eine kontrollierte Injektion von Süßwasser und Auswaschen von Salz entstehen.	Die plastischen Eigenschaften des Salzes schützen Kavernen vor dem Auftreten und der Ausbreitung von Rissen und vor Undichtigkeit. In seltenen Fällen können Bakterien in hochkonzentrierter Salzsole gedeihen. Reines H ₂ kann gespeichert werden (kein Verlust von H ₂ durch Umwandlung in andere Gase).	Begrenztes Kavernenvolumen im Vergleich zu einem Grundwasserleiter/erschöpften Reservoir. Aufgrund der rheologischen Eigenschaften des Salzes (Verformung des Salzes bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur) ist es schwierig, die Stabilität in größeren Tiefen zu erhalten.	Salzkavernen im Vereinigten Königreich und in den USA zur Speicherung von reinem Wasserstoff.
Grundwasserleiter	Poröse und durchlässige Gesteinsformationen (in der Regel Sandstein oder Karbonatgestein), die Süß- oder Salzwasser enthalten.	Verfügbarkeit – häufig in allen Sedimentbecken, oft in der Nähe von Energieverbrauchern wie Großstädten. Hohe Kapazität.	Die geologische Struktur ist in der Regel unbekannt und es sind beträchtliche Investitionskosten sowie zeitaufwändige Explorationsarbeiten erforderlich. Mögliche Gasverluste durch das Vorhandensein von Wasser, biologische und chemische Reaktionen.	Erdgas- und Kohlendioxidspeicherung (Belgien, Dänemark, Norwegen, Frankreich und Deutschland), wenn weder erschöpfte Gas- oder Ölfelder noch Kavernen zur Verfügung stehen.
Erschöpfte Gas- und Ölfelder	Durchlässige Sandsteine oder Karbonatgesteine	Bestehende ober- und unterirdische Infrastruktur. Die geologische Struktur ist in der Regel gut bekannt, was die Investitionskosten senkt. Das in erschöpften Gasfeldern verbliebene Gas kann als Kissengas dienen.	Kohlenwasserstoffrückstände in Ölfeldern verringert die Reinheit des Wasserstoffs. Die Möglichkeit chemischer Reaktionen (z. B. Umwandlung von Wasserstoff in Methan) und die Auflösung von Wasserstoff im Öl – Wasserstoffverluste.	Erdgasspeicherung
Stillgelegte Bergwerke	Lagerstätte nach Abbau der Vorkommen	Vorhandene Infrastruktur. Zahlreiche stillgelegte Bergwerke in verschiedenen geologischen Formationen in ganz Europa.	Konzipiert und gebaut zur Gewinnung natürlicher Ressourcen und nicht zur Lagerung eines Gases – Sicherheitsprobleme.	Es gibt nur wenige Beispiele für die Umwandlung stillgelegter Bergwerke in Gasspeicher. Erdgasspeicher in Belgien, den USA und Deutschland (wegen der hohen Kosten für die Versiegelung der Schächte inzwischen geschlossen).
Kavernen in Hartgestein	Massive, homogene Gesteine (z. B. metamorphe, kristalline Gesteine wie Granit und Gneis) mit minimalen strukturellen Schwächen, großer mechanischer Festigkeit und geringer Durchlässigkeit.	Ausgekleidete Felskavernen haben geeignete Parameter für die Gasspeicherung.	Notwendigkeit einer zusätzlichen Abdichtung durch Grundwassermanagement oder Auskleidung des Wirtgesteins – zusätzliche Investitionskosten.	Lagerung von flüssigen Kohlenwasserstoffen in Europa (vor allem in Skandinavien aufgrund der günstigen geologischen Strukturen) seit den 1950er Jahren. Die Erdgaskaverne in der Tschechischen Republik (Háje) und in Schweden (Skallen).

5.3 Gasarten

Panfilov^[7] schrieb über vier Arten von UWS, die auf der Form der ursprünglich erzeugten Energie, der Form der verbrauchten Endenergie, den Methoden der Energieumwandlung und der Kombination dieser Elemente beruhen. Er erklärte, dass für die Speicherung von reinem Wasserstoff zur späteren Verwendung in Brennstoffzellen die chemische Umwandlung von Wasserstoff während der Speicherung verboten werden sollte. Soll der Wasserstoff dagegen für Gasturbinen verwendet oder in Erdgasleitungen eingespeist werden, ist wahrscheinlich die Anreicherung des gespeicherten Gases mit Methan oder anderen Energieträgern zu begrüßen.

- Unterirdische Speicherung von reinem Wasserstoff: Dieser Wasserstoff ist für die Verwendung in Brennstoffzellen bestimmt, wo er in Strom für Fahrzeuge umgewandelt wird. Salzkavernen sind die beste Wahl für die Speicherung von hochreinem Wasserstoff.
- Unterirdische Speicherung eines Gemischs mit wasserstoffarmem Erdgas: Reiner Wasserstoff aus der Wasserelektrolyse wird in kleinen Mengen (6 - 15 %) in einen unterirdischen Erdgasspeicher eingespeist. Die geringe H₂-Menge stellt sicher, dass das Energiepotenzial des gespeicherten Gases nicht wesentlich reduziert wird und verhindert Schäden an der bestehenden Infrastruktur (Versprödung). Das Gas wird als Brennstoff verwendet. Das Gemisch aus H₂ und CH₄ kann nach der Speicherung auch getrennt werden, um reinen Wasserstoff zu erhalten.
- Unterirdische Speicherung von wasserstoffreichen Gemischen mit CO, CH4 und CO2 (Synthesegas oder Stadtgas): Synthesegas ist ein Gemisch aus H2 (20 - 40 %) und CO, während das Gemisch aus H2 (50 - 60 %), CO und CH4 als Stadtgas bezeichnet wird. Beide können in einem Grundwasserleiter, einer erschöpften Gaslagerstätte oder einer Salzkaverne gespeichert werden. Das gespeicherte Gas kann in zwei Formen genutzt werden: als Strom, der durch thermomechanische Umwandlung in Gasturbinen gewonnen wird, und als Brennstoff (Stadtgas) für Beleuchtung und Beheizung ohne jegliche Umwandlung.
- Unterirdischer Methanisierungsreaktor (UMR): Das Gemisch aus H2 und CO2 in einem Grundwasserleiter oder einer erschöpften Gaslagerstätte kann von Methanbakterien durch Initiierung der Sabatier-Reaktion in Methan umgewandelt werden. Der Prozess kann von den Bakterien bei niedrigen Temperaturen eingeleitet werden. Das dabei entstehende Gas wird in das Erdgasnetz eingespeist und als Brennstoff verwendet.

Die Übersichtsarbeit von Liebscher et al.^[29] enthält eine zusammengestellte Karte (Abbildung 15) von Europa mit der Verteilung von Sedimentbecken und Salzlagerstätten, die für eine unterirdische Gasspeicherung erkundet werden können. Einige von ihnen befinden sich bereits in der Forschungsphase für Pilotprojekte. Die Karte wird in diesen Bericht zur Veranschaulichung der laufenden Forschungsanstrengungen für UWS aufgenommen.



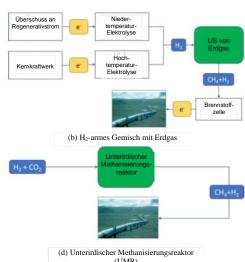


Abbildung 14: Energiekreislauf der vier Haupttypen von UWS^[7]

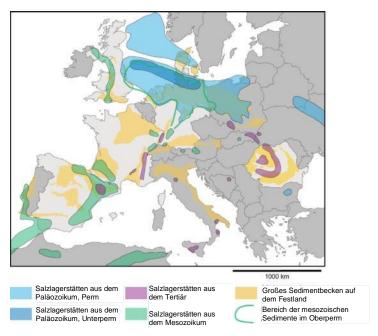


Abbildung 15: Geografische Verteilung größerer Sedimentbecken und Salzlagerstätten auf dem Festland in Europa, die potenzielle geologische Voraussetzungen für die Wasserstoffspeicherung in salinen Grundwasserleitern, erschöpften Gas- und Ölspeichern und Salzkavernen bieten. Abgeändert und zusammengestellt von Libescher et al.^[29] nach dem HyUnder Assessment Report (2013).

5.4 Flüssige Wasserstoffträger: Ammoniak

In der aktuellen Forschung und Literatur arbeiten viele Forscher an der Speicherung von Wasserstoff in anderen Formen wie Ammoniak und Methanol. Aziz et al.^[30] untersuchten den aktuellen Stand der Technik für die Speicherung von Wasserstoff in Form von Ammoniak. Die Übersichtsarbeit befasst sich mit verschiedenen potenziellen heutigen und zukünftigen Technologien für die Herstellung, Speicherung und

Nutzung von Ammoniak. Tabelle 5 zeigt einen Vergleich der Eigenschaften von anderen gängigen Wasserstoffderivaten mit denen von Ammoniak. Der Vergleich führt zu dem Ergebnis, dass flüssiges Ammoniak aufgrund seiner höheren Dichte und anderer physikalischer Eigenschaften wesentlich einfacher zu speichern ist als Wasserstoff. Methanol könnte zu einem Konkurrenten werden, bei der Synthese, Nutzung und Zersetzung von Methanol wird allerdings CO₂ freigesetzt^[30].

Tabelle 5: Vergleich der Eigenschaften von komprimiertem Wasserstoff, flüssigem Wasserstoff, Methanol und flüssigem Ammoniak (siehe Aziz et al. [30] für die Originalreferenz).

Eigenschaften	Einheit	Komprimierter Wasserstoff	Flüssiger Wasserstoff	Methanol	Flüssiges Ammoniak
Speicherverfahren	-	Komprimierung	Verflüssigung	Umgebungstemp.	Verflüssigung
Temperatur	°C	25 (Raum)	-252,9	25 (Raum)	25 (Raum)
Speicherdruck	MPa	69	0,1	0,1	0,99
Dichte	kg/m3	39	70,8	792	600
Explosionsgrenze in Luft	Vol%	4 - 75	4 - 75	6,7 - 36	15 - 28
Gravimetrische Energiedichte (Hu)	MJ/kg	120	120	20,1	18,6
Volumetrische Energiedichte					
(Hu)	MJ/L	4,5	8,49	15,8	12,7
Gravimetrischer Wasserstoffgehalt	Gew%	100	100	12,5	17,8
Volumetrischer Wasserstoffgehalt	kg-H2/m3	42,2	70,8	99	121
				Katalytische	Katalytische
Freisetzung von Wasserstoff	-	Druckentlastung	Verdunstung	Zersetzung	Zersetzung
				$T > 200 ^{\circ}C$	$T>400~^{\circ}C$
Energie zur Wasserstoffgewinnung	kJ/mol-H2	-	0,907	16,3	30,6

Ammoniak kann hauptsächlich drei Umwandlungstechnologien hergestellt werden: Haber-Bosch, elektrochemische und thermochemische Kreislaufverfahren. Das Haber-Bosch-Verfahren wurde vor etwa 100 Jahren von Fritz Haber und Carl Bosch erfunden und ist im Vergleich zu den anderen Verfahren weit entwickelt. Die Ammoniaksynthese erfolgt nach der Reaktion 3 $H_2 + N_2 \leftrightarrows 2 \text{ NH}_3$ $(\Delta H \circ 27 \circ C = -46,35 \text{ kJ/mol})$. Die Herstellung von Ammoniak aus Erdgas erfolgt durch die Reaktion von Methan (Erdgas) mit Wasserdampf und Luft, verbunden mit der anschließenden Entfernung von Wasser und CO2. Die Produkte dieses Prozesses sind Wasserstoff und Stickstoff, die das Ausgangsmaterial für die Ammoniaksynthese (Abbildung 16)^[30]. eigentliche bilden Flüssiges Ammoniak kann

in Druckbehältern (20 °C, 10 bar), halbkryogenen Behältern (0 °C, 4 bar) und kryogenen Großtanks (-33 °C) gespeichert werden. Londe erwähnt in seinem Geostock-Artikel^[31] die Möglichkeit einer unterirdischen Speicherung von Ammoniak, wenn kein Salz vorhanden ist. Ammoniak könnte in Kavernen in Hartgestein in fast jeder Gesteinsart gespeichert werden, sofern es stabil genug ist, um ohne schwere Stützkonstruktionen ausgehöhlt zu werden. Die unterirdische Speicherung von Ammoniak ist jedoch nicht einfach, da Ammoniak eine hohe Affinität für Wasser hat und die Auflösung von Ammoniak in Wasser stark exotherm abläuft (2000 kJ/kg Ammoniak). Daher muss Ammoniak vom Wasser getrennt werden. In Kavernen im Hartgestein würde das den Einsatz einer Stahlauskleidung erfordern (Abbildung 17).

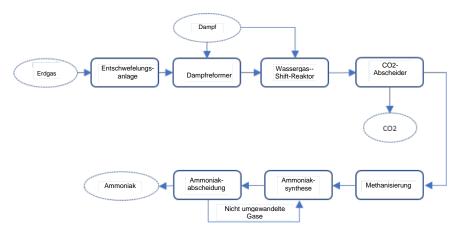


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Ammoniakherstellung aus Erdgas nach dem Haber-Bosch-Verfahren^[30]

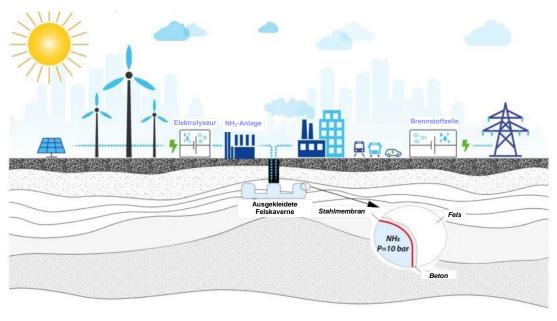


Abbildung 17: Ausgekleidete Felskaverne für die Ammoniakspeicherung^[31]

6. Kriterien für UWS

Es ist inzwischen allgemein bekannt, dass die Kriterien für die Auswahl unterirdischer Erdgaslagerstätten auch für die Erschließung von Wasserstoffspeichern angewendet werden können. Die technische Umstellung von der Erdgasspeicherung auf die Wasserstoffspeicherung ist jedoch nicht eins zu eins möglich. Wasserstoff hat andere physikalisch-chemische Eigenschaften als Erdgas und Kohlendioxid und das Verhalten von Wasserstoff untertage muss weiter erforscht werden.

Einige wichtige Aspekte sind jedoch aus Laborexperimenten, Daten von erschöpften Gasreservoiren, Stadtgas- oder Synthesegasspeichern und reinen Wasserstoffspeichern bekannt. Erschöpfte Gaslagerstätten erfüllen aufgrund der bereits vorhandenen Daten und Infrastruktur die Kriterien für Lagerung und der Betriebsfähigkeit. Bei Grundwasserleitern bleiben die Struktur, die Mobilität des Wassers und die Abdichtung wichtige Kriterien. Im Fall von Salzkavernen erfolgt die Abdichtung durch das undurchlässige Wirtsgestein.

Eine Reihe von Faktoren begrenzt die maximale Tiefe und den maximalen Druck, die/der für die unterirdische Speicherung wünschenswert sind. Dazu gehören die Kosten für Bohrungen oder das Abteufen von Schächten, die Kosten für die Verdichtung und das geothermische Gefälle, da hohe Speichertemperaturen die durch einen höheren Druck gewonnene volumetrische Effizienz teilweise ausgleichen^[32]. Außer bei erschöpften Feldern und Grundwasserleitern sind die höheren Explorationskosten in größerer Tiefe ebenfalls ein begrenzender Faktor, während die Speichertiefe in Salzkavernen durch die rheologischen Eigenschaften des Salzes begrenzt ist^[32].

Da Wasserstoff ein Gas mit geringer Dichte ist (0,089 kg/m³ bei 0 °C und 1 atm), gestaltet sich seine Lagerung schwierig. Ein Kilogramm H₂ nimmt 11 m³ ein, sodass es komprimiert oder verflüssigt werden muss, um es mit einer angemessenen Massenoder Energiedichte nutzen und speichern zu können^[33]. Je höher der Speicherdruck ist, umso weniger Volumen wird für eine bestimmte Menge an gespeichertem Gas benötigt. Je höher der Druck, umso mehr Gas kann in einem bestimmten Volumen gespeichert werden. Für die Annäherung an die Speicherkapazität ist das ideale Gasgesetz im Allgemeinen ausreichend; die Superkompressibilität von Erdgas begünstigt außerdem Speicherdrücke unter 137,8951 bar (2000 psi)^[32].

Geologische Reservoire sind die einzige Möglichkeit zur Speicherung großer Mengen an Wasserstoff. Diese gibt es in Form von Salzkavernen oder porösen Medien, d. h. Grundwasserleitern oder erschöpften Erdgaslagerstätten. Darüber hinaus sind sie sicher, da sie den Kontakt mit Luftsauerstoff verhindern (ein Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff ist praktisch bei jeder Konzentration explosiv)^[7]. Diese unterirdischen Einrichtungen haben im Hinblick auf die Gasspeicherung erhebliche Vorteile gegenüber oberirdischen Anlagen, u. a. erhöhte Sicherheit, geringere Kosten, besseres Raummanagement und die breite Verfügbarkeit geeigneter geologischer Strukturen^[33].

6.1 Porenspeicher

Bouteldja et al.^[34] haben acht Hauptkriterien für die Auswahl und Bewertung von erschöpften Lagerstätten und Grundwasserleitern für die Umwandlung in UWS aufgelistet und schlagen vor, Lagerstätten mit einer Nettomächtigkeit zwischen 3 und 100 Metern, einer Mindestfläche von 0,3 km² und einer Höchstfläche von 60 km² sowie einer maximalen Tiefe von 2500 m anzustreben.

- · Vorzugsweise Lagerstätten mit guter Mächtigkeit;
- Eine gut abgegrenzte Struktur mit beträchtlicher Abschlusshöhe;
- Effizienz der abdichtenden Deckschicht (was bei einem Grundwasserleiter schwierig zu beurteilen und nachzuweisen sein könnte);
- Gute und gut verbundene Porositäten und hohe Durchlässigkeiten für jede Lagerstättenzone;
- Ein "tankartiger" Produktionsmechanismus (Einfluss von Kissengas), auch wenn in einigen Fällen ein gleichmäßiger Wassertrieb von Vorteil sein kann (Druckunterstützung);

- Eine Tiefe, die einen für die Versorgung mit Netzdruck ausreichenden Druckbereich zulässt;
- Formationsfluide, die nur geringe Auswirkungen auf die Qualität des Speichergases haben und wahrscheinlich keine Korrosionsprobleme verursachen (Süßgas, Formationswasser mit niedrigem Salzgehalt usw.);
- Darüber hinaus wird für erschöpfte Felder eine gut dokumentierte Explorations- und Produktionshistorie erwartet.

Die Autoren haben für den Auswahlprozess einige Richtgrößen in Bezug auf die Lagerstätteneigenschaften festgelegt (siehe Tabelle 1 im Bericht^[34]). Die Auswahl- und Bewertungskriterien wurden auf Grundlage der Merkmale von 564 weltweit betriebenen unterirdischen Gaslagerstätten in porösen Medien festgelegt (6 in Grundwasserleitern und 488 in erschöpften Kohlenwasserstoff-Feldern).

Tabelle 6 und Abbildung 18 zeigen Merkmale und Lage der H2STORE-Forschungsstandorte in Deutschland. Bei den Lagerstätten handelte es sich überwiegend um klastische Lagerstätten.

Die Merkmale der genannten Lagerstätten können als Ausgangspunkt für die Vorauswahl geologischer Lagerstätten betrachtet werden.

Tabelle 6: Überblick über die H2STORE-Forschungsgebiete (Abbildung 18) und ihre geologischen/strukturellen Unterschiede als Lagerstätten [35]

	(1) Bayern	(2) Brandenburg	(3) Niedersachsen	(4) Thüringen	(5) Sachsen-Anhalt
Alter	~25 Ma	~225 Ma	~250 Ma	∼250 Ma	~270 Ma
Stratigraphie	Tertiär	Keuper	Frühmittelalterlicher Buntsandstein	Frühmittelalterlicher Buntsandstein	Rotliegend
Aktuelle Tiefen	~1600 m	~650 m	~1700 m	∼800 m	~3500 m
Aktuelle Temperatur	~53 - 60 °C	~40 °C	~55 - 122 °C	~40 - 80 °C	~125 °C
Fazies	Molasse (Turbidite und Murgang)	Fluviatil, Flachwasse	r Salztonebene	Salztonebene, fluviatil	Salztonebene
Lithologie	heterogen (Sand- & Tonstein, Karbonatklasten)	heterogen (Sand-, Schluff- und Tonstein)	heterogen (Ooid-, Schluff-, Sand- und Tonstein)	Schluff- & Sandstein	Schluff- & Sandstein
Lagerstättentyp	Gasspeicher	CO2-Speicher	Gasspeicher	erschöpfte Gaslagerstätte	erschöpfte Gaslagerstätte
Deckschicht	oberflächennahes marines Kalkgesteir und klastische Sedimente	n massiver Tonstein & Karbonat	mariner Schiefer, Sulfat, Halit	mariner Schiefer, Sulfat, Halit	Salz & Karbonat

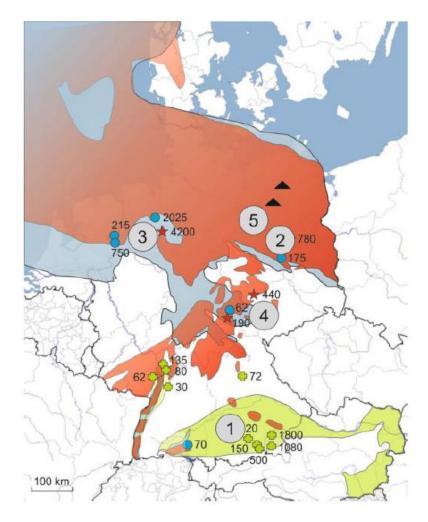


Abbildung 18: Lagerstätten und Forschungsstandorte (Nr. 1 - 5, siehe Tab. 1) des H2STORE-Projekts in Deutschland. In Rot = perm-karbonische Schichten, in Hellblau = früh-triassische Schichten und in Grün = tertiäre Schichten. Die Symbole kennzeichnen genutzte Lagerstätten (rote Sterne, blaue Punkte, grüne Kreuze) und im Bau befindliche Lagerstätte (schwarze Dreiecke). Die Zahlen beziehen sich auf die Speicherkapazität in Mio. m³^[35].

6.2 Salzkavernen

Małachowska et al.[8] untersuchten das Potenzial von in Polen für die unterirdische Salzkavernen Wasserstoffspeicherung. Sie verglichen ihre simulierte Kaverne mit potenziellen Salzkavernen auf der ganzen Welt. Tabelle 7 gibt einen Überblick über die Merkmale der in Frage kommenden Salzkavernen. Unterhalb von 6000 Fuß (1828,8 m) kommt es aufgrund des höheren Drucks und der höheren Temperatur zu einer stärkeren Verformung des Salzes und die Stabilität ist selbst bei gut geplanten und gebauten Kavernen nur schwer zu gewährleisten [36]. Die Größe der Kavernen hängt von der Mächtigkeit der Salzflöze ab, aber auch von deren Porosität und Durchlässigkeit, die für die Nutzung als Speicher so gering wie möglich sein sollten, da das Gas ansonsten aus dem Speicher in die umliegenden Schichten entweichen und kostspielige Wasserstoffverluste verursachen könnte. Kavernen haben in der Regel eine Kapazität von etwa 30.000 ³ bis über 700.000 m³. Die Temperatur in den Kavernen schwankt zwischen etwa 40 °C und weniger als 260 °C, während der Druck von 4 MPa bis 24 MPa reicht, aber meist bei 10 MPa liegt^[8]. Abbildung 19 veranschaulicht die

unterschiedlichen Formen und Tiefen von Salzkavernen weltweit, zusammengestellt von Małachowska et al^[8].

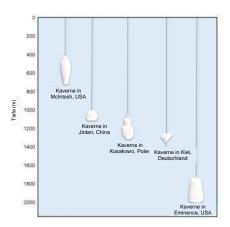


Tabelle 7: Merkmale potenzieller Salzkavernen für Wasserstoff^[8]

Lage	Abmessungen	Kapazität (m³)	Geologie	Druck- verhältnisse (MPa)	Weitere Informationen
Simulierte Kaverne	Mächtigkeit: mindestens 30 m; Tiefe: 30 m	565000	Dichte der Salzformation: 2200 kg/m³; spezifische Wärme der Salzformation: 840 J/kgK; Wärmeleitfähigkeit: 5,24 W/mK		Hohe Porosität und Durchlässigkeit.
Deutschland	Mächtigkeit: 280 m; Höhe * Durchmesser: 150 * 20 m.	300000	Präkambrische bis quartäre Salzgesteine (Schichten von 400 - 2000 m)	4,6-7,2	Temperatur: > 100 °C, Wasserarmut, hohe Porosität und Durchlässigkeit
Vereinigtes Königreich (Salzbecken in Cheshire, Nordwest- England)	Mächtigkeit: 250 m; Tiefe: 600 - 1200 m; Höhe * Durchmesser: 60 - 80 * 80 - 100 m	100000-300000	Verschiedene Anteile von Halit, Anhydrit, Gips, K-Mg-Mineralien und anderen Mineralien. Mineralien kommen als Beimischung in Steinsalzschichten vor: Anhydrit, Gips, Carnallit, Kainit, Langbeinit, Bischofit, Polyhalit, Sylvit, Kieserit, Ton, Mineralien, Quarz Salzschicht: 400/500 - 2000 m		Geringe Porosität und Durchlässigkeit
Südwest-Polen	Mächtigkeit: 150 - 1800 m; Tiefe: 1000 - 2000 m	730800	Salzlagerstätten aus dem Oberperm	7,4 - 23,8	Gutes zähelastisches Verhalten, geringe Porosität und Permeabilität, kein Wasser
Rogoźno, Polen	Mächtigkeit: max. 196,3 m; Höhe * Durchmesser: 300 * 49 m	32000	Ton-Sulfat (Gips – Anhydrit)	8 - 10	
Lubień, Polen	Mächtigkeit: max. 893 m		Sulfat (Gips – Anhydrit)	8 - 10	
China	Tiefe: 750 - 1250 m	200000	Der Kavernenbereich – tonhaltiges Steinsalz und Zwischenschichten aus Tonstein (Glauberit-Tonstein, Anhydrit- Tonstein, Tonschiefer, schluffiger Tonstein)	6-16	Geringe Porosität und Durchlässigkeit
China, Provinz Jiangsu, Salzbergwerk Jitan	Tiefe: 900 - 1100 m, Höhe * Durchmesser: 85 * 73 m	210000	Kreidezeitliches bis tertiäres, lakustrisches Salzgestein. Deckgestein und Zwischenschicht, u. a. aus Glauberit, Gips, Anhydrit, Schluffstein		Sehr geringe Porosität und Durchlässigkeit. Vertikale Spannung in situ von 21 - 25 MPa

6.3 Kriterien für unterirdische Methanisierungsreaktoren (UMR)

Das Hychico-BRGM-Pilotprojekt^[37] befasst sich mit dem Potenzial von erschöpften Gaslagerstätten für die Methanproduktion durch biologische Prozesse. Das Pilotprojekt berücksichtigt u. a. die Entfernung zur Wasserstoffanlage, die Größe, die Tiefe, den ursprünglichen Druck sowie die geologischen und mechanischen Bedingungen. Ziel ist die Ermittlung der Faktoren, die zur Produktion von Methan mit Hilfe von Wasserstoff und CO₂ führen könnten, einschließlich der Identifizierung verschiedener Arten von Mikroorganismen, die an solchen Stoffwechselreaktionen beteiligt sein können. Die ausgewählte Lagerstätte ist glaukonitisch, eine Lagerstätte marinen Ursprungs im erschlossenen Becken des Golfes San Jorge im argentinischen Patagonien. Die technischen Daten der Lagerstätte sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: UWS und seine Einflussparameter für die Methanisierung

Eigenschaften der Lagerstätte			
Art der Lagerstätte	Glaukonitisch. Mit Ton bedeckter Sandstein		
Tiefe (m)	815		
Ursprünglicher Druck (bar)	26,5		
Ursprüngliches Gasvolumen (Nm³)	750.000		
Durchschnittliche Mächtigkeit (m)	2,5		
Porosität (%)	25		
Absolute Durchlässigkeit (mD)	500		
H ₂ O-Sättigung (%)	55		
Temperatur (°C)	55		

7. Gas- und Ölfelder in Hessen, Deutschland

Die deutsche Regierung betont in Zusammenarbeit mit Industriepartnern, Forschungsinstituten und Universitäten nachdrücklich die Notwendigkeit, die Anstrengungen zur Energiesicherheit zu beschleunigen und einen besonderen Schwerpunkt auf Energiespeicher zu legen. Der Bericht stellt verschiedene Forschungsprojekte aus Deutschland vor und bietet wertvolle Einblicke in dieses Vorhaben. Abbildung 18 zeigt die Verteilung der Porenspeicher, die im Rahmen des H2STORE-Projekts auf verschiedenen stratigrafischen Ebenen in Deutschland kartiert wurden. Die Karte enthält auch die Standorte der Lagerstätten im nördlichen Oberrheingraben (südliches Hessen), die mit grünen Kreuzen markiert sind. In diesem Abschnitt des Berichts werden die alten Gas- und Ölfelder in Hessen beschrieben (Abbildung 21 und 20). Diese Felder wurden in der Mitte des 20. Jahrhunderts im nördlichen Teil des Oberrheingrabens entdeckt. Im Laufe der Jahre wurden in diesen Feldern Kohlenwasserstoffe aus verschiedenen stratigrafischen Ebenen gewonnen. Was diese Felder für UWS besonders attraktiv macht, sind die vorhandene Infrastruktur und die umfassenden Erfahrungen aus Projekten zur unterirdischen Gasspeicherung (UGS) wie in Stockstadt, Hähnlein und Frankenthal.

Die UGS-Anlage Stockstadt befindet sich im nördlichen Teil des Oberrheingrabens und war ursprünglich ein altes Gasfeld. Wie im Exkursionsbericht von Plein^[38] beschrieben, zeichnet sie sich durch eine antiklinale Struktur aus, die von Verwerfungen mit unterschiedlichen Ausrichtungen begrenzt wird. Die Struktur hat eine ungefähre Mächtigkeit von 40 Metern und ihre Decke befindet sich in einer Tiefe von 360 Metern unter Normalnull. Bei den im UGS Stockstadt genutzten Lagerstätten handelt es sich um zwei unverfestigte Sande des Tertiärs, die als Jungtertiär II bekannt sind. Zu diesen Speichersanden gehören Sand 7 mit einer Mächtigkeit von 5 Metern und Sand 8 mit einer Mächtigkeit von 15 Metern. Diese beiden Sande sind durch eine 25 Meter dicke Tonschicht getrennt. Die Tiefen von Sand 7 und Sand 8 liegen bei 400 m bzw. 360 m unter Normalnull. Erwähnenswert ist, dass Sand 8 hydraulisch mit dem nahe gelegenen UGS Hähnlein verbunden ist. Die durchschnittliche Porosität der Speichersande im UGS Stockstadt liegt bei 0,35 und die Durchlässigkeit bei über 1 Darcy, wodurch sie sich für die Gasspeicherung eignen. Der in der Nähe gelegene UGS Hähnlein hingegen wird in einem Grundwasserleiter erschlossen, d. h. er nutzt poröse Gesteinsformationen als Speichermedium für Gas.

Die seit 1963 in Betrieb befindliche UGS-Anlage in Stockstadt wurde ursprünglich von der BEB Erdgas Erdöl GmbH entwickelt. Ende 1985 ging sie in den Besitz der Ruhrgas AG über. Seit 2016 betreibt die MND Gas Storage Germany GmbH die beiden UGS-Anlagen Hähnlein und Stockstadt. Zusammengenommen haben diese Anlagen ein Arbeitsgasvolumen (CH4) von etwa 2,3 Terawattstunden (TWh), was einer Menge von 235,4 Millionen Kubikmetern (m³) Gas entspricht.

Der UGS Stockstadt macht etwa 60 % des gesamten Speichervolumens beider Anlagen aus. Wenn wir die Speicherung von H_2 an diesen beiden Standorten in Betracht ziehen, würde das ca. 0,8 TWh ergeben. Um ein Gefühl für die Größenordnung zu bekommen: Wie in Pfeiffer et al. [39] erwähnt, betrug der Stromverbrauch in Schleswig-Holstein (einem Bundesland in Norddeutschland) im Jahr 2011 42,82 x 10^6 GJ (~ 11,89 TWh). Der einwöchige Energiebedarf für das gesamte Bundesland Schleswig-Holstein würde demnach 0.82×10^6 GJ betragen (~ 0.227 TWh).

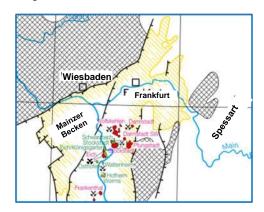


Abbildung 20: Teilkarte mit den Lagen der Kohlenwasserstoff-Felder im Bundesland Hessen.

Das Gasfeld Wolfskehlen liegt 6,8 Kilometer südlich der Stockstadt-Anlage und ist mit dieser strukturell verbunden. Es hat auch ähnliche Abmessungen wie Stockstadt und Hähnlein. Beide Felder haben Gas aus den Sanden des Jungtertiärs I gefördert. Die geologischen, stratigraphischen und tektonischen Merkmale des Gasfelds Wolfskehlen sind in einem Bericht von Dr. E. W. Straub, einem Geologen der Gewerkschaft Elwerath, gut dokumentiert^[40]. Im Wolfskehlen-Wirtsgestein befindet sich der obere Teil der Lagerstätte (Jungtertiär I) in einer Tiefe von etwa 350 bis 365 Metern unter Normalnull (NN), während die Sohle der Lagerstätte in einer Tiefe von 420 bis 450 Metern unter NN liegt. Die Eigenschaften der Lagerstätte ähneln denen der Speichersande in Stockstadt. Es gibt noch einige weitere aufgegebene Kohlenwasserstoff-Felder Darmstadt. in Pfungstadt und Eich (Rheinland-Pfalz).

In den letzten Jahren wurde dieses Gebiet durch die Gewinnung seismischer 3D-Daten zur Ermittlung neuer Perspektiven eingehend erfasst. Darüber hinaus sind die Betriebsdaten für die unterirdischen Gasspeicher (UGS) auf Anfrage zugänglich. Die Durchführung von Machbarkeitsstudien zu diesen Feldern ist von großem Interesse, da damit die Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung, der In-situ-Methanisierung und potenzieller Pilotprojekte in naher Zukunft untersucht werden können.

Diese Felder erfüllen die erforderlichen Kriterien wie geeignete geologische Gegebenheiten, vorhandene Infrastruktur und die Verfügbarkeit relevanter Daten, sodass sie vielversprechende Kandidaten für die weitere Exploration und Erschließung im Zusammenhang mit der Energiespeicherung und Wasserstoffnutzung sind.

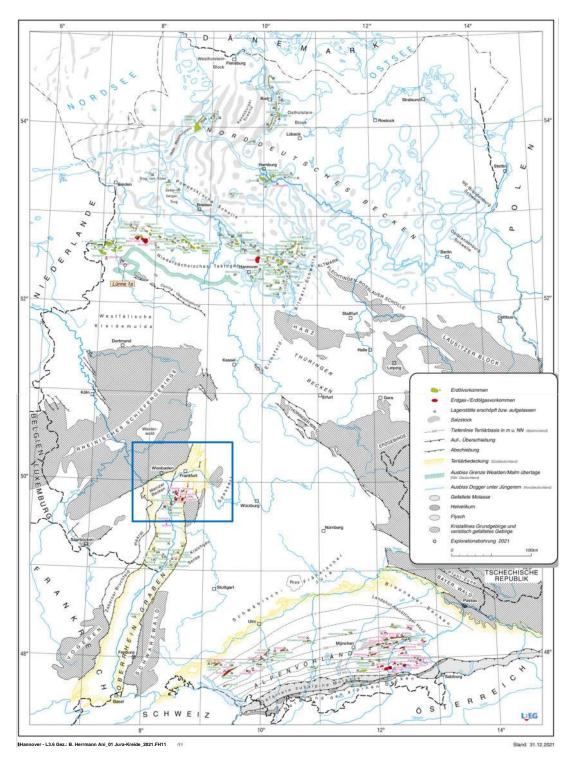


Abbildung 21: Öl- und Gasfelder in Deutschland und Explorationsbohrungen des Jahres 2021, Liegende: Rhät, Jura, Kreide und Känozoikum^[41]

8. Oberirdische Anlagen

Andrews & Shabani^[42] geben einen umfassenden Einblick in den grundlegenden Plan für die Infrastruktur, die erforderlich ist, um Wasserstoff leicht zugänglich für die breite Masse zu machen. In dem Artikel geht es um den Aufbau einer Hierarchie räumlich verteilter Wasserstoffproduktions-, -speicher- und -verteilungszentren, die auf lokale erneuerbare Energiequellen und Ausgangsmaterialien zurückgreifen, um das erforderliche Wasserstoff-Pipelinenetz durch die ergänzende Nutzung von Strom als Hauptenergievektor auf die wichtigsten Ballungsgebiete und Regionen zu beschränken.

Die Autoren schlagen sechs Grundsätze vor, die die Rolle von Wasserstoff in nachhaltigen Energiestrategien sowohl auf globaler als auch auf nationaler Ebene bestimmen sollen:

- Eine Hierarchie nachhaltiger Wasserstoffproduktions-, speicher- und -verteilungszentren, die auf lokale erneuerbare Energiequellen zurückgreifen und Wasserstoff nach Bedarf produzieren;
- Komplementäre Nutzung von Wasserstoff und Elektrizität als Energievektoren zur Minimierung des Ausmaßes neuer Pipelinenetze zur Wasserstoffverteilung;
- Produktion von Wasserstoff aus einer Reihe erneuerbarer Energiequellen und Ausgangsmaterialien, ohne Abhängigkeit von Kernkraft oder CCS, aber mit Anwendung von Energieeffizienzmaßnahmen bis an die wirtschaftliche Grenze in allen Wirtschaftssektoren:
- Anerkennung der komplementären Rolle von Wasserstoffund Batteriespeichern bei einer Reihe von Verkehrsmitteln und Transportleistungen;
- Nutzung von Wasserstoff zur langfristigen Energiespeicherung in zentralisierten Netzen, die weitgehend auf den Einsatz erneuerbarer Energiequellen setzen;
- Massenspeicherung von Wasserstoff als strategische Energiereserve zur Gewährleistung der nationalen und globalen Energiesicherheit in einer Welt, die zunehmend auf erneuerbare Energien setzt.

Die Autoren äußern auch die Tatsache, dass eine ausschließliche "Wasserstoffwirtschaft (WW)" überholt ist, da Strom und Batterien in großem Umfang genutzt würden. Sie schlagen eine Strategie vor, die auf "Wasserstoff in einer nachhaltigen Energiewirtschaft" (Hydrogen In a Sustainable Energy Economy, HISE) setzt. HISE ist fest in den Kontext einer Wirtschaft ohne Treibhausgasemissionen eingebettet, und zwar sowohl im Hinblick auf die Wasserstoffproduktion aus erneuerbaren Energien als auch auf den Wasserstoffverbrauch. Diese Strategie ist also nicht nur eine Reaktion auf die zur Neige gehenden Reserven an fossilen Brennstoffen. Während die WW die zentrale Wasserstoffproduktion durch vorwiegende Nutzung von Sonnen- und Windenergie auf großen, meist abgelegenen Flächen sowie durch Kernkraftwerke und damit die Übertragung von Wasserstoff über sehr große Entfernungen durch Pipelines zu den Verbrauchszentren vorsieht, umfasst HISE die dezentrale Erzeugung von Wasserstoff aus einer Vielzahl von erneuerbaren Energien und Rohstoffen.

Abbildung 22 zeigt den in dem Artikel vorgestellten Aufbau eines dezentralen Systems zur Erzeugung, Speicherung und Verteilung von Wasserstoff. Das Offshore-Wasserstoffzentrum (OWZ) ist auf die Erzeugung von Wasserstoff durch die Elektrolyse von Meerwasser mit Hilfe von Wellen, Gezeiten und/oder Wind ausgelegt. Es können integrierte Offshore-Strukturen entwickelt werden, die sowohl Wellenkraftwerke als auch Offshore-Windkraftanlagen unterstützen, die beide Strom direkt in das Hauptnetz einspeisen und den Überschuss an Elektrolyseure zur Wasserstofferzeugung weiterleiten. Die Meerwasserelektrolyseure werden als integraler Bestandteil von OWZ benötigt. In der Nähe von Küsten-Wasserstoffzentren (KWZ) befinden sich Großanlagen für die Massenspeicherung des von den KWZ erzeugten Wasserstoffs (und des von den erzeugten Wasserstoffs, der Unterwasserpipeline befördert wird), z. B. erschöpfte Erdgasoder Erdöllagerstätten, Grundwasserleiter, ausgeschachtete Felskavernen und ausgesolte Salzkavernen. Die erforderlichen Anlagen für diese Art der Speicherung werden in Abschnitt 10.5 behandelt. Die Elektrolyse von Meerwasser ist eine Option für KWZ, ansonsten ist die Süßwasserelektrolyse die nächste praktikable Option.

Darüber hinaus oder alternativ dazu sind die wichtigsten Optionen für Großanlagen zur Wasserstoffspeicherung an Land Druckgasanlagen mit einem Druck von bis zu 700 bar, Feststoffspeicher auf Basis von Metall- oder chemischen Hydriden oder kohlenstoffbasierte Materialien. Zudem wäre es wünschenswert, KWZ und zugehörige Wasserstoffspeicher in der Nähe von Großstädten zu haben, um die Länge der Pipelines zu minimieren, die für den Transport von Wasserstoff zu Tankstellen für den Straßen-, Schienen-, See- und Luftverkehr erforderlich sind. Wasserstoff direkt aus den Elektrolyseuren und bei Bedarf aus den Speichern wird auch Brennstoffzellen-Kraftwerken zugeführt, die in das Hauptnetz einspeisen, wenn die primäre Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien nicht ausreicht, um die Nachfrage zu decken.

Sonnenstrahlung für die Stromerzeugung in Photovoltaikoder Solarthermie-Anlagen, Wärme, Windkraft, Biomasse und geothermische Energie sind die Ressourcen für das Inland-Wasserstoffzentrum (IWZ). Autonome Wasserstoffzentren (AWZ) sind in den entlegeneren und dünn besiedelten Gebieten eines Landes verteilt oder in neue Wohn- und Gewerbegebiete sowie in landwirtschaftliche und industrielle Anlagen integriert, die in einiger Entfernung vom zentralen Stromnetz liegen. Der Strom für den direkten Verbrauch wird aus Sonnen- und Windenergie erzeugt, wobei der Überschuss Wasserstoffproduktion mittels Elektrolyse von Süßwasser verwendet wird. Wasserstoff wird in dieser Hierarchie in den IWZ auch aus lokaler Non-Food-Biomasse und im Laufe der Zeit möglicherweise durch Photolyse von Süßwasser direkt durch Sonnenstrahlung erzeugt.

Im Falle von Gasgemischen, bei denen zwei oder drei Gase zusammen erzeugt werden, kann H₂ durch den Einsatz der Druckwechseladsorption (Pressure Swing Adsorption, PSA) extrahiert oder gereinigt werden. Diese Technologie wird auch in den Wasserstoffproduktionsanlagen zur Reinigung eingesetzt.

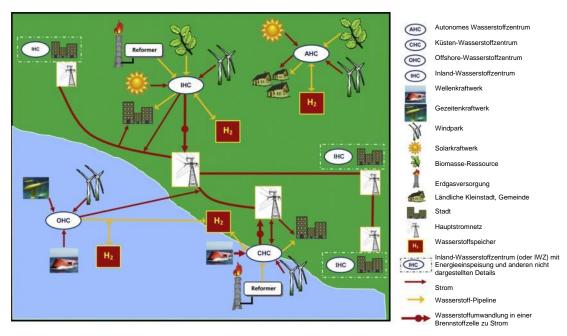


Abbildung 22: Schematische Darstellung der vorgeschlagenen Hierarchie nachhaltiger Wasserstoffzentren mit den wichtigsten erneuerbaren Energieträgern für jede Art von Zentrum, dem lokalen Wasserstoffverteilungssystem und der Verbindung übergeordneter Zentren über das Hauptstromnetz^[42]

26

9. Herausforderungen

Die größte Herausforderung bei der Wasserstofftechnologie ist die Akzeptanz der Öffentlichkeit für dieses Gebiet und der Grund dafür ist das Fehlen ausreichender Daten zur Validierung und praktischer Beispiele. Auch die Kosten für die Technologie sind im Vergleich zu fossilen Brennstoffen sehr hoch. In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Aspekte der unterirdischen Speicherung beschrieben, die weiterer Forschung bedürfen, da es andernfalls zu schwerwiegenden Problemen beim künftigen Betrieb kommen kann.

9.1 Hydrodynamische Eigenschaften

In der Übersichtsarbeit von Muhammed et al.^[43] werden die von mehreren Forschern untersuchten Einflussparameter im Zusammenhang mit UWS aufgeführt. In der Arbeit werden die Parameter in drei weitgefasste Faktoren gegliedert: i) Feststofffaktoren, ii) Flüssigkeitsfaktoren und iii) Feststoffflüssigkeits-Faktoren. Abbildung 23 zeigt weitere Unterparameter, die den genannten Faktoren zugeordnet sind.

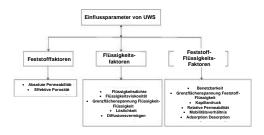


Abbildung 23: UWS und ihre Einflussparameter^[43]

Feststofffaktoren: Viele Autoren haben bereits über die Beziehung zwischen der effektiven Spannung (σ_{eff}) und der absoluten Permeabilität (k_a) und effektiven Porosität (φ_{eff}) aufgrund von Ein- und Ausspeichervorgängen in Speichern berichtet. Berichtet wurde, dass k_a/φ_{eff} Einspeichervorgängen bei allen Gesteinsproben mit σ_{eff} abnimmt, während k_a/φ_{eff} während der Ausspeicherung wieder mit σ_{eff} zunimmt. Das Ausmaß der Veränderung ist bei φ_{eff} geringer als bei ka. Da H2 jedoch als sehr leichtes Gas mit einer höheren Diffusionsneigung an der Gesteinswand betrachtet wird, kann die Diffusion auch bei unterschiedlichen Porenverhältnissen auftreten. Daher ist die Quantifizierung dieses Effekts durch die Untersuchung der Dispersion/Diffusion von H2 unter gesättigten Speicherbedingungen und verschiedenen Gesteinsarten unerlässlich.

Flüssigkeitsfaktoren: Die Dichteänderung von H2 ist bei steigendem Druck und steigender Temperatur nicht so signifikant wie bei CH4 und CO2, siehe Tabelle 9 und Abbildung 32 (Anhang A). Daraus lässt sich schließen, dass bei einem bestimmten Speicher oder Porenvolumen im Vergleich zur Erdgasspeicherung nur etwa 10 Gew.-% an Wasserstoff gespeichert werden können, sodass für die Speicherung des gleichen Energiegehalts wesentlich größere Abmessungen erforderlich sind^[29]. Auch bei unterirdischen Bedingungen ist die Dichte von H2 im Vergleich zu Wasser sehr gering, was zu einer starken Schwerkraftseigerung führen kann. Das bedeutet, dass es während des Betriebs des UWS zu einer stärkeren Aufwärtsbewegung von H2 in Richtung der Deckschicht kommt.

Tabelle 9: Dichteänderungen von H₂, CO₂, CH₄ aufgrund von Druck- und Temperaturänderungen

	Dichte-	Thomsombysilvaliasha
	änderung (kg/m³)	Thermophysikalische Bedingungen
H ₂	0,4 - 12	0,5 MPa - 16 MPa, bei 298 K
$\mathrm{CH_4}$	0,6 - 136	0,2 MPa - 20 MPa, bei 323 K
CO_2	1,5 - 784	0,2 MPa - 20 MPa, bei 323 K

Tabelle 10 fasst die Viskositätsänderung bei steigendem Druck für H₂, CH₄ und CO₂ zusammen. Bei niedrigem Druck haben alle drei Gase eine vergleichbare Viskosität, während sie bei CH₄ und CO₂ mit steigendem Druck deutlich zunimmt. Das ist auf die Dichte der beiden anderen Gase zurückzuführen, da es bei dichteren Flüssigkeiten zu einer stärkeren Kollision und den Molekülen zwischen Reibung kommt. Temperaturanstieg kann aufgrund der abnehmenden Reibung zwischen den Gasmolekülen zu einer niedrigen Viskosität führen. In ähnlicher Weise hat Wasser bei gleichen Druck-/Temperatur-Bedingungen eine um ein bis Größenordnungen höhere Viskosität als Wasserstoff.

	Viskositäts- änderung	Thermophysikalische Bedingungen	
	(10- ³ mPa s)	Deanigungen	
H_2	10,4 - 11,8	0,1 MPa - 50 MPa, bei 373 K	
CH_4	13,6 - 26	0,1 MPa - 48 MPa, bei 373 K	
CO_2	15,1 - 138,6	0,1 MPa - 50 MPa, bei 298 K	

Das erklärt das Auftreten von Viscous Fingering (Abbildung 24) bei der Injektion von Wasserstoff. Wird Wasserstoff untertage in einen mit Sole gefüllten, heterogenen Speicher injiziert, dringt die niedrigviskose Flüssigkeit (Wasserstoff) allmählich in fingerähnlichen Mustern in die hochviskose Flüssigkeit (Wasser) ein. Die Strömung kann instabil werden. Diese Instabilität entsteht durch die unterschiedlichen Viskositäten der Flüssigkeiten und der heterogenen Beschaffenheit des porösen Mediums.

Heterogene poröse Medien sind Materialien mit ungleichmäßiger Permeabilität oder Porenstruktur, was zu unterschiedlichen Strömungswegen von Flüssigkeiten führt. Die verdrängende Flüssigkeit fließt schneller durch die hochpermeablen Bereiche als durch die niedrigpermeablen. Viscous Fingering wird von mehreren Faktoren beeinflusst, darunter der Viskositätsunterschied zwischen den Flüssigkeiten, die Strömungsgeschwindigkeit, die Geometrie des porösen Mediums und die Grenzflächenspannung zwischen den Flüssigkeiten.

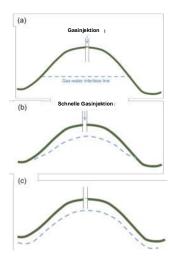


Abbildung 24: Viscous-Fingering-Effekt bei der Injektion von Wasserstoff in eine unterirdische Lagerstätte: (a) Langsame Injektion, Gravitationskräfte dominieren; (b) Schnelle Injektion, viskose Kräfte dominieren, Fingering; (c) Gasaustritt aufgrund von Fingering^[44]

Folglich führt jede kleine Störung der anfänglich ebenen Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit zu einem fingerförmigen Eindringen des Gases in das Wasser, wobei sich diese Finger immer schneller bilden^[7]. Die Verdrängung von Methan durch Wasserstoff (Gas-Gas, keine viskose Instabilität) ist bis zu 10-mal schneller als die Verdrängung von Wasser durch Wasserstoff (aufgrund des Viscous Fingering)^[44].

Basniev et al. [45] schlugen die Speicherung eines Gemischs aus Wasserstoff und Kohlendioxid vor, da der dynamische Viskositätskoeffizient eines solchen Gemischs höher ist als der dynamische Viskositätskoeffizient von reinem Wasserstoff und dem von Methan nahe kommt (siehe Abbildung 25 und 32).

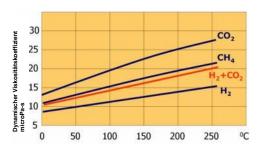


Abbildung 25: Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei atmosphärischem $\mathsf{Druck}^{[45]}$

Die Grenzflächenspannung (InterFacial Tension, IFT oder γFF) bestimmt das Mischpotential zwischen zwei Flüssigkeiten.

Das kann sich auf die Rückgewinnung des injizierten Wasserstoffs auswirken und zu eingeschlossenem H2 in isolierten Taschen führen. Die Grenzflächenspannung zwischen den Phasen ist ein entscheidendes Merkmal der Phasengrenze, da sie die Energiemenge vorgibt, die zur Erzeugung einer größeren Grenzfläche erforderlich ist. Tabelle 11 und Abbildung 33 geben einen Überblick über die Änderung der Grenzflächenspannung aufgrund von Druck-Temperaturänderungen. yH2-H2O nimmt mit steigendem Druck (0,5 MPa auf 45 MPa, konstante Temperatur von 298 K) nur unwesentlich ab (72 mN/m auf 68 mN/m), während sie mit steigender Temperatur (298 K auf 448 K, konstanter Druck von 20 MPa) drastisch sinkt (72 mN/m auf 44 mN/m). vCH₄-H₂O zeigt ein ähnliches Verhalten wie γH2-H2O, nimmt jedoch mit zunehmendem Druck (0,1 MPa auf 20 MPa, konstante Temperatur von 323 K) deutlich ab (67 mN/m auf 57 mN/m) und geht mit steigender Temperatur (300 K auf 353 K, konstanter Druck von 10 MPa) nicht stark zurück (64 mN/m auf 62 mN/m). Allerdings zeigt γCO₂–H₂O mit steigender Temperatur (300 K auf 353 K, konstanter Druck von 10 MPa) ein entgegengesetztes Verhalten und steigt von 25 mN/m auf 35 mN/m. Mit zunehmendem Druck (0,1 MPa auf 20 MPa, konstante Temperatur von 323 K) nimmt sie jedoch drastisch ab (68 mN/m auf 24 mN/m).

Tabelle 11: IFT-Änderungen für H_2 , CO_2 und CH_4 aufgrund von Druck- und Temperaturänderungen

	IFT (mN/m)	IFT (mN/m)
H ₂ -H ₂ O	72 – 68 (0,5 MPa - 45 MPa, 298 K)	72 – 44 (298 K - 448 K, 20 MPa)
CH ₄ -H ₂ O	67 – 57 (0,1 MPa - 20MPa, 323 K)	64 – 62 (300 K - 353 K, 10 MPa
CO ₂ -H ₂ O	68 – 24 (0,1 MPa - 20 MPa, 323 K)	25 – 35 (300 K - 353 K, 10 MPa)

Die Löslichkeit von Wasserstoff in verschiedenen koexistierenden Flüssigkeiten wurde in der Übersichtsarbeit von Muhammed et al. [43] untersucht und zusammengefasst. Die Übersichtsarbeit befasst sich mit Versuchen Löslichkeitsverhalten in wässriger und nicht-wässriger Lösung (Diesel) unter den Bedingungen eines UWS. Wasserstofflöslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Druck zu und sinkt mit steigender Temperatur und zunehmendem Salzgehalt. Die meisten Forscher konzentrierten sich auf die Untersuchung der Löslichkeit von Wasserstoff unterirdischen Bedingungen, da dies zu Wasserstoffverlusten führen könnte.

Unter Standardbedingungen hat Wasserstoff $(5,13\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$ bei 25 °C) einen fast dreimal höheren Diffusionskoeffizienten in Wasser als Methan $(1,85\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$ bei 25 °C)[8]. In der Übersichtsarbeit von Muhammed et al.[43] werden die experimentellen Beobachtungen einer Abnahme des Diffusionsvermögens von H² mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome erwähnt und der Schluss gezogen, dass der H2-Verlust durch Diffusion in Grundwasserleitern bedeutender ist als in erschöpften Kohlenwasserstoff-Lagerstätten.

Ist das Deckgestein jedoch wasser- oder salzgesättigt, ist die Wahrscheinlichkeit einer Auflösung aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Wasserstoff, die mit zunehmendem Salzgehalt abnimmt, gering^[7].

Feststoff-Flüssigkeits-Faktoren: Die Benetzbarkeit ist definiert als die Tendenz einer Flüssigkeit, in Gegenwart anderer nicht mischbarer (oder teilweise mischbarer) Flüssigkeiten an einer festen (Gesteins-)Oberfläche zu haften, und wird auf der Porenskala durch den lokalen Kontaktwinkel bestimmt (der Winkel, der durch die Grenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen mit dem Festkörper gebildet wird, in der Regel gemessen durch die dichtere Phase) (siehe Muhammed et al.[43] für die Original-Referenz). Änderungen der Benetzbarkeit (Kontaktwinkel) können zu einer Änderung des Porensystems (Adsorption) führen. Sie ist eine wichtige Größe für die Abschätzung der Speicherkapazität (C), der H2-Sättigung, der Ein- und Ausspeicherleistung und der Einschlusssicherheit. Sie kann auch für die Modellierung auf der Porenskala (Mikroskala) verwendet werden, um den Kapillardruck (Pc) und die relative Permeabilität (K_r) auf der Skala abzuschätzen^[43].

Obwohl es nur sehr wenige veröffentlichte Daten zu den Messungen für Systeme mit Gestein/Sole/H2 gibt, haben Muhammed et al. [43] die veröffentlichten experimentellen Daten zusammengetragen und in dem Übersichtsartikel dargelegt. Zur eingehenderen Lektüre sollte der Übersichtsartikel herangezogen werden. Einige der wichtigsten Diagramme und Anmerkungen sind in dieser Studie enthalten. Abbildung 34 in Anhang A zeigt die Veränderung des Kontaktwinkels (Benetzbarkeit von Gestein/Sole/H2) an Tonmineralen (Kaolinit, Illit und Montmorillonit) und Basaltgestein, berechnet mit der Young-Gleichung, mit zunehmendem Druck bei konstanter Temperatur.

Die Grenzflächenspannung zwischen Gestein und Gas ist eine Funktion von Druck, Temperatur und Säuregehalt, wie in Abbildung 33 dargestellt. Laut den experimentellen Ergebnissen sank die Grenzflächenspannung von Gestein-H2 ($\gamma_{Gestein}$ -H2), Gestein-CO₂ ($\gamma_{Gestein}$ -CO₂) und Gestein-CH4 ($\gamma_{Gestein}$ -CH4) bei gereinigtem Quarz mit dem Druck und der Temperatur (Abbildung 33(a)), während die Grenzflächenspannung von $\gamma_{Gestein}$ -H2 und $\gamma_{Gestein}$ -CO₂ sich in ähnlicher Weise bei Basaltgestein reduzierte (Abbildung 33(b)). Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur nehmen $\gamma_{Gestein}$ -H2 und $\gamma_{Gestein}$ -CO₂mit zunehmender Stearinsäurekonzentration ab, wie in Abbildung 33(c) dargestellt.

Zur Beurteilung der Flüssigkeitsbewegung, der Fluidkonfigurationen auf der Porenskala und der allgemeinen Strömungsgeometrie wird der Kapillardruck (Pc) in der Regel mit relativen Permeabilitätskurven kombiniert (beide als Funktion der Wassersättigung) (siehe Al-Khdheeawi et al., 2018; Luboń und Tarkowski, 2020 für die Originalreferenz^[43]). Der zur Verdrängung dieser Sole erforderliche Druck ist Pc und daher ist eine hohe H₂-Sättigung (SH₂) oder eine niedrige Wassersättigung (S_w) beim Betrieb von UWS vorteilhaft, da so eine größere Speicherkapazität in den Gesteinsporen möglich ist. Zur Bestimmung der Oberflächenspannung

und des Kontaktwinkels für das H2-Wasser-Sandstein-System über den gesamten Wassersättigungsbereich kombinierten die Autoren (durch Fitting) Kapillardruckdaten, die mit einer modifizierten, halbdynamischer Technik und mit Messungen nach Quecksilber-Injektion gewonnen wurden, und bestimmten anschließend Oberflächenspannung und Kontaktwinkel von jeweils 51 mN/m und 21,56° (bei 5,5 MPa, 20 °C, oberflächennah) bzw. 46 mN/m und 34,9° (bei 10 MPa, 45 °C, tiefer) für beide potenziellen UWS-Szenarien^[46]. Die Kernsättigung erfolgt zwar bei einer ersten Drainage (d. h. anfänglicher H2-Injektion), die erhaltenen Rückzugswinkel für Wasser ($\theta_r = 21.5^{\circ}$ für oberflächennahe und $\theta_r = 34.9^{\circ}$ für tiefe Bedingungen) repräsentieren allerdings nicht vollständig den Fall von H₂ als nicht benetzende Phase ist (da θ_a weit über 100° liegen wird, siehe Abbildung 26), wenn sie anhand der modifizierten Morrow-Kurve ausgewertet, repräsentativen Fortschreitwinkel zu erhalten.

Die relative Permeabilität (k_r) kann sich in Abhängigkeit von der Systemhistorie als Funktion der Sättigung verhalten. Dieser auch als Hysterese bezeichnete Prozess wird bei Drainagevorgängen beobachtet, bei denen eine nicht benetzende Phase (z. B. H₂) injiziert wird, um die Gassättigung im Speicher zu erhöhen. Danach erfolgt ein Imbibitionsprozess, bei dem zur Verringerung der Gassättigung Gas entnommen wird. Jeder dieser Prozesse (Drainage und Imbibition) hat ein anderes Einfangsystem für H₂, was die unterschiedlichen Kurven (k_r) erklärt.

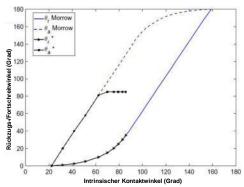


Abbildung 26: Beziehung zwischen Rückzugs- θ_r und Fortschreitwinkeln θ_a als Funktion des intrinsischen θ_i Kontaktwinkels (Hashemi et al., 2021a) *Bezeichnet die Vergleichsdaten $\theta_r = 12^\circ$ und $\theta_a = 85^\circ$ von Hashemi et al. Für die Original- Datenquelle siehe [43].

Das gleiche Prinzip gilt für Pc bei der Flüssigkeitsströmung in den porösen Medien, da es auch unterschiedliches Drainageund Imbibitionsverhalten bei einem Speichervorgang zeigt. Pc regelt die Flüssigkeitsverteilung im Porenraum und da es pfadabhängig ist (Raeesi et al., 2014, siehe [43]), werden unterschiedliche Zyklen oder Schleifen (Hysterese) bei Drainage (H2-Injektion) und Imbibition (H2-Entnahme) beobachtet. Abbildung 27 zeigt die Abhängigkeit von (k_r) von der Sättigung; Muhammed et al. [43] entnimmt die Beobachtung aus der Studie von Yekta et al. [46].

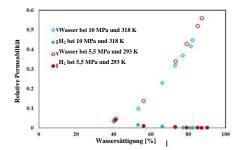


Abbildung 27: Relative Permeabilität für das System H₂-Wasser. Bei 293 K und 5,5 MPa stieg die relative Permeabilität für H₂ (kr-H₂) von 0 auf 0,04, wenn Sw von 90 % auf 40 % sank; bei UWS-Bedingungen von 318 K und 10 MPa stieg kr-H₂ wiederum von 0 auf 0,03, wenn Sw von 81 % auf 40 % fiel. Quelle: Die Daten stammen von Yekta et al. [46]

Das Mobilitätsverhältnis (M) kann durch die relativen Permeabilitäten und Flüssigkeitsviskositäten der verdrängenden (k_{r1}, μ_1) und der verdrängten Flüssigkeit (k_{r2}, μ_2) ausgedrückt werden, die durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden können:

$$M = \frac{k_{r1} \, \mu_2}{k_{r2} \, \mu_1}$$

Im Verdrängungsprozess wird angenommen, dass Mobilitätsverhältnisse < 1 zu einer stabilen Verdrängung führen, während Mobilitätsverhältnisse von > 1 instabil werden und es zu Viscous Fingering in der Verdrängungsfront kommt (Hagemann, 2018, siehe $^{[43]}$). Das führt zu einer niedrigen

Sweep-Effizienz des H_2 und einer ineffizienten Verdrängung von Formationssole (Berg und Ott, 2012, siehe ^[43]).

Die Gasadsorptions- und -desorptionsmechanismen finden in Mikroporen statt, wobei die Mesoporen oder Makroporen als Speicher für das freie Gas und als gewundene Pfade für den Gastransport dienen (Afagwu et al., 2021a, b; siehe [43]). Wie auch andere hydrodynamische Parameter wurde dieser bisher kaum untersucht (Iglauer et al., 2021a; Bardelli et al., 2014; López-Chávez et al., 2020; Didier et al., 2012; siehe [43]). Die Forscher bestätigten, dass $A_{\rm H2}$ eine Funktion der Oberfläche, des Drucks und der Temperatur ist. Abbildung 28 zeigt, dass $A_{\rm H2}$ bei höheren Drücken und größeren Oberflächen größer ist. Ebenso ist bei konstantem Druck mit steigender Temperatur eine leichte Zunahme der Adsorption zu verzeichnen.

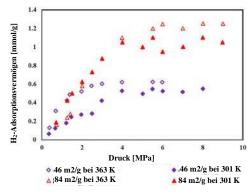


Abbildung 28: H₂-Adsorptionsvermögen für Tongestein (Bardelli et al., 2014, siehe $^{[43]}$)

9.2. Unterirdische Reaktionen

Abiotische Reaktionen: Die auf Redoxreaktionen beschränkte chemische Reaktivität von Wasserstoffgas (H2) ist begrenzt. Grund dafür ist sind die polare Natur des Moleküls und die starke Bindungsenergie der H-H-Bindung (436 kJ/mol), die die Überwindung einer sehr hohen Energiebarriere erfordert, bevor ein möglicher Elektronentransfer stattfinden kann. Daher werden die meisten möglichen wasserstoffinduzierten Redoxreaktionen bei niedrigen Temperaturen selbst auf einer geologischen Zeitskala als vernachlässigbar angesehen, solange keine Katalysatoren (oder Bakterien) vorhanden sind[33]. Trotz der erwähnten kinetischen Einschränkungen gibt es jedoch einige H2induzierte Redoxreaktionen, die bei niedrigen Temperaturen möglich sind, wie die Pyrit-Reduktion (FeS₂) in Pyrrhotit (FeS_{1+x}). Die experimentell nachgewiesene Mindesttemperatur für diese Reaktion liegt bei 90 °C (Chowdhury, Pal, Papinue, & Lentz, 2020, siehe [33] für das Originalzitat).

FeS₂ +
$$(1 - x)H_2 \rightarrow \text{FeS}1 + x + (1 - x)H_2S$$

wobei $(0 < x < 0.125)$

Die Reaktionsgeschwindigkeit bleibt selbst bei 50 °C, einem Druck von über 30 bar und einem pH-Wert von über 8 im Wasser beachtlich (Truche et al., 2013, siehe [33] für das Originalzitat). Diese Reaktion führt zur Bildung von H₂S, welches das Reduktionspotenzial und den pH-Wert des Wassers im porösen Medium verändern kann, was sich unter anderem auf die mikrobielle Population auswirken kann^[33].

Heinemann et al.[47] erläutern mögliche geochemische Reaktionen zwischen Wasserstoff, Sole und Gestein, die bei der Wasserstoffinjektion in einen porösen Speicher stattfinden können und eine Veränderung des chemischen Gleichgewichts zwischen dem Porenwasser der Formation, gelösten Gasen und der Gesteinsmatrix verursachen. Das könnte führen zu: (i) erheblichen Wasserstoffverlusten; (ii) einer Verunreinigung des gespeicherten Wasserstoffs durch die Entstehung anderer Gase (z. B. H₂S); (iii) der Auflösung/Ausfällung von Mineralien, die eine erhöhte oder verringerte Injektivität zur Folge hat; (iv) einer Auflösung von Mineralien, durch die es zu einer Öffnung von Migrationspfaden durch das Deckgestein kommt; und (v) einer Auflösung von Mineralien, die sich auf die mechanischen Eigenschaften der Lagerstätte und des Deckgesteins auswirkt. Gelöster Wasserstoff beeinflusst den pH-Wert des Porenwassers nicht direkt.

Er kann jedoch mit ursprünglich im Porenwasser vorhandenen chemischen Komponenten reagieren, wie z.B. gelöstem Sulfat, was sich indirekt auf den pH-Wert der Flüssigkeit auswirkt und so die Auflösung/Ausfällung von Mineralien fördert.

Viele Forscher, darunter Heinemann et al. [47] berichten, dass es zu wasserstoffinduzierten Redoxreaktionen mit eisenhaltigen Mineralien wie Hämatit, Goethit oder mit Fe₃+-haltigen Tonen und Glimmern kommen kann, die die mechanische Festigkeit der Gesteinsmatrix verändern und neue Leckagepfade schaffen können. Auch die Auflösung von Schwefelverbindungen oder schwefelhaltigen Mineralien kann die Porosität, die Permeabilität und die mechanischen Eigenschaften beeinträchtigen, während die Entstehung von H₂S die Reinheit des gespeicherten Wasserstoffs gefährden kann. H₂S kann das Redoxpotenzial und den pH-Wert verändern und zu Reaktionen zwischen Flüssigkeit und Gestein sowie Korrosion der Infrastruktur führen.

Heinemann et al. fassen auch experimentelle Studien (siehe $^{[47]}$ für das Originalzitat) zu Speichersandsteinen unter unterirdischen Bedingungen (T = 40 - 100 °C, P = 10 - 20 MPa) zusammen, die zeigen, dass die Auflösung von Karbonat- und Sulfatzementen zu einem Anstieg der Porosität führt. Ähnliche Versuche an Speicher- und Deckgesteinmaterial einer Erdgaslagerstätte zeigen, dass die Permeabilität in beiden Gesteinsarten aufgrund der Veränderung von Tonmineralen insgesamt abnimmt.

Al-Yaseri et al. [48] machten mittels Röntgen-Mikrotomografie (mCT) Aufnahmen von Kalkstein- und Dolomitkernen vor und nach der Druckbeaufschlagung mit Wasserstoff über 75 Tage bei 700 psi und 75 °C. Sie berichteten über eine erhebliche Kalzitausdehnung, die zu einer Verringerung der Speicherkapazität (d. h. der effektiven Porosität) um 47 % führte. Die Speicherkapazität des Dolomitgesteins erhöhte sich jedoch geringfügig (~6 %), da die Effekte der Kornausdehnung die Auflösungseffekte aufhoben.

Bo et al. [49] führten eine geochemische Modellierung mit PHREEQC (Version 3) durch, um den möglichen Wasserstoffverlust Zusammenhang im mit Wasserstoffauflösung und den Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Gestein zu untersuchen. Zudem wurden geochemische Modellierungen in zwei kommerziellen Gaslagerstätten (Tubridgi und Mondarra) in Westaustralien durchgeführt. Die Speicher bestehen aus Sandsteinen. Die ersten Modellierungsergebnisse zeigen, dass H2-gesättigte wässrige Lösung fast nicht mit Silikat- und Tonmineralen reagiert, was für UWS in quarzreichen Sandsteinspeichern von Vorteil ist. Im Gegensatz zu Silikat- und Tonmineralen kommt es bei Karbonaten wie Calcit aufgrund der durch die Calcitausfällung induzierten Dissoziation von Wasserstoff jedoch zu einem Wasserstoffverlust von bis zu 9,5 %. Kinetische Simulationen zeigen, dass Tubridgi über einen Zeitraum von 30 Jahren einen Wasserstoffverlust von nur 0,72 % und Mondarra von 2,76 % infolge der Ausfällung von Calcit im Speicher und der Dissoziation von Wasserstoff in Solen hat.

Die Bewertung der Reaktivität von Wasserstoff mithilfe von Karbonatmineralien wird von vielen Forschern als Mittel zur Minderung von Risiken im Zusammenhang mit Wasserstoffspeicherprojekten in Karbonatformationen hervorgehoben.

<u>Biotische Reaktionen</u>: Es gibt vier hydrogenotrophe biotische Reaktionen, über die mehrere Forscher diskutieren oder berichten. Abbildung 29 veranschaulicht die vier wichtigsten Arten von Bakterien, die Wasserstoff in UWS verbrauchen, und Tabelle 12 fasst ihre Auswirkungen und andere Merkmale im Zusammenhang mit der bakteriellen Aktivität zusammen.

- Die Methanogenese ist eine von methanogenen Archaea durchgeführte Reaktion aus Wasserstoff und CO₂, die Methan erzeugt. Methanobacteriales, Methanococcales und Methanomicrobiales sind die zu den methanogenen Archaea gehörenden Gruppen, die unter anaeroben Bedingungen gedeihen. Das CO₂ in der Reaktion kann drei Ursprünge haben: i) Komponente von Stadtgas (10-20 % CO₂ und CO), ii) CO₂ aus kohlenstoffhaltigem Gestein und iii) von hydrogenotrophen Bakterien produziertes Acetat, das später von anderen Bakterien zu Methan und CO₂ zersetzt wird.
- Acetogene nutzen Wasserstoff und CO₂ zur Erzeugung von Acetat und Wasser. Zu den acetogenen Bakterien gehören: Clostridium thermoautotrophicum, C. aceticum, Butyribacterium methylotrophicum, Sporomusa sphaeroides, S. ovata, Acetogenium kivui, Acetobacterium woodii und weitere Spezies.

$$4H_2 + 2CO_2 \longrightarrow CH_3COOH + 2 H_2O$$

 Archaeen der Gattung Archaeoglobus sind anaerobe Sulfat-Reduzierer und reagieren mit Wasserstoff und dem Sulfatanion zu H₂S-Gas und Wasser.

$$5H_2 + SO_4^{2-} \longrightarrow H_2S + 4H_2O$$

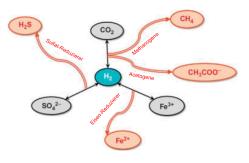


Abbildung 29: Vier Arten von in UWS vorkommenden hydrogenotrophen Bakterien, ihre Reaktionen und Produkte^[7]

 Bei den Eisen-Reduzierern handelt es sich um anaerobe Bakterien, die direkt mit dem Speichergestein reagieren, um Eisen(III)-Ionen zu Eisen(II)-Ionen zu reduzieren. Sie nutzen auch CO₂ und organische Stoffe zur Kohlenstoffbindung. Geobacter metallireducens und Shewanella putrefaciens gehören zu den eisenreduzierenden Bakterien.

$$H_2 + Fe_2O_3 \longrightarrow 2 FeO + H_2O$$

Ein UWS verfügt über einen weiteren Mechanismus, der eine natürliche räumliche Trennung der chemischen Komponenten (Wasserstoff und Methan) bewirkt und sowohl eine positive Rolle

(Möglichkeit der Gewinnung reiner Komponenten aus verschiedenen Bohrungen) als auch eine negative Rolle (Verringerung des Gesamtgrades der Wasserstoffanreicherung durch Methan) spielen kann^[50].

Tabelle 12: Hauptauswirkung auf die Speicherung, Wasserstoffverbrauch und Wachstumsbedingungen für kultivierte hydrogenotrophe Methanogene, hydrogenotrophe Sulfat-Reduzierer, Homoacetogene und hydrogenotrophe Eisen(III)-reduzierende Bakterien Optimale Bedingungen sind die Bedingungen, bei denen das Wachstum seinen Höhepunkt erreicht; kritisch sind die maximalen Bedingungen, über die hinaus kein Wachstum möglich ist^[47]

Klasse von Mikroorganismen	Hauptauswirkungen auf die Speicherung	Wasserstoffverbrauch (nM/Stunde)	Temperatur (°C)	Salzgehalt (g/L)	pH-Wert
	H ₂ -Verlust durch CH ₄ -	Im Labor: 0,008 - 5,8 × 10 ⁵	Optimal: 30 – 40	Optimal: <60	Optimal: 6,0 – 7,5
Methanogene	Produktion, Verstopfung	Öl- und Gasfelder: 0 - 1185 Bohrungen: bis 4533	Kritisch: 122	Kritisch: 200	Kritisch: 4,5 – 9
0.16 (10.1)		Im Labor: 0,005 - 130 × 10 ⁵	Optimal: 20 – 30	Optimal: <100	Optimal: 6,0 – 7,5
Sulfat-Reduzierer	Verstopfung	Öl- und Gasfelder: 0,05 – 351 Bohrungen: bis 2544	Kritisch: 113	Kritisch: 240	Kritisch: 0,8 – 11,5
Homoacetogene	H ₂ -Verlust durch CH ₃ COOH-	Im Labor: 0,2 - 5,0 × 10 ⁵	Optimal: 20 – 30	Optimal: <40	Optimal: 6,0 – 7,5
Tiomoueetogene	Produktion, Verstopfung	III 240011 0,2 0,0 × 10	Kritisch: 72	Kritisch: 300	Kritisch: 3,6 – 10,7
Eisen(III)-	H ₂ -Verlust durch		Optimal: 0 – 30	Optimal: <40	Optimal: 6 – 7,5
reduzierende Bakterien	Fe(II)-Produktion, Verstopfung	Im Labor: $0,005 - 2,2 \times 10^5$	Kritisch: 90	Kritisch: 200	Kritisch: 1.6 -> 49

9.3 Infrastruktur

Melaina et al. (2013)^[33] erörtern mögliche Schädigungen der Integrität und Haltbarkeit von Metallrohrleitungen, die durch die Einwirkung hoher Drücke und Wasserstoffkonzentrationen über lange Zeiträume verursacht werden. Die Auswirkungen von Wasserstoff auf Stahllegierungen (Versprödung) sind die mögliche Bildung von Blasen auf der Oberfläche, die zu inneren Rissen und Sprödigkeit des Metalls führen. Diese Schäden werden durch das hohe Diffusionsvermögen des Wasserstoffs verursacht, dessen kleine Atome an der Oberfläche adsorbiert werden, sich anreichern und Moleküle bilden, die zu einer erhöhten mechanischen Belastung der Wand und dadurch wiederum zur Bildung von Rissen führen. Das kann durch den Einsatz von austenitischen Stählen mit 18 % Chrom und

8 % Nickel (Duplex-Edelstahl, Serie 300) oder Chrom-Molybdän-Mischstählen praktisch unterdrückt werden (siehe Liebscher et al. [29] für das Originalzitat). Die meisten der in Erdgasverteilungssystemen verwendeten Elastomerwerkstoffe sind mit Wasserstoff kompatibel (Melaina et al., 2013). Wasserstoffgemische können jedoch Probleme verursachen (z. B. können sie die Genauigkeit vorhandener Gaszähler beeinflussen).

Kompressoren sind ein wesentlicher Bestandteil der Gasverteilungsnetze. Liebscher et al. [29] erwähnt, dass die traditionellen Lagerschmierstoffe aus Kohlenwasserstoffprodukten bestehen, die sich durch die Reaktion mit H2 schnell zersetzen.

9.4 Kosteneffizienz

Laut dem IRENA-Bericht (2022)^[18] sieht sich die Wasserstoffwirtschaft mit dem Henne-Ei-Problem konfrontiert. Das bedeutet, dass Investitionen ohne Nachfrage zu riskant für eine groß angelegte, kostensenkende Produktion sind, doch ohne Skaleneffekte bleibt die Technologie zu kostspielig. Die Wasserstoffproduktion in Elektrolyseuren ist die Phase, die mit ca. 80 % der Summe eines PtG-Systems den größten Investitionsaufwand ausmacht^[33].

Die Dampfreformierung ist eine kosteneffiziente Methode zur Wasserstofferzeugung (etwa 2 \$/kg), hat aber den Nachteil, dass als Nebenprodukt Treibhausgase entstehen. Die Wasserhydrolyse ist nach wie vor etwa viermal so teuer, selbst wenn erneuerbare Stromquellen für einige Stunden am Tag zu einem niedrigen oder sogar negativen Strompreis führen^[22].

Die Stromkosten für den Betrieb der zur Speicherung der Wasserstoffmengen verwendeten Kompressoranlagen machen einen Großteil der Betriebskosten aus^[51]. Der Bedarf an Kissengas in Porenspeichern ist ebenfalls eine

einmalige hohe Ausgabe. Daher empfehlen einige Forscher die günstigere Alternative, z. B. inertes N_2 oder $CO_2^{[39]}$.

10. Fallstudien

In diesem Abschnitt werden Beispiele für bestehende unterirdische Speicher, Pilotprojekte und Machbarkeitsstudien weltweit kurz beschrieben. Es wurde versucht, Informationen zu allen Arten von Beispielen im Zusammenhang mit der Speicherung von reinem Wasserstoff, Stadtgas, Erdgas, Modellstudien zur unterirdischen Speicherung und Machbarkeitsstudien zur Standorterschließung aufzunehmen.

10.1 Reiner Wasserstoff^{[8][7][29]}

Es gibt vier bekannte Beispiele für die unterirdische Speicherung von reinem Wasserstoff, die in der wissenschaftlichen Literatur häufig erwähnt werden: (i) Teesside in Yorkshire, UK, (ii) Clemens, USA, (iii) Moss Bluff, USA und (iv) Spindletop, USA. Die technischen Parameter der Standorte sind in Tabelle 13 aufgeführt und geben einen Überblick über die Tiefen, den Druckbereich, das Speichervolumen und die Arbeitsgaskapazität. Das gemeinsame Merkmal aller vier Standorte ist die Lagerung in einer Salzstruktur. Teeside in Yokshire,

im Vereinigten Königreich, wird seit 1972 von Sabic Petroleum betrieben und speichert in drei Salzkavernen reinen Wasserstoff (95 % H₂ und 3 - 4 % CO₂), der von nahe gelegenen Industrieanlagen zur Herstellung von Ammoniak und Methanol genutzt wird. Die Salzkavernen befinden sich in oberpermischen Salzschichten und haben eine ellipsoide Form.

Im Vergleich zu dem Standort im Vereinigten Königreich sind die drei anderen Salzstrukturen in Texas, USA, relativ tief gelegen. Der Salzstock Clemens, der von ConocoPhilips betrieben wird, ist seit 1983 in Betrieb. Der Salzstock Clemens besteht aus drei Salzkavernen, in denen 95 % Wasserstoff gespeichert sind, und ist mit der Raffinerie Old Ocean verbunden. Er hat eine zylindrische Form, ist 300 m hoch und hat einen Durchmesser von 49 m. Die Salzkaverne Moss Bluff wird seit 2007 von Praxair betrieben und ist an das Praxair Gulf Coast Wasserstoff-Pipelinenetzwerk für den Bedarf der petrochemischen Industrie von Texas und Louisiana angeschlossen. Die Salzkaverne ist 580 m hoch und hat einen Durchmesser von etwa 60 m. Die neueste Kaverne in Spindletop (seit etwa 2017 von Air Liquide betrieben) ist derzeit der größte Wasserstoffspeicher der Welt.

Tabelle 13: Informationen über bestehende Salzkavernen zur Wasserstoffspeicherung im Vereinigten Königreich und in den Vereinigten Staaten. Zusammengestellt von Malachowska et al. [8]

	Teesside (Vereinigtes Königreich)	Clemens (US)	Moss Bluff (US)	Spindletop (US)
Salzformation	Schichtensalz	Salzstock	Salzstock	Salzstock
Betreiber	Sabic Petroleum	ConocoPhilips	Praxair	Air Liquide
Inbetriebnahme (Jahr)	1972	1983	2007	2017
Volumen (m³)	210.000 (3 * 70000)	580.000	566.000	906.000
Durchschnittliche Kavernentiefe (m)	365	1000	1200	1340
Druckbereich (bar)	45	70 - 137	55 – 152	68-202
Gespeicherte Nettoenergie (GWh)	27	81	123	274
Mögliche Arbeitsgaskapazität H ₂ (10 ³ t)	0,83	2,56	3,72	Keine Informationen verfügbar

10.2 Stadtgas^{[8][7][29][33]}

Stadtgas oder Kohlegas wird im Allgemeinen durch Kohlevergasung gewonnen. Es enthält etwa 50 - 60 % H₂ und andere Gase wie CO, CO₂, CH₄ und N₂. Stadtgas ist ein allgemeinerer Begriff, der sich auf hergestellte gasförmige Brennstoffe bezieht, die zum Verkauf an Verbraucher und Kommunen produziert werden. Es wurde in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts in Europa verwendet, bevor es durch Erdgas ersetzt wurde. Zwischen 1956 und 1972 speicherte Gaz de France (GDF) Stadtgas (50 % H₂) in einem salinen Grundwasserleiter (grauer Sandstein, Kapazität 385 Mm³) in Beynes (Yvelines), Frankreich. Die Behörden haben in den 18 Jahren seines Bestehens keine Wasserstoffverluste verzeichnet.

In letzter Zeit wurde jedoch eine intensive bakterielle Aktivität beobachtet.

Der unterirdische Speicher bei Lobodice in der Tschechoslowakei wurde künstlich in einem salinen Grundwasserleiter angelegt. Es handelt sich um eine antiklinale Struktur aus dem Miozän und der Hauptspeicher besteht aus heterogenen Sanden, Kiesen und Sandstein in einer Tiefe von etwa 400 - 500 m. Im Jahr 1990 wurde Stadtgas (H₂ (60 %), CO₂ (10 %), CO (10 %), yCH₄ (20 %)) gespeichert, das während seines 7-monatigen Speicherzyklus Veränderungen unterlag.

Das extrahierte Gas, das zu 37 % aus H_2 , zu 12 % aus $CO + CO_2$ und zu 40 % aus CH_4 besteht, wurde analysiert und es ergab sich ein Anstieg von 20 % Methan und eine Reduzierung von H_2 , CO und CO_2 . Diese Veränderung der chemischen Zusammensetzung ging mit einem leichten Druckabfall im Speicher einher, der unter dem von der Materialbilanz berechneten und vorhergesagten Wert lag. Ein Teil des extrahierten Methans hatte einen anderen isotopischen Ursprung als das injizierte Methan, was die Existenz von Methanerzeugern belegt. Bei der Analyse der in der geologischen Formation vorhandenen Flüssigkeit wurden Populationen von methanogenen Mikroorganismen

mit einer Dichte in der Größenordnung von 103-104 Zellen/ml gefunden. Für die Speicherung von Stadtgas (62 % H2) wurde ein in oberflächennaher Grundwasserleiter aus Sandstein (20 -250 m) in Ketzin (Deutschland) genutzt. Zwischen 1964 und 1985 wurden Gasverluste in der Größenordnung von $2 \times 10^8 \text{ m}^3$ bei einem Arbeitsgasvolumen von $1,30 \times 10^8$ m³ gemeldet. Darüber hinaus wurden eine Veränderung Gaszusammensetzung, Korrosion in den unterirdischen Anlagen und eine Veränderung der Permeabilität des Speichers festgestellt. Das Gesamtbild für H2 and CH4 ist nicht so klar, deutet aber insgesamt auf einen H2- und CH4-Gewinn hin, der nicht durch einen einfachen mikrobiellen Abbau des gespeicherten Wasserstoffs erklärt werden kann.

10.3 Natürlicher Wasserstoff^[24]

Prinzhofer et al.^[23] berichteten über das natürliche Vorkommen von Wasserstoff im Bourakebougou-Feld in Mali. Die geschichtete Lagerstätte besteht aus mindestens fünf Abschnitten und ist mit einer Tiefe von 110 m nah an der Oberfläche. Das kanadische Unternehmen Petroma (inzwischen umbenannt in Hydroma) fand dort 2012 zufällig Wasserstoff statt Wasser. Das Vorkommen von Wasserstoff in der Formation hängt mit dem Vorkommen mehrerer Doleritschichten und Grundwasserleiter zusammen.

Von 2017 bis 2018 führte das Unternehmen in seinen Abbaublöcken neben umfangreichen geologischen, geophysikalischen und geochemischen Untersuchungen insgesamt 24 Bohrungen durch. Die Ergebnisse zeigen, dass relativ reine Wasserstoffspeicher mit Spuren von Methan, Stickstoff und Helium verbunden sind. Die tatsächliche Erschließung und Nutzung von natürlichem Wasserstoff erfolgt nur in der Bohrung Bougou 1 (Wasserstoffgehalt 98 %) im Gebiet Bourakebougou in Mali.

Die Wasserstoffproduktionsrate dieses Bohrlochs betrug 2012 1,5 \times 10³ m³/d (Briere D et al., siehe [24] für das Originalzitat) und das Bohrloch ist bis heute in Betrieb. Interessant ist, dass es in diesem Gebiet keine Feenkreise gibt. Moretti et al. [21] geben eine mögliche Erklärung im Zusammenhang mit intrakratonischen Becken, deren Untergrund eisenreich ist. Es wurde festgestellt, dass das Wasserstoffsystem eine wirksame Dichtung in Form von Dolerit hat, der das Fehlen von Feenkreisen erklärt [23].

Das Gebiet ist mit tiefen Lateritschichten und lokal mit eisenhaltiger Kruste bedeckt. Die eisenhaltige Kruste ist aufgrund der tropischen Verwitterung von Lateriten im Allgemeinen mit Goethit und Hämatit angereichert. Einige Forscher (Alpermann et al. siehe [21] für das Originalzitat) erklären anhand von Laborexperimenten, die bei hohem Druck (100 bar) und niedrigen Temperaturen (70 bis 120 °C) durchgeführt wurden, dass Hämatit die Fähigkeit hat, H2 ohne biologische Hilfe und bei unterirdischen Bedingungen zu oxidieren.

10.4. Studien zur UWS-Modellierung

Die Darstellung geologischer Lagerstätten in 3D mit Hilfe von Open-Source- oder kommerzieller Software ist heutzutage ein unerlässliches Hilfsmittel bei der Charakterisierung von Lagerstätten im Bergbau oder in der Erdölindustrie. Einige dieser Softwares ermöglichen Benutzern die Erfassung der Heterogenität von Speichereigenschaften (Lithologie, Porosität, Permeabilität usw.) anhand gewonnener Daten oder des Vorwissens zu Analoga mit Hilfe geostatistischer Algorithmen. Die 3D-Modelle werden für Strömungssimulationen verwendet, um das Verhalten des Speichers in der Produktionsphase zu verstehen. Dieser Arbeitsablauf ist ein leistungsstarkes Werkzeug zur Erstellung einer unendlichen Anzahl hypothetischer Szenarien für ein besseres Verständnis der Verhaltensänderungen in Bezug auf Druck Flüssigkeitssättigung. Dieser Arbeitsablauf wird in der Erdölindustrie genutzt, um den Erschließungsplan für ein Feld zu erstellen, den sicheren Betrieb des Feldes zu gewährleisten und die Produktion vorherzusagen.

Derselbe Ansatz wird von vielen Forschungsgruppen weltweit für laufende Forschungs- und Pilotprojekte im Zusammenhang mit der unterirdischen Wasserstoffspeicherung verfolgt. Das ermöglichte Forschern die Nutzung der hydrodynamischen und geochemischen Eigenschaften von Wasserstoff und die Vorhersage des Verhaltens von Wasserstoff in Verbindung mit Gestein und Formationsflüssigkeit. Tabelle 17 im Anhang B fasst aktuelle Forschungsarbeiten zusammen, die sich mit dem Thema der UWS-Modellierung befassen. Einige der Forschungsarbeiten werden kurz besprochen, um Lesern einen Einblick in das Potenzial und die Bedeutung dieser Studien zu geben.

Im Rahmen des Forschungsprojekts ANGUS+ haben Pfeiffer und Bauer^[52] ein hypothetisches Modell auf der Basis einer antiklinale Struktur in Schleswig-Holstein in 460 - 490 m Tiefe entwickelt. Die Struktur wurde durch die in der Trias einsetzende Halokinese der Zechstein-Salzgruppe gebildet und die vorgesehene Speicherformation war der Mittelrhät-Sandstein.

hypothetischen Modell wurden homogene Speichereigenschaften angenommen. Stickstoff wurde als Kissengas eingespritzt, da er chemisch inert und aufgrund seines Vorkommens in der Atmosphäre kostengünstig ist. Die Simulation wurde mit dem Multiphasen-Mehrkomponenten-Speichersimulator Eclipse E300 von Schlumberger durchgeführt. Es wurde eine Dauer von etwa 3,5 Jahren simuliert, die in drei Phasen unterteilt wurde: Injektion von N2 als Kissengas für 710 Tage, Injektion von H2 als Arbeitsgas für 210 Tage, vier Zyklen aus Extraktion (7 Tage) und Injektion (50 Tage) und anschließender Schließzeit (30 Tage). Für die Simulation wurden fünf Bohrlöcher verwendet. Die erreichbaren Gasdurchflüsse wurden durch einen Höchst- und Mindestdruck im Bohrloch von 65 bzw. 30 bar begrenzt. Ziel war es, eine Woche lang 27 % den Energiebedarf von Schleswig-Holstein zu decken. In der veröffentlichten Arbeit^[52] berichteten die Autoren, dass eine Extraktionsrate und ein Ertrag zur Deckung von etwa 20 % des durchschnittlichen Bedarfs an elektrischer Energie von Schleswig-Holstein über einen Zeitraum von einer Woche erreicht werden konnten.

Im Rahmen desselben Projekts haben Pfeiffer et al.[39] das hypothetische Modell durch die Einführung der Heterogenität Speichereigenschaften (Lithologie, Porosität der Permeabilität) im 3D-Raum erweitert, um die Auswirkungen der Heterogenität der Lagerstätte auf den Speicherbetrieb zu untersuchen. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen eine erste Abschätzung der Auswirkungen der Substruktur der geologischen Formation und der Heterogenität auf Speicherbetrieb ermöglichen, insbesondere die Druckentwicklung, die Gasphasenverteilung sowie die Förderraten der Bohrung. Die Autoren kamen zu dem Schluss, dass die Leistung des Speichers hauptsächlich durch die Verteilung der H2-Gasphase innerhalb der Speicherformation bestimmt wird, die wiederum stark von der Heterogenität der Formation abhängt.

Bauer et al.^[53] untersuchten darüber hinaus die durch den Betrieb induzierten Auswirkungen auf die oben genannte Speicherung. Es wurde festgestellt, dass induzierte Druckeffekte bei der Gasspeicherung kilometerweit reichen können, während die Temperatureffekte bei der Wärmespeicherung auf einige zehn Meter begrenzt sind.

In der zweiten Phase des Projekts ANGUS+ (ANGUS II) haben Gasanzade et al.^[54] analysierten den Gasaustritt durch eine Verwerfungszone während der Betriebszeit. Die Autoren nutzten eine hypothetische Methangasspeicherung für dieselbe antiklinale Struktur und simulierten sie für Druckänderungen. Später erfolgte die Sensitivitätsanalyse für die Parametrisierung der Verwerfungszone auf einem 2-D-Schnitt des Modellgebiets. Die Simulationen des Leckageszenarios zeigen eine starke Parameterabhängigkeit, wobei die Verwerfung entweder als Barriere oder als Kanal für den Gasfluss fungiert. Während der Injektionsphase wurde eine Veränderung der Leckraten beobachtet, die Raten sinken mit zunehmendem kapillaren Eintrittsdruck abnehmender Permeabilität und Schadenszone.

Die Autoren schlagen vor, solche Modelle zur Untersuchung einer Reaktivierung der Verwerfung durch die Erstellung vollständig gekoppelter hydromechanischer Modelle mittels Charakterisierung standortspezifischer mechanischer Eigenschaften der Verwerfungszone zu verbessern.

Feldmann et al. [55] untersuchten im Rahmen des Forschungsprojekts H2STORE die hydrodynamischen und Gasmischprozesse in einem hypothetischen Modell eines der größten Onshore-Gasfelder Europas. Die numerische Simulation wurde für 10 Jahre durchgeführt (5 Jahre Injektion und die nächsten 5 Jahre saisonaler zyklischer Betrieb). Numerische Fallstudien zur Wasserstoffinjektion zeigten, dass der Einfluss der Schwerkraft und Viscous Fingering in Grundwasserleitern eine effiziente Verdrängung des nativen Fluids erschweren. Im Gegensatz dazu spielen beide physikalischen Phänomene in gasgesättigten Lagerstätten eine untergeordnete Rolle.

Lysyy et al. [56] führten numerische Simulationen mit Eclipse E100 von Schlumberger für das erschöpfte Öl- und Gasfeld des Kohlenwasserstoff-Feldes Norne vor der norwegischen Küste durch. Das Feld wird von Equinor Energy AS betrieben. Die Autoren wollten den Mangel an Forschungsarbeiten im Zusammenhang mit der Umwandlung erschöpfter Kohlenwasserstoff-Felder in Wasserstoffspeicher beheben. Die Simulation wurde für vier jährliche Speicherzyklen und eine Entnahmeperiode durchgeführt. verlängerte untersuchte Aspekte waren die jährliche Wasserstoffabgabe, die Art des Kissengases, die Zusammensetzung des Kissengases und die Strukturgeometrien. Die bedeutendste Erkenntnis war, dass Voriniektion von Formationskissengas Wasserstoffgewinnungsfaktor erhöht, die Reinheit Wasserstoffs jedoch beeinträchtigt wird.

Delshad et al.^[57] haben zwei Fallstudien zur Umwandlung in Wasserstoffspeicher durchgeführt: eine Erdöllagerstätte in Colorado, USA, und ein Demonstrationsprojekt zur CO2-Speicherung in der Cranfield-Formation Grundwasserleiter) in Mississippi, USA. Sie nutzten CMG-CEM für die Simulation der Zusammensetzung der Lagerstätte. Derzeit sind sich die meisten Forschungsgruppen einig, dass die Erfahrungen mit CO2 und Methan nicht direkt auf H2übertragen werden können. Daher haben die Autoren die Zustandsgleichung des Gases anhand veröffentlichter H2-Dichte-Viskositätsdaten aus dem Labor als Funktion von Druck und Temperatur kalibriert. Außerdem versuchten sie, die Permeabilität Auswirkungen der relativen Mehrkomponentensystems (einschließlich H₂) zu analysieren.

Das 3D-Modell mit dynamischer Strömungssimulation ist ein wesentlicher Schritt vor der Erschließung einer Struktur, ungeachtet der Art der gespeicherten Flüssigkeit. Zudem wird empfohlen, eine vollständig gekoppelte hydromechanische Simulation durchzuführen, um die Spannungsschwankungen und Oberflächenbewegungen aufgrund von Betriebsaktivitäten zu verstehen. Hydromechanische Modelle werden zur Untersuchung der Integrität des Bohrlochs, der Reaktivierung von Verwerfungen, der Kriterien für einen sicheren Betrieb (Druck) usw. erstellt.

10.5 Erschließung geologischer Standorte

Lord et al.[36] haben eine wirtschaftliche Analyse durchgeführt, die sich mit den Kosten für die Erschließung und den Betrieb einer geologischen Lagerstätte befasst. Die Arbeit konzentriert sich in erster Linie auf die Erschließung von Salzkavernen in der Nähe von Städten, um ihre Nachfrage zu decken. Dafür geben die Autoren zwei wichtige Gründe an: (1) Salzkavernen sind dafür bekannt, dass sie Wasserstoff erfolgreich speichern können, und (2) die geotechnische Sicherheit ist bei der Salzspeicherung größer als bei den anderen drei Speicheroptionen. Die Arbeit enthält jedoch auch eine anfängliche Kostenbetrachtung für alle Arten von geologischen Speichern. Das Hydrogen Geologic Storage Model (H2GSM) ist ein analytischer Rahmen, der entwickelt wurde, um die Hauptkomponenten einer groß angelegten Wasserstoffspeicheranlage "gate-to-gate" (d. h. nur die Speicherinfrastruktur) hervorzuheben. Das H2GSM-Modell hat zwei übergeordnete Kernkomponenten: das Modul geologischer Speicher und das Modul Wirtschaftssystem.

Anhand dieser Module wird dann der stadtspezifische Bedarf entwickelt, der ausschließlich auf der Speicherung in Salzkavernen beruht. Bei der Analyse wurden geologische Becken in den Vereinigten Staaten von Amerika berücksichtigt, die gut mit einigen Großstädten (z. B. Houston) verbunden werden können. Die Beispiele für Salzkavernen und Hartgesteinshöhlen wurden von der ConocoPhillips-Salzkaverne übernommen, in der derzeit Wasserstoff in Texas gespeichert wird. Für das Beispiel der erschöpften Öl- und Gaslagerstätte und des Grundwasserleiters wurden die verwendeten geologischen Parameter von NatCarb (2008)[34] übernommen und auf die Yeso-Formation im Estancia-Becken in New Mexico bezogen. Tabelle 14 veranschaulicht die wichtigsten Eigenschaften saliner Speicher, die bei der Kostenanalyse unter Annahme einer Marktdurchdringung von 10 % in einer Stadt von ähnlicher Größe wie Houston, TX, verwendet wurden. Die Arbeit enthält alle Formeln, die zur Berechnung der einzelnen in Tabelle 15 aufgeführten Kosten verwendet wurden.

Tabelle 14: Gestaltungsmerkmale von geologischen Lagerstätten^[36]

Gestaltungsmerkmale von geologischen Lagerstätten	Salzkaverne	Erschöpfte Öl- & Gaslagerstätte	Hartgestein	Grundwasserleiter
Formationsdruck (Pa)	1,3789 × 10 ⁷ *	$1,3755 \times 10^{7}$	$1,3789 \times 10^{7}$	$1,3755 \times 10^7$
Porenvolumen (m ³)	580.000	676.941	580.000	676.941
Formationstemp. (K)	310,9**	315,1	310,9	315,1
Bohrungstiefe (m)	1158	1403	1158	1403
Arbeitsgas (Tonnen H ₂)	1912	1912	1912	1912
Anteil des Kissengases am Gesamtvolumen (%)	30	50	30	50
Kissengas (Tonnen H ₂)	574	956	574	956
Insgesamt am Standort gespeichertes H ₂ (Tonnen H ₂)	2486	2868	2486	2868

^{*} Wird als Betriebsdruck angenommen.

^{**} Wird als Gastemperatur angenommen. Hinweis: Die Werte sind zur Veranschaulichung beispielhaft für den Bedarf einer Stadt von der Größe Houstons.

Tabelle 15: Gestaltungsmerkmale von geologischen Lagerstätten [36]

	Salzkaverne	Erschöpfte Öl- und Gaslagerstätten	Hartgestein	Grundwasserleiter
Investitionskosten Kissengas(\$)	11.227.540	21.492.278	11.227.540	21.492.278
Kosten für H ₂ -Gas (\$/kg)	6	6	6	6
Summe für Vorbereitung des geologischen Standorts Erschließung der Kaverne (\$)	23.340.000	k. A.	48.720.000	k. A.
Bergbaukosten (\$/m³)	23	k. A.	84	k. A.
Kosten der Ausspülanlage (M\$)	10	k. A.	k. A.	k. A.
Standortcharakterisierung (M\$)	k. A.	k. A.	k. A.	10,3
Investitionskosten Kompressor (\$)	27.539.480	18.359.654	27.539.480	18.359.654
Injektionsrate (kg/Std.)	2960	2487	2960	2487
Entnahmerate (kg/Std.)	4920	2487	4920	2487
Kompressorleistung (kWh/kg)**	2,2	2,2	2,2	2,2
Kompressor kWh/Jahr	988.819	499.836	988.819	499.836
Betriebstage/Jahr**	350	350	350	350
Kapazitätsfaktor des Kompressors (%)**	96	96	96	96
Stromkosten (Cent/kWh)	5	5	5	5
Stromgestehungskosten pro Kompressor (\$/kg) Kosten für Wasser und Kühlung/Kompressor (\$/100	0,002	0,001	0,002	0,001
Liter)	0,02	0,02	0,02	0,02
Wasserbedarf pro Kompressor (l/kg H ₂)**	50	50	50	50
Kosten für Wasser und Kühlung (\$/kg H2)	0,012	0,012	0,012	0,012
Betrieb & Wartung des Kompressors (\$/kg H ₂)	0,014	0,014	0,014	0,014
Anzahl der Kompressoren	3	2	3	2
Kompressorgröße (kg/Std.)	2000	2000	2000	2000
Kompressorgröße (kW)	3700	3700	3700	3700
Kosten pro Kompressor (\$/kW)	2481	2481	2481	2481
Investitionskosten für Pipelines und Bohrungen, volle Pipelinekosten (\$/Tonne)	4,39	6,26	4,39	6,26
Pipeline-Fixkosten (\$/Tonne)	4,03	4,03	4,03	4,03
Durchfluss des Systems (Tonne/Std.)	4,78	2,42	4,78	4,78
Maximale Durchfluss der Pipeline (Tonne/Std.)	445,9	445,9	445,9	445,9
Transportentfernung des H2 (km)	16	16	16	16
Grundlegende Transportentfernung (km)	100	100	100	100
Betrieb & Wartung des Bohrlochs Multiplikator (%)	4	4	k. A.	4
Anzahl der Injektions-/Entnahmebohrungen	1	1	1	1
Investitionskosten pro Bohrung (M\$/Bohrung)	1,15	0,26	2,16	1,15
Variable Kosten Bohrung (\$/km)	1.434,409	318.757	3.250,547*	1.434.409
Bohrlochtiefe (ft)	3800	4604	3800	3800
Variable Kosten Bohrung (M\$)	1,66	0,45	1,61	1,66
Lebensdauer der Ausrüstung (Jahre)	30	30	30	30
Abzinsungssatz (%)	10	10	10	10
Kapitalrückflussfaktor	0,11	0,11	0,11	0,11
Gesamtkosten H ₂ -Bohrung (\$/Tonne)	46,27	10,55	556	46,27
Massendurchsatz/Tag/Bohrung	2500	2500	2500	2500
Injektionsrate (kg H ₂ /Std.)	283.836	283.479	283.836	283.836
Vollständige oberirdische H2-Pipeline (\$/Tonne)	0	0	0	0
Kosten H ₂ -Pipeline- und -Bohrung (\$/Tonne)	50,66	16,80	560,46	53,71
Gesamte Investitionskosten	63.254.547	40.106.938	89.644.020	40.999.458
Nivellierte Gesamtinvestitionskosten (\$/kg)	1,54	1,19	2,18	1,21
Nivellierte Kosten von H ₂ (\$/kg)	1,61	1,23	2,77	1,29

^{**} Angepasst von Ogden, 2002 und verfeinert in Williams, 2002.

11. Wasserstoffstrategien verschiedener Länder

Dieser Abschnitt enthält Auszüge aus dem 2022 veröffentlichten Bericht der Internationalen Organisation für Erneuerbare Energien (IRENA). Der Bericht enthält die von verschiedenen Ländern angekündigten Pläne zur Erreichung des Ziels von sauberem Wasserstoff. Darüber hinaus wird das Ergebnis der Übersichtsarbeit von Cheng et al.[58] hier vorgestellt. In dem Artikel wurde versucht, die Strategien auf der Grundlage des Texts nationaler Wasserstoffstrategien und einschlägiger Literatur zu kategorisieren (Wie grün sind sie?). Die Autoren weisen ausdrücklich darauf hin, dass es sich nicht um einen Kritisierungsversuch handelt, sondern dass sie einen Überblick darüber geben wollen, wie verschiedene Länder versuchen, das Ziel von Netto-Null oder sauberem Wasserstoff zu erreichen. In beiden Dokumenten wird dargelegt, wie sorgfältig jedes Land die Nomenklatur im Zusammenhang mit Wasserstoff verwendet. Das spiegelt die diplomatischen Schritte zum Ausstieg aus fossilen Brennstoffen und zum Übergang zu erneuerbarem Wasserstoff wider. Sauberer Wasserstoff, kohlenstoffarmer Wasserstoff, Wasserstoffderivate synthetische Kraftstoffe sind die Bezeichnungen, die neben dem des grünen Wasserstoffs verwendet werden. Die Begriffe wurden in den Strategien verwendet, um die Übergangsphase von fossilen Brennstoffen zu sauberem Wasserstoff aufzuzeigen. Sie umfassen Wasserstoff mit geringeren Methanemissionen und sehr hohen Kohlenstoffabscheidungsraten, Wasserstoff ohne Einhaltung der Emissionsnormen, Wasserstoff, der durch netzstrombetriebene Elektrolyse mit Dekarbonisierung hergestellt wird, in Ammoniak umgewandelten Wasserstoff, Methanol, synthetische Brennstoffe oder aus Wasserstoff und gasförmige Kohlenstoff hergestellte und flüssige Brennstoffe^[18](S. 19).

Warum rückt Wasserstoff in den Mittelpunkt des Energiesektors? Dem IRENA-Bericht zufolge gibt es zwei wichtige Faktoren: Erstens sollen die Emissionsraten gesenkt, der Anstieg der globalen Temperatur um 1,5 °C vermieden (Pariser Abkommen von 2015) und bis 2050 Net-Zero erreicht werden. Der zweite Grund ist, dass die technologischen und finanziellen Hürden für erneuerbare Energien Elektrolyseure sinken, d. h. es kann eine große Menge an grünem Wasserstoff erzeugt werden. Das wiederum erfordert Einrichtungen für eine langfristige Speicherung. Japan war 2017 das erste Land mit einer nationalen Wasserstoffstrategie und weitere 30 große Volkswirtschaften der Welt folgten. Die Prognosen verschiedener Behörden für den globalen Wasserstoffbedarf bis 2050 (grafisch dargestellt in Abbildung 1.1 im IRENA-Bericht 2022) deuten darauf hin, dass sich das Szenario von heute (überwiegend grauer Wasserstoff, kein grüner Wasserstoff) über eine Zwischenstufe von blauem und grünem Wasserstoff zu blauem (mit CCS) und grünem Wasserstoff wandeln wird. Diese Prognosen eines Wegs zu grünem Wasserstoff spiegeln sich auch in verschiedenen nationalen Strategien wider.

Cheng et al. erwähnten, dass es im weitesten Sinne drei Arten von Strategien auf Basis der Strenge der Vorschriften gibt: "Keine strengen Vorschriften", "Erst skalieren, später reinigen" und "Grüner Wasserstoff jetzt". Die Kategorisierung wurde von den Autoren anhand von zeitlichen Parametern, Strafen für fossile Brennstoffe, Wasserstoffzertifizierungen und

der Förderung von Innovationen vorgenommen. In Tabelle 16 sind die Länder nach den genannten Parametern aufgeführt.

Die Strategien von Indien, das von seinen Kohlereserven abhängig ist, Norwegen als größtem Erdgasexporteur und den USA beruhen auf der Entwicklung von Wasserstoff gestützt von fossilen Brennstoffressourcen und Kernkraftwerken. Der Grund für die Einstufung in die Gruppe ohne strenge Vorschriften ist das Fehlen eines Zertifizierungssystems, einer Bepreisung für Kohlenstoff und einer ausschließlichen Förderung von erneuerbarem Wasserstoff. In den USA gibt es jedoch Regulierungsmaßnahmen auf subnationaler Ebene (Kalifornien). Der Bericht erwähnt auch das Fehlen eines landesweiten Strategieplans in China, es gibt jedoch einige lokale "Erst Wasserstoffpläne. Die Gruppe skalieren, reinigen" wurde nach der Strenge der Vorschriften unterteilt. Die Gruppe mit weniger strengen Vorschriften hat einen "ausgewogenen" Ansatz für fossilen Brennstoff und erneuerbaren Wasserstoff, den Strategien fehlen aber Zertifizierungssysteme für den Export oder Sanktionen für fossile Brennstoffe. Die Gruppe mit mäßig strengen Vorschriften umfasst Industrienationen mit solider Infrastruktur, die in ihren Strategien einen Dekarbonisierungsplan vorsehen. Die Länder mit mäßig strengen Vorschriften fördern ausdrücklich Technologieneutralität, was einen schrittweisen Übergang impliziert. Die Gruppe mit strengen Vorschriften hat alle Regulierungsmaßnahmen, z. B. fördert Neuseeland keine CCS-Technologien und konzentriert sich auf die Festlegung von Standards für den Export. Portugal ist das einzige Land, das zur Gruppe "Grüner Wasserstoff jetzt"zählt, da es alle drei Regulierungsmaßnahmen umgesetzt hat und bereits aus der Kohle aussteigt.

Die Priorität der Strategien und Politiken für sauberen Wasserstoff (Abbildung S.3 im IRENA-Bericht 2022, S. 14) liegt auf Anwendungen wie Chemikalien, Raffinerien, internationaler Schifffahrt, Stahl, Langstreckenflugverkehr und saisonaler Speicherung. Die niedrigste Priorität wird der Beheizung von Wohngebäuden gefolgt von anderen dezentralen Anwendungen wie Kurzstreckenflugverkehr, regionaler Lkw-Verkehr, urbane Verkehrsmittel und Kurzzeitspeichern eingeräumt. Anwendungen wie Fernlastverkehr, Hochtemperaturheizungen, Züge und Fähren haben mittlere Priorität. Die Kosten, die technologische Reife, die Effizienz, ausreichende Mengen an Regenerativstrom, politische und regulatorische Unsicherheiten, Standards und Zertifizierungen sowie Nachfrage- und Investitionsrisiken sind jedoch einige der größten sozioökonomischen Hindernisse für die Verbreitung von Wasserstoff.

Die Übersicht über die nationalen Strategien und die jeweiligen Regierungen sind optimistisch und bereit, den Wandel herbeizuführen. Abbildung 30(a) gibt einen Überblick über verschiedene Arten von Projekten, die von mehreren Ländern angekündigt wurden. Im IRENA-Bericht 2022 heißt es "Im November 2021 kommen weltweit angekündigte Wasserstoffprojekte bis 2030 auf Investitionen in Höhe von 160 Mrd. USD, wobei die Hälfte der Investitionen für die Erzeugung von grünem Wasserstoff aus erneuerbaren Energiequellen und Elektrolyse vorgesehen ist (Wasserstoffrat, 2021)".

Bei diesen Investitionen werden der Ausbau neuer Handelsrouten, die Umnutzung von Erdgasleitungen und der Bau von Pipelines berücksichtigt. Abbildung 30(b) gibt einen Überblick über die bestehenden, in Entwicklung befindlichen und potenziellen bilateralen Abkommen zwischen den Ländern für neue Wasserstoffhandelsbeziehungen. Bis Anfang August 2021 hatten die Regierungen mindestens 65 Mrd. USD für die gezielte Förderung von sauberem Wasserstoff in den nächsten zehn Jahren bereitgestellt, wobei Frankreich, Deutschland und Japan die größten Zusagen machten (Abbildung 30(c)). Diese Beträge sind beträchtlich, verblassen aber im Vergleich zu den Subventionen für den Energiesektor, die sich 2017 auf 634 Mrd. USD beliefen, wovon 70 % auf fossile Brennstoffe entfielen (IRENA 2020c). Interessant ist auch, dass die Fähigkeit zur Erzeugung großer Mengen an kostengünstigem grünem Wasserstoff geografisch unterschiedlich ist. Das technische Potenzial der Länder im Hinblick auf erneuerbare Energien ist nicht der einzige Faktor, der darüber entscheidet, wie wahrscheinlich es ist, dass ein Land zu einem wichtigen Produzenten von grünem Wasserstoff wird. Viele andere Faktoren spielen eine Rolle, darunter die bestehende Infrastruktur und "weiche Faktoren" (z. B. staatliche Förderung, Unternehmensfreundlichkeit, politische Stabilität) sowie der aktuelle Energiemix und die Industrie (z. B. Pläne für erneuerbare Energien, potenzielle Nachfrage nach Wasserstoff). In dem Bericht wird z. B. deutlich erwähnt, dass die Energiekosten in Zukunft von den Kapitalkosten dominiert werden. Wird jedoch davon ausgegangen, dass sich diese Unterschiede bei den Kapitalkosten ausgleichen (gewichtete Kapitalkosten oder WACC), dann ändert sich das globale Szenario des Handels, wie in Abbildung 30(d) dargestellt.

An diesem Punkt sind die Strategien der Import- und Exportländer von entscheidender Bedeutung. Chile und Marokko, die fossile Brennstoffe importieren, haben ihre Strategie für grünen Wasserstoff 2020 auf den Weg gebracht bzw. 2019 eine nationale Wasserstoffkommission eingerichtet. Chile will bis 2040 zu den drei größten Wasserstoffexporteuren der Welt aufsteigen. Um dieses Ziel zu erreichen, hat es eine Elektrolyseur-Kapazität von 5 GW bis 2025 und 25 GW bis 2030 geplant. Das könnte zur Herstellung des preiswertesten Wasserstoffs bis 2030 führen.

Marokko plant einen lokalen Markt von 4 TWh und einen Exportmarkt von 10 TWh, mit einer Kapazität von 6 GW auf Basis erneuerbarer Energien. Andererseits bemühen sich auch die großen Exporteure fossiler Brennstoffe wie Australien, Kanada, Norwegen, Oman, Russland, Saudi-Arabien und die Vereinigten Arabischen Emirate, das Risiko eines Verlustes von Energiemärkten zu verringern. Australien, Kanada und Norwegen kündigten Strategien an, die den Schwerpunkt auf "technologieneutrale" Ansätze legen und ausdrücklich die Möglichkeit von blauem Wasserstoff einschließen.

In Australien sind neun grüne Wasserstoffprojekte im Gigawattbereich geplant oder in der Entwicklung und die Regierung schließt die Produktion von blauem Wasserstoff nicht aus. Australien hat auch Abkommen mit potenziellen Exportmärkten wie Deutschland, Japan und Singapur geschlossen. Kanadas Strategie konzentriert sich auf den Übergang zu einem steigenden Anteil an erneuerbaren oder emissionsfreien Produktionsmethoden und bezieht sich insbesondere auf die großen Kapazitäten der Wasserkraftwerke des Landes. Equinor, ein norwegisches Energieunternehmen, prüft derzeit die Möglichkeit, Erdgas nach Deutschland oder in die Niederlande zu liefern, wo es in blauen Wasserstoff umgewandelt werden kann. Oman plant die Nutzung seiner reichhaltigen Solar- und Windressourcen im Gouvernement Al-Wusta und im Hafen von Duqm am Arabischen Meer für den Export. Von den angekündigten Projekten wird das größte mit 25 GW Solar- und Windenergie betrieben. Russland strebt einen Anteil von 20 % am globalen Wasserstoffmarkt an und plant den Export von 50 Millionen Tonnen sauberem (hauptsächlich blauem) Wasserstoff. Saudi-Arabien kündigte im Juli 2020 das Helios Green Fuel Project an. Dabei handelt es sich um eine 5 Mrd. USD teure Anlage für grünen Wasserstoff und grünes Ammoniak, die ausschließlich durch Sonnen- und Windenergie betrieben wird. Die Vereinigten Arabischen Emirate streben eine führende Rolle beim Export von blauem Wasserstoff an, indem sie bis 2030 einen Anteil von 25 % am weltweiten Markt für kohlenstoffarmen Wasserstoff erobern.

Interessant für globale Investoren sind Länder wie Namibia, die über enorme Solar- und Windenergieressourcen verfügen. Die Regierung hat einige Großprojekte im Zusammenhang mit grünem Wasserstoff angekündigt, deren Umfang für die namibische Wirtschaft verhältnismäßig groß ist, was das transformative Potenzial von grünem Wasserstoff für die nationale Wirtschaft zeigt.

Tabelle 16: Bestimmung der Strenge von Vorschriften für grünen Wasserstoff nach Gruppen^[58]

Gruppen na	ch Strenge der Vorschriften	Länder	
Keine strengen Vorschriften		Indien, Norwegen, USA	
	Gruppe mit wenig strengen Vorschriften	Australien, Kolumbien, Finnland, Japan, Paraguay, Polen, Russland, Vereinigte Arabische Emirate	
Erst skalieren, später reinigen	Gruppe mit mäßig strengen Vorschriften	Kanada, Tschechische Republik, EU, Frankreich, Deutschland, Ungarn, Marokko, Niederlande, Ukraine, Republik Korea, Slowakei, Vereinigtes Königreich	
	Gruppe mit sehr strengen Vorschriften	Chile, Italien, Neuseeland, Spanien	
Grüner Wasserstoff jetzt		Portugal	

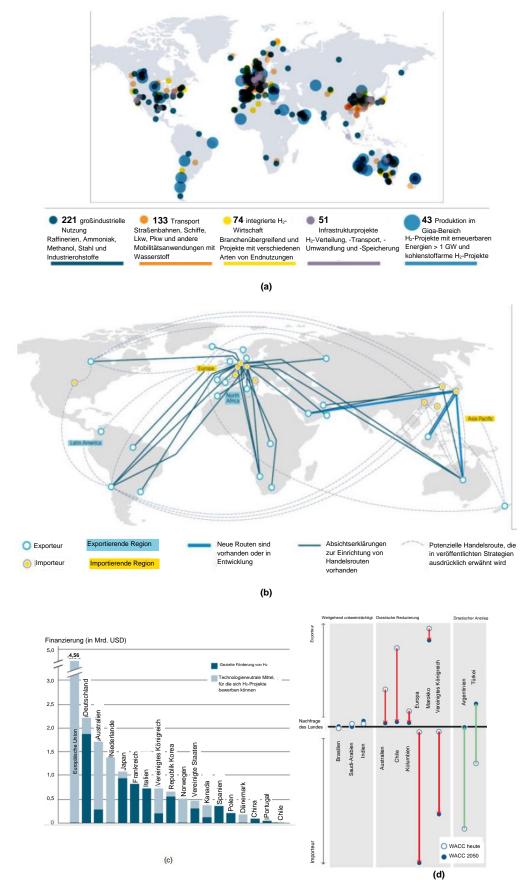


Abbildung 30: Zusammengestellt aus dem 2022 veröffentlichten Bericht der Internationalen Organisation für Erneuerbare Energien (IRENA)^[18]: (a) Projekte und Investitionen für sauberen Wasserstoff (November 2021), (b) Ein wachsendes Netz von Wasserstoffhandelsrouten, -plänen und - vereinbarungen, (c) Durchschnittliche jährliche Mittel, die für Wasserstoffprojekte im Zeitraum 2021 - 2030 verfügbar waren, Stand August 2021, und (d) Auswirkungen der Kostenannahmen auf die Wasserstoffproduktion ausgewählter Länder.

12. Projekte weltweit

Die Weltkarte in Abbildung 31 zeigt die größten angekündigten Projekte zu grünem Wasserstoff auf nationaler Ebene, wobei sich die Größe des Projekts auf die Elektrolyseurkapazität bezieht. Regierungen, Unternehmen und Universitäten beteiligen sich auch an Forschungs- und Entwicklungsprojekten, um die Unsicherheiten im Zusammenhang mit den verschiedenen Aspekten Wasserstoffwirtschaft zu minimieren und sie erschwinglicher zu machen. Eine Veröffentlichung der Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO)[59] von Delaval et al. konzentriert sich auf die Analyse von gemeinsamen Forschungs-, Entwicklungs- und Demonstrationsprojekten zu Wasserstoff in zehn Ländern: Kanada, China, Frankreich, Deutschland, Indien, Japan, Republik Korea, Singapur, Vereinigtes Königreich und Vereinigte Staaten von Amerika. Der Bericht beleuchtet Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten aus allen Sektoren, darunter Produktion, Speicherung und Verteilung sowie Nutzung. In diesem Bericht werden Forschungsarbeiten im Zusammenhang mit unterirdischen Gasspeicherung aufgeführt und kurz beschrieben.

Das HyUnder-Projekt "Assessing the potential, actors and business models of large-scale UHS in Europe" begann im Sommer 2012 und wurde 24 Monate lang durchgeführt^[60]. Das Projekt konzentrierte sich auf sechs europäische Länder (Frankreich, Deutschland, die Niederlande, Rumänien, Spanien und das Vereinigte Königreich) und bewertete die wirtschaftliche Machbarkeit der Umwandlung von erneuerbarer Energie in Wasserstoff sowie dessen Speicherung in großen unterirdischen Speichern auf der Grundlage geologischer und geografischer Faktoren.

Hychico begann 2010 mit seinem Pilotprojekt, um die Kapazität, die Dichtheit und das Verhalten der Lagerstätte zu testen und Erfahrungen mit der Wasserstoffspeicherung zu sammeln. Von 2012 bis 2014 war es Mitglied des HyUnder-Konsortiums. Eines der Ziele des Projekts ist die Erprobung von Wasserstoff-Erdgas-Gemischen für die Versorgung von Anlagen mit einer Leistung von 10 bis 30 MW und die Bereitstellung von Strom zu Spitzenlastzeiten. Im Zeitraum von 2016 bis 2018 startete Hychico ein Pilotprojekt zur Herstellung von Methan aus Wasserstoff und Kohlendioxid durch kontrollierte unterirdische Methanogenese. Ziel war die Durchführung einer Machbarkeitsstudie zu "grünem Methan"[61].

Das Projekt "Underground Sun Storage" [62] wurde von der RAG Austria AG im Jahr 2013 initiiert und dauerte bis 2017. Ziel des Projekts war es, einen vollständigen Speicherkreislauf für ein Gasgemisch mit 10 % Wasserstoffanteil, eine Risikobewertung und eine Lebenszyklusbewertung einer solchen Technologie unter Berücksichtigung sozialer, rechtlicher und wirtschaftlicher Aspekte durchzuführen. Die Laborversuche wurden auf der Grundlage der geologischen Situation im österreichischen Molassebecken durchgeführt und berücksichtigten die technischen Gegebenheiten der kommerziellen Gasspeicher der RAG (RAG Austria AG). Durch dieses Projekt konnte die RAG Austria den Schluss ziehen, dass die unterirdische Speicherung von Wasserstoff in ähnlichem geologischem Umfeld im kommerziellen Maßstab möglich ist.

Sie hat die Gasinfrastruktur erfolgreich auf ihre Eignung für Wasserstoff getestet und es wurden keine negativen Auswirkungen auf die bestehende Speicheranlage festgestellt. Abschließend konnte sie sich vergewissern, dass die Integrität der Gasporenspeicher nicht gefährdet ist, da keine Veränderung des Speichergesteins beobachtet wurde und mikrobielle Prozesse wirksam gesteuert werden können.

Aus den Erkenntnissen des Projekts "Underground Sun Storage" hat die RAG Austria im März 2017 das Folgeprojekt "Underground Sun Conversion^[63]" gestartet und im Februar 2021 den Abschlussbericht dazu vorgelegt. Ziel des von der RAG initiierten Projekts war die Erforschung der Herstellung großer Mengen an erneuerbarem Gas mithilfe Kohlenstoffbindungsverfahrens und dessen Speicherung in natürlich entstandenen Gaslagerstätten, um die dringend benötigte Flexibilität für erneuerbare Energiequellen zu schaffen. Wasserstoff aus erneuerbaren Rohstoffen wurde zusammen mit Kohlendioxid in eine bestehende Erdgaslagerstätte in Pilsbach, Oberösterreich, injiziert. Mikroorganismen verbrauchten beide Gase durch einen als Geomethanisierung (Sabatier-Reaktion) bekannten Prozess, um unter Lagerstättenbedingungen Methan zu erzeugen.

H2STORE war ein im August 2012 ins Leben gerufenes Gemeinschaftsprojekt, das die Analyse sedimentologischer, petrophysikalischer, mineralogischer/geochemischer, hydrochemischer und mikrobiologischer Eigenschaften der verschiedenen geologischen Schichten und deutschen Standorte zum Ziel hatte, um potenzielle, durch Wasserstoffinjektion induzierte Reaktionen zwischen Fluid und Gestein zu bewerten^[64].

Beim Projekt ANGUS+[65] wurden die Potenziale und Auswirkungen der Energiespeicherung im geologischen Untergrund untersucht. Im Rahmen des Projekts wurden die Speicherformationen durch physikalische und chemische Eigenschaften charakterisiert und die Energiespeicheranwendungen induzierten Prozesse anhand von Literaturstudien und Laborversuchen parametrisiert. Diese neue Parameterdatenbank hat die Entwicklung und Implementierung numerischer Modellierwerkzeuge im Rahmen des Projekts unterstützt. Mit diesen Werkzeugen werden die gekoppelten thermischen, hydraulischen, mechanischen, chemischen und mikrobiologischen Prozesse simuliert, die durch unterirdische Energiespeicheranwendungen und deren Wechselwirkung mit anderen Arten von geologischen Untergrundnutzungen ausgelöst werden. Das Projekt ANGUS+ hatte eine Laufzeit von 54 Monaten (Juli 2012 bis Juni 2017).

Die nächste Phase des Projekts hieß ANGUS II^[66] und hatte die Untersuchung unterirdischer Speichermöglichkeiten für Wasserstoff, synthetisches Methan, Druckluft und Wärme bzw. Kälte zum Ziel – Themen, die bereits im vorangegangenen Projekt behandelt wurden.

Das Hauptziel des Projekts war die Charakterisierung des unterirdischen Geosystems mit den noch nicht untersuchten hydraulischen Barrieren und den damit verbundenen Prozessen. Es werden Kopplungsschemata für bestehende Modelle zur Simulation von Energienetzen, einzelnen Kraftwerken und geotechnischen Speichern entwickelt und auf realistische Szenarien angewendet. Die Projektdauer betrug 48 Monate (Januar 2017 bis Dezember 2020).

Als Modellregion für die Erstellung der Szenarien wurde Schleswig-Holstein herangezogen.

Das im Oktober 2015 gestartete und im September 2019 beendete Projekt InSpEE-DS^[67] setzte den Schwerpunkt auf Planungsgrundlagen, Auswahlkriterien und Potentialabschätzung für die Errichtung von Salzkavernen zur Speicherung von erneuerbaren Energien (Wasserstoff und Druckluft) in Zechstein-Salzstrukturen in Norddeutschland.

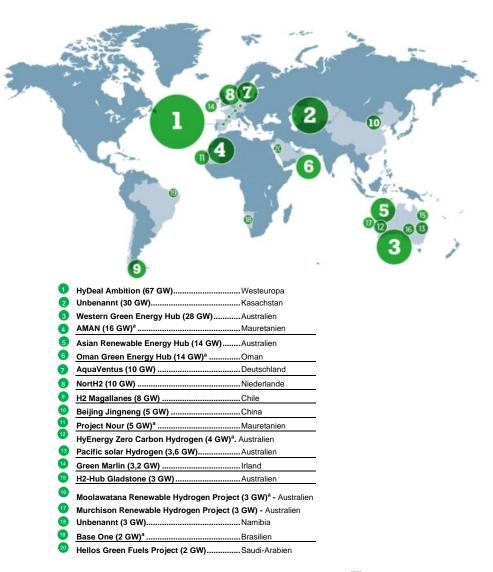


Abbildung 31: Die 20 weltweit größten angekündigten Giga-Projekte zu grünem Wasserstoff $^{[18]}$

13. Fazit

Zusammenfassend lässt die sich sagen. dass Wasserstofftechnologie das Potenzial hat, unsere Art der Energieerzeugung und -nutzung zu revolutionieren. Sie bietet eine saubere und erneuerbare Quelle für Brennstoff, der in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden kann, vom Transport bis zur Stromerzeugung. Die breite Einführung der Wasserstofftechnologie steht jedoch noch vor großen Herausforderungen, z. B. den hohen Kosten für die Produktionsund Verteilungsinfrastruktur. Trotz dieser Herausforderungen investieren viele Länder und Unternehmen stark in die Entwicklung und den Einsatz der Wasserstofftechnologie und es ist wahrscheinlich, dass wir in den kommenden Jahren erhebliche Fortschritte in diesem Bereich sehen werden. Auf dem Weg in eine nachhaltigere Zukunft ist die Wasserstofftechnologie eine vielversprechende Lösung, die eine entscheidende Rolle bei der Verringerung Treibhausgasemissionen und der Minderung der Auswirkungen des Klimawandels spielen könnte.

Wasserstoff hat zwar eine hohe gewichtsbezogene Energiedichte, seine volumetrische Energiedichte ist im Vergleich zu anderen Brennstoffen, einschließlich Benzin und Diesel, relativ gering. Dies liegt daran, dass Wasserstoff bei Standardtemperatur und -druck (STP) eine sehr geringe Dichte hat und unter hohem Druck oder bei sehr niedrigen Temperaturen gespeichert werden muss, um eine ausreichende Energiedichte zu erreichen. Das bedeutet, dass die Speicherung der gleichen Energiemenge in Form von Wasserstoff wie in Form von Benzin oder Diesel ein viel größeres Speichervolumen erfordert.

Die geringe volumetrische Energiedichte von Wasserstoff ist ein Nachteil für bestimmte Anwendungen, insbesondere im Transport, wo der Platz begrenzt und das Gewicht ein kritischer Faktor ist. Sie bereitet auch Schwierigkeiten bei der Speicherung und Verteilung von Wasserstoff, da größere Tanks oder Pipelines erforderlich sind, um die gleiche Energiemenge wie bei anderen Brennstoffen zu speichern und zu transportieren. Um diesen Nachteil auszugleichen, untersuchen Forscher neue Speicher- und Verteilungsmethoden, z. B. die Verwendung von Materialien, die Wasserstoff bei niedrigem Druck aufnehmen können, oder die Entwicklung effizienterer Verdichtungs- und Verflüssigungstechnologien. Diese Fortschritte könnten dazu beitragen, die volumetrische Energiedichte von Wasserstoff zu verbessern und ihn zu einer praktikableren Option für eine breitere Palette von Anwendungen zu machen.

UWS bieten eine Möglichkeit, überschüssige erneuerbare Energie zu speichern und bei Bedarf zur Verfügung zu stellen und damit eine der größten Herausforderungen der erneuerbaren Energiequellen zu bewältigen. Es gibt jedoch eine Reihe von Problemen, die bewältigt werden müssen, um die breitangelegte Einführung von UWS zu gewährleisten. Forscher befassen sich eingehend mit zwei Arten von geologischen Gegebenheiten für Salzkavernen und poröses Speichergestein (einschließlich erschöpfter Öl-/Gasfelder Grundwasserleiter). Derzeit befindet sich die Technologie zur Speicherung von Wasserstoff in Salzkavernen in einem fortgeschrittenen Stadium.

Weltweit gibt es vier kommerzielle Projekte: eines im Vereinigten Königreich (Teeside) und drei in den Vereinigten Staaten (Clemens, Moss Bluff und Spindletop). Salzkavernen bieten Vorteile wie die Verhinderung von Rissen aufgrund des plastischen Verhaltens von Salz und die minimale mikrobielle Aktivität unter den extrem salzigen Bedingungen, die die gewährleisten. Reinheit Wasserstoffs des Fassungsvermögen ist jedoch im Vergleich zu Grundwasserleitern/ausgeförderten Lagerstätten begrenzt und der Betrieb in größeren Tiefen kann aufgrund der rheologischen Eigenschaften des Salzes eine Herausforderung darstellen.

Für die Energiesicherheit werden großvolumige Speicherlösungen benötigt, daher beschäftigen sich die Forscher auch mit Porenspeichern. Allerdings gibt es derzeit weltweit nur sehr wenige Pilotprojekte zur Überprüfung ihrer Eignung. Beispiele sind das Pilotprojekt der RAG Österreich und das Hychico-Projekt in Argentinien. Das feldspezifische hydrodynamische Verhalten von Wasserstoff wirft Bedenken auf, unter anderem aufgrund möglicher Gasverluste durch vorhandenes Wasser, biologischer/chemischer Reaktionen und Auflösung. In der Literatur werden Viscous Fingering und Methanisierung häufig als mögliche Ursachen für Wasserstoffverlust genannt, was die Notwendigkeit von feldspezifischen Beobachtungen unterstreicht. Darüber hinaus ist die Untersuchung von Korrosion, die Versprödung von Stahl und die Reaktivität von Wasserstoff bei oberirdischen Anlagen von entscheidender Bedeutung. Die Kosten und die öffentliche Akzeptanz sind wesentliche Faktoren, die den raschen Wasserstoffwirtschaft Fortschritt der behindern. Bewältigung dieser Herausforderungen ist eine wesentliche Voraussetzung für die erfolgreiche Integration und großflächige Einführung von Wasserstoff als Energieträger.

Abschnitt 7 informiert über die alten Gas- und Ölfelder in Hessen, die Mitte des 20. Jahrhunderts im Oberrheingraben entdeckt wurden. Vor allem Stockstadt und Hähnlein, die für die Gasspeicherung erschlossen wurden, haben günstige Lagerstätteneigenschaften. Das strukturell mit Stockstadt verwandte Wolfskehlen weist ähnliche Dimensionen und Eigenschaften der Lagerstätte auf. Aufgegebene Felder wie Darmstadt und Pfungstadt bieten Potenzial. Die erfassten seismischen 3D-Daten helfen bei der Identifizierung möglicher Kandidaten und es sind Betriebsdaten für die unterirdische Gasspeicherung (UGS) verfügbar. In Machbarkeitsstudien werden die Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung und der In-situ-Methanisierung untersucht. Diese Felder erfüllen die Kriterien für eine Erschließung: Geeignete geologische Gegebenheiten, vorhandene Infrastruktur Datenverfügbarkeit machen zu vielversprechenden Energiespeicherung Kandidaten die Wasserstoffnutzung.

Die Entwicklung nationaler Wasserstoffstrategien durch einige der größten Volkswirtschaften der Welt ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu einem nachhaltigeren Energiesystem. Die Strategien umreißen ehrgeizige Ziele für die Wasserstofferzeugung und -nutzung sowie die erforderlichen Infrastrukturinvestitionen zur Unterstützung dieses Wachstums.

Der Erfolg dieser Strategien hängt jedoch von einer Reihe von Faktoren ab, u. a. von der Verfügbarkeit kostengünstiger erneuerbarer Energien für die Wasserstoffproduktion und der Entwicklung effizienter und sicherer Methoden für die Speicherung und den Transport von Wasserstoff.

Darüber hinaus ist es wichtig, dass diese Länder bei der Entwicklung und beim Einsatz der Wasserstofftechnologie zusammenarbeiten, um sicherzustellen, dass sie für alle zugänglich ist und in großem Maßstab eingesetzt werden kann. Insgesamt stellen die nationalen Wasserstoffstrategien eine große Chance dar, den Übergang zu einem nachhaltigeren Energiesystem zu beschleunigen und eine der dringendsten Herausforderungen unserer Zeit anzugehen.

Abl	pildungsverzeichnis	
1.	Veranschaulichung von Power-to-X-Prozessen, -Produkten und -Anwendungen ^[1]	1
2.	Dynamisches Zusammenspiel zwischen Energiequellen, Energieträgern und Energieendverbrauch ^[4]	2
3.	Wasserstoff-Phasendiagramm	5
4.	Verhalten von Wasserstoff und Methan bei Druckänderung	5
5.	Einfluss der Temperatur auf die Explosionsgrenzen von Wasserstoff in Luft (Druck: 100 kPa)	6
6.	Verschiedene Methoden der Wasserstoffproduktion ^[14]	8
7.	Flussdiagramm der Methan-Dampfreformierung ^{[15],[16]}	9
8.	Flussdiagramm der Kopper-Totzek-Kohlevergasung zur Wasserstofferzeugung ^{[15],[16]}	10
9.	Wasserverbrauch von Wasserstoff im Jahr 2050 im Vergleich zu ausgewählten Sektoren heute (Milliarden	
	Kubikmeter) ^[18]	10
10.	Foto des Standorts der H ₂ -Überwachung in einer kreisförmigen Vertiefung des São-Francisco-Beckens	
	(Brasilien) ^[22]	11
11.	Lage und geologische Umgebungen von weltweit erfasstem Wasserstoff mit einem Volumenanteil von mehr	
	als 10 %. Wie Zgonnik (2020) feststellte, spiegelt die relativ dichte Verteilung der Wasserstofffunde in	
	Europa und Asien eher Verzerrungen bei der Datenerfassung wider, als dass sie ein genaues Bild der lokalen	
	Vorkommen von molekularem Wasserstoff liefert. (siehe [25] für das Originalzitat, abgeändert von Zgonnik	
	2020; Truche et al. 2020, Truche und Barzakina 2019; Boreham et al. 2021a; Sherwood Lollar et al. 2014;	
	Warr et al. 2019; Moretti et al. 2021)	12
12.	Verteilung des entdeckten Wasserstoffs nach verschiedenen Umfeldern ^[24]	12
13.	Gravimetrische und volumetrische Dichten verschiedener Wasserstoffspeicheroptionen (Hinweis: Gewicht	
	und Volumen des Speicherbehälters sind enthalten). Das "DoE-Ziel" ist das Ziel des US Department of	
	Energy (US-Energieministerium) für das Jahr 2015 für ein "ideales" Wasserstoffspeichermaterial.	1.4
1.4	Metallhydride sind herkömmliche Schwermetallhydride wie LaNi5 usw. [27]	14
14.	Energiekreislauf der vier Haupttypen von UWS ^[7]	16
15.	Geografische Verteilung größerer Sedimentbecken und Salzlagerstätten auf dem Festland in Europa, die	
	potenzielle geologische Voraussetzungen für die Wasserstoffspeicherung in salinen Grundwasserleitern, erschöpften Gas- und Ölspeichern und Salzkavernen bieten. Abgeändert und zusammengestellt von Libescher	
	et al. [29] nach dem HyUnder Assessment Report (2013)	17
16.	Schematische Darstellung der Ammoniakherstellung aus Erdgas nach dem Haber-Bosch-Verfahren ^[30]	18
17.	Ausgekleidete Felskaverne für die Ammoniakspeicherung ^[31]	18
18.	Lagerstätten und Forschungsstandorte (Nr. 1 – 5, siehe Tab. 1) des H2STORE-Projekts in Deutschland. In Rot	10
10.	= perm-karbonische Schichten, in Hellblau = früh-triassische Schichten und in Grün = tertiäre Schichten. Die	
	Symbole kennzeichnen genutzte Lagerstätten (rote Sterne, blaue Punkte, grüne Kreuze) und im Bau	
	befindliche Lagerstätte (schwarze Dreiecke). Die Zahlen beziehen sich auf die Speicherkapazität in Mio.	
	m ^{3[35]}	20
19.	Beispiele für verschiedene Formen von Salzkavernen weltweit ^[8]	21
20.	Teilkarte mit den Lagen der Kohlenwasserstoff-Felder im Bundesland Hessen	23
21.	Öl- und Gasfelder in Deutschland und Explorationsbohrungen des Jahres 2021, Liegende: Rhät, Jura, Kreide	
	und Känozoikum ^[41]	24
22.	Schematische Darstellung der vorgeschlagenen Hierarchie nachhaltiger Wasserstoffzentren mit den	
	wichtigsten erneuerbaren Energieträgern für jede Art von Zentrum, dem lokalen Wasserstoffverteilungssystem	
	und der Verbindung übergeordneter Zentren über das Hauptstromnetz ^[42]	26
23.	UWS und ihre Einflussparameter ^[43]	27
24.	Viscous-Fingering-Effekt bei der Injektion von Wasserstoff in eine unterirdische Lagerstätte: (a) Langsame	
	Injektion, Gravitationskräfte dominieren; (b) Schnelle Injektion, viskose Kräfte dominieren, Fingering; (c)	
	Gasaustritt aufgrund von Fingering ^[44]	28
25.	Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei atmosphärischem Druck ^[45]	28
26.	Beziehung zwischen Rückzugs- θ_r und Fortschreitwinkeln θ_a als Funktion des intrinsischen θ_i Kontaktwinkels	
	(Hashemi et al., 2021a). *Bezeichnet die Vergleichsdaten $\theta_r = 12^\circ$ und $\theta_a = 85^\circ$ von Hashemi et al. Für die	
	Original-Datenquelle siehe [43]	29
27.	Relative Permeabilität für das System H ₂ -Wasser. Bei 293 K und 5,5 MPa stieg die relative Permeabilität für	
	H ₂ (kr-H ₂) von 0 auf 0,04, wenn Sw von 90 % auf 40 % sank; bei UWS-Bedingungen von 318 K und 10 MPa	
	stieg kr-H ₂ wiederum von 0 auf 0,03, wenn Sw von 81 % auf 40 % fiel. Quelle: Die Daten stammen von	20
20	Yekta et al. [46]	30
28.	H ₂ -Adsorptionsvermögen für Tongestein (Bardelli et al., 2014, siehe [43])	30
29.	Vier Arten von in UWS vorkommenden hydrogenotrophen Bakterien, ihre Reaktionen und Produkte ^[7]	31
30.	Zusammengestellt aus dem 2022 veröffentlichten Bericht der Internationalen Organisation für Erneuerbare	
	Energien (IRENA) ^[18] : (a) Projekte und Investitionen für sauberen Wasserstoff (November 2021), (b) Ein	
	wachsendes Netz von Wasserstoffhandelsrouten, -plänen und -vereinbarungen, (c) Durchschnittliche jährliche Mittel die für Wasserstoffprojekte im Zeitraum 2021, 2030 verfügbar waren. Stand August 2021, und (d)	
	Mittel, die für Wasserstoffprojekte im Zeitraum 2021 - 2030 verfügbar waren, Stand August 2021, und (d) Auswirkungen der Kostenannahmen auf die Wasserstoffproduktion ausgewählter Länder	41
31.	Die 20 weltweit größten angekündigten Giga-Projekte zu grünem Wasserstoff ^[18]	41
51.	Die 20 weitweit großen augekundigten Olga-i fojekte zu grunem wasseistoff	43

32.	(b), berechnet mit GERG 2004 XT08 EOS (siehe [29] für das Originalzitat).(c) Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten der dynamischen Viskosität von H ₂ , CH ₄ und CO ₂ (zum Vergleich) bei atmosphärischem Druck, modifiziert nach Referenz [45] von Liebscher et al. [29]						
33.							
34.	•	54					
Tal	bellenverzeichnis						
1.	Farbspektrum von Wasserstoff, das die Art des für die Herstellung verwendeten Brennstoffs, den Prozess, die						
	Produkte und die Ökobilanz zusammenfasst	3					
2.	Heizwerte vergleichbarer Brennstoffe	6					
3.	Verschiedene Methoden der Wasserstoffproduktion mit ihren Vor- und Nachteilen, ihrer Effizienz und ihren						
	Kosten (siehe ^[14] für das Originalzitat)	8					
4.	Vergleich potenzieller UHS-Reservoirs (abgeändert nach Małachowska et al. ^[8])	15					
5.	Vergleich der Eigenschaften von komprimiertem Wasserstoff, flüssigem Wasserstoff, Methanol und flüssigem						
	Ammoniak (siehe Aziz et al. [30] für die Original-Referenz)	17					
6.	Überblick über die H2STORE-Forschungsgebiete (Abbildung 18) und ihre geologischen/strukturellen						
	Unterschiede als Lagerstätten ^[35]	20					
7.	Merkmale potenzieller Salzkavernen für Wasserstoff ^[8]	21					
8.	UWS und seine Einflussparameter für die Methanisierung	22					
9.	Dichteänderungen von H2, CO2, CH4 aufgrund von Druck- und Temperaturänderungen	27					
10.	Viskositätsänderungen von H2, CO2, CH4 aufgrund von Druck- und Temperaturänderungen	27					
11.	IFT-Änderungen für H2, CO2, CH4 aufgrund von Druck- und Temperaturänderungen	28					
12.	Hauptauswirkung auf die Speicherung, Wasserstoffverbrauch und Wachstumsbedingungen für kultivierte						
	hydrogenotrophe Methanogene, hydrogenotrophe Sulfat-Reduzierer, Homoacetogene und hydrogenotrophe						
	Eisen(III)-reduzierende Bakterien.Optimale Bedingungen sind die Bedingungen, bei denen das Wachstum seinen						
	Höhepunkt erreicht; kritisch sind die maximalen Bedingungen, über die hinaus kein Wachstum möglich ist ^[47]	32					
13.							
	Vereinigten Staaten. Zusammengestellt von Małachowska et al. ^[8]	34					
14.		37					
15.	Gestaltungsmerkmale von geologischen Lagerstätten ^[36]	38					
16.	Bestimmung der Strenge von Vorschriften für grünen Wasserstoff nach Gruppen ^[58]	40					
17.	Zusammenfassung der aktuellen Literatur zum Thema UWS-Modellierung, abgeändert nach Muhammed et al. [43], siehe die Übersichtsarbeit von Muhammed et al. [43] für entsprechende Referenzen	55					

Quellenverzeichnis

- [1] What exactly is power-to-x? 2019. [Online]. Abrufbar unter: https://www.h2- international.com/2019/06/03/what-exactly-is-power-to-x/
- [2] The history of hydrogen | altenergymag, 15.12.2022. [Online]. Abrufbar unter: https://www.altenergymag.com/article/ 2009/04/the-history-of-hydrogen/555/
- [3] Zgonnik, V., "The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review", *Earth-Science Reviews*, Band 203, Nr. 8, S. 103 140, 2020, ISSN: 0012-8252. DOI: 10.1016/j.earscirev.2020.103140.
- [4] Directorate, O. S., *Oecd glossary of statistical terms energy sources definition*, 15.12.2022. [Online]. Abrufbar unter: https://stats.oecd.org/glossary/detail.asp?ID=799
- [5] Adams, J., "What-are-energy-vectors", [Online]. Abrufbar unter: https://www.kbr.com/sites/default/files/2021-01/What-are-Energy-Vectors.pdf.
- [6] Sims, R., Schock, R., Adegbululgbe, A., et al., Chapter 4: Energy supply ar4 wgiii, 22.02.2012. [Online]. Abrufbar unter: https://archive.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg3/en/ch4.html.
- [7] Panfilov, M., "4 underground and pipeline hydrogen storage", in *Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Storage*, Transportation and Infrastructure Volume 2, ser. Woodhead Publishing Series in Energy, R. B. Gupta, A. Basile und T. N. Veziroğlu, Hrsg., Elsevier Science & Technology, 2015, S. 91–115, ISBN: 978-1-78242-362-1. DOI: 10.1016/B978-1-78242-362-1.00004-3.
- [8] Małachowska, A., Łukasik, N., Mioduska, J. und Gębicki, J., "Hydrogen storage in geological formations—the potential of salt caverns", Energies, Band 15, Nr. 14, S. 5038, 2022, ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en15145038.
- Züttel, A., "Hydrogen storage methods", Naturwissenschaften, Band 91, Nr. 4, S. 157–172, 2004, ISSN: 1432-1904. DOI: 10.1007/s00114-004-0516-x.
- [10] Hassanpouryouzband, A., Joonaki, E., Edlmann, K. und Haszeldine, R. S., "Offshore geological storage of hydrogen: Is this our best option to achieve net-zero?" ACS Energy Letters, Band 6, Nr. 6, S. 2181-2186, 2021, ISSN: 2380–8195. DOI: 10.1021/acsenergylett.1c00845.
- [11] Lanz, W., "Hydrogen properties". [Online]. Abrufbar unter: https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/pdfs/fcm01r0.pdf.
- [12] Encyclopedia Britannica, Hydrogen | properties, uses, & facts, 11.01.2023. [Online]. Abrufbar unter: https://www.britannica.com/science/hydrogen.
- [13] "Hydrogen's characteristics, properties, and interactions with oxygen", MEL Science, 26.04.2017. [Online]. Abrufbar unter: https://melscience.com/US-en/articles/characteristics-and-properties-hydrogen-and-its-re/
- [14] Shiva Kumar, S. und Himabindu, V., "Hydrogen production by pem water electrolysis a review", *Materials Science for Energy Technologies*, Band 2, Nr. 3, S. 442–454, 2019, ISSN: 2589–2991. DOI: 10.1016/j.mset.2019.03.002.
- [15] Das, H. S., Chowdhury, M. F. F., Li, S. und Tan, C. W., Fuel cell and hydrogen power plants. DOI: 10.1016/B978-0-12-821724-5.00009-X.
- [16] Kayfeci, M., Keçebaş, A. und Bayat, M., "Chapter 3 hydrogen production", in *Solar hydrogen production*, F. Calise, M. D. D'Accadia, M. Santarelli, A. Lanzini und D. Ferrero, Hrsg., Academic Press, ein Druck von Elsevier, druk 2020, S. 45–83, ISBN: 978-0-12814853-2. DOI: 10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5
- [17] Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., et al., "Renewable power-to-gas: A technological and economic review", Renewable Energy, Band 85, S. 1371–1390, 2016, ISSN: 0960-1481. DOI: 10.1016/j.renene.2015.07.066.
- [18] Geopolitics of the energy transformation: The hydrogen factor. [Online]. Abrufbar unter: https://www.irena.org/publications/2022/Jan/Geopolitics-of-the-Energy-Transformation-Hydrogen.
- [19] Prinzhofer, A. und Deville, E., Hydrogène naturel: La prochaine révolution énergétique?: [une énergie inépuisable et non polluante, ça existe!] Paris: Belin, 2015, ISBN: 978-2-7011-8384-8
- [20] Rigollet, C. und Prinzhofer, A., "Natural hydrogen: A new source of carbon-free and renewable energy that can compete with hydrocarbons", First Break, Band 40, Nr. 10, S. 78–84, 2022, ISSN: 1365-2397. DOI: https://DOI.org/10.3997/1365-2307 fb2022087
- [21] Moretti, I., Brouilly, E., Loiseau, K., Prinzhofer, A. und Deville, E., "Hydrogen emanations in intracratonic areas: New guide lines for early exploration basin screening", *Geosciences*, Band 11, Nr. 3, S. 145, 2021, ISSN: 2076-3263. DOI: 10.3390 / geosciences11030145.
- [22] Prinzhofer, A., Moretti, I., Françolin, J., et al., "Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a brazilian h2-emitting structure", *International Journal of Hydrogen Energy*, Band 44, Nr. 12, S. 5676-5685, 2019, ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.119
- [23] Prinzhofer, A., Tahara Cissé, C. S. und Diallo, A. B., "Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in bourakebougou (mali)", *International Journal of Hydrogen Energy*, Band 43, Nr. 42, S. 19 315–19 326, 2018, ISSN: 0360–3199. DOI: 10.1016/j. ijhydene.2018.08.193
- [24] Tian, Q.-n., Yao, S.-q., Shao, M.-j., Zhang, W. und Wang, H.-h., "Origin, discovery, exploration and development status and prospect of global natural hydrogen under the background of "carbon neutrality", *ChinaGeology*, Band 0, Nr. 0, S. 0, 2022, ISSN: 2096-5192. DOI: 10.31035/cg2022046
- [25] Bendall, B., "Current perspectives on natural hydrogen: A synopsis". [Online] Abrufbar unter: https://sarigbasis.pir.sa. gov.au/WebtopEw/ws/samref/sarig1/image/DDD/MESAJ096037-046.pdf

- [26] Tozzini, V. und Pellegrini, V., "Prospects for hydrogen storage in graphene", Physical Chemistry Chemical Physics, Band 15, Nr. 1, S. 80–89, 2013, ISSN: 1463-9084. DOI: 10.1039/c2cp42538f
- [27] Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L. und David, W. I. F., "Hydrogen energy", Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences, Band 365, Nr. 1853, S. 1043–1056, 2007, ISSN: 1364–503X. DOI: 10.1098/ rsta.2006.1965
- [28] Davison, J., Arienti, S., Cotone, P. und Mancuso, L., "Co-production of hydrogen and electricity with co2 capture", Energy Procedia, Band 1, Nr. 1, S. 4063–4070, 2009, ISSN: 1876–6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.02.213
- [29] Liebscher, A., Wackerl, J. und Streibel, M., "Geologic storage of hydrogen fundamentals, processing, and projects", in Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, S. 629–658. DOI: 10.1002/9783527674268.ch26
- [30] Aziz, M., Wijayanta, A. T. und Nandiyanto, A. B. D., "Ammonia as effective hydrogen storage: A review on production, storage and utilization", Energies, Band 13, Nr. 12, S. 3062, 2020, ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en13123062
- [31] Louis, L., "Four ways to store large quantities of hydrogen", Geostock, 02.03.2022
- [32] Foh, S., Novil, M., Rockar, E. und Randolph, P., *Underground hydrogen storage. final report. [salt caverns, excavated caverns, aquifers and depleted fields]*, 1979. DOI: 10.2172/6536941.
- [33] Amez, I., Gonzalez, S., Sanchez-Martin, L., Ortega, M. F. und Llamas, B., "5 underground methanation, a natural way to transform carbon dioxide into methane", in *Climate Change Science: Causes, Effects and Solutions for Global Warming*, D. T. Stagner, Jacqueline, J. A. Stagner und D. K. Ting, Hrsg., Elsevier, 2021, S. 81–106, ISBN: 978-0-12-823767-0. DOI: 10.1016/B978-0-12-823767-0.00005-7
- [34] Bouteldja, M., Acosta, T., Carlier, B., Reveillere, A., Jannel, H. und Fournier, C., "Definition of screening and scoring criteria for the selection of a hydrogen storage site in depleted fields or aquifers" [Online]. Abrufbar unter: https://hystories.eu/wp-content/uploads/2021/05/D1.1-0-Selection-criteria-for-H2-storage-sites.pdf
- [35] Henkel, S., Pudlo, D. und Gaupp, R., "Research sites of the h2store project and the relevance of lithological variations for hydrogen storage at depths", *Energy Procedia*, Band 40, S. 25-33, 2013, ISSN: 1876–6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.08.004.
- [36] Lord, A. S., Kobos, P. H. und Borns, D. J., "Geologic storage of hydrogen: Scaling up to meet city transportation demands", International Journal of Hydrogen Energy, Band 39, Nr. 28, S. 15 570-15 582, 2014, ISSN: 0360-3199. DOI:10.1016/j. ijhydene.2014.07.121
- [37] Perez, A., Pérez, E., Dupraz, S. und Bolcich, J., "Patagonia wind hydrogen project: Underground storage and methanation", 2016
- [38] Plein, E, "Die Erdgasspeicher H\u00e4hnlein/Stockstadt (Exkursion h am 24. April 1992): Jahresberichte und Mitteilungen des oberrheinischen geologischen Vereins", S. 73–84, April 1992
- [39] Pfeiffer, W. T., Beyer, C. und Bauer, S., "Hydrogen storage in a heterogeneous sandstone formation: Dimensioning and induced hydraulic effects", *Petroleum Geoscience*, Band 23, Nr. 3, S. 315–326, 2017, ISSN: 1354–0793. DOI:10.1144/petgeo2016-050.
- [40] Straub, E. W., "Die Erdöl- und Erdgaslagerstätten in Hessen und Rheinhessen. Abhandlungen des geologischen Landesamtes Baden-Württemberg 4", S. 123-136, 1962
- [41] Jahresrückblick "Erdöl und Erdgas in der Bundesrepublik Deutschland" | Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, 2020.

 [Online]. Abrufbar unter: https://www. lbeg.niedersachsen.de/energie_rohstoffe/erdoel_und_erdgas/jahresrueckblick/jahresrueckblick-erdoel-und-erdgas-in-der-bundesrepublik-deutschland-865.html#english
- [42] Andrews, J. und Shabani, B., "Re-envisioning the role of hydrogen in a sustainable energy economy", *International Journal of Hydrogen Energy*, Band 37, Nr. 2, S. 1184–1203, 2012, ISSN: 0360–3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.09.137.
- [43] Muhammed, N. S., Haq, B., Al Shehri, D., Al-Ahmed, A., Rahman, M. M. und Zaman, E., "A review on underground hydrogen storage: Insight into geological sites, influencing factors and future outlook", *Energy Reports*, Band 8, S. 461–499, 2022, ISSN: 2352–4847. DOI: 10.1016/j.egyr.2021.12.002
- [44] Ebrahimiyekta, A., "Characterization of geochemical interactions and migration of hydrogen in sandstone sedimentary formations: Application to geological storage", Ph.D. Dissertation.
- [45] Basniev, K.S., Omelchenko, R.J. und Adzynova, F.A., Underground Hydrogen Storage Problems in Russia. 2010, Band 78
- [46] Yekta, A. E., Manceau, J.-C., Gaboreau, S., Pichavant, M. und Audigane, P., "Determination of hydrogen-water relative permeability and capillary pressure in sandstone: Application to underground hydrogen injection in sedimentary formations", *Transport in Porous Media*, Band 122, Nr. 2, S. 333–356, 2018, ISSN: 1573–1634. DOI:10.1007/s11242-018-1004-7
- [47] Heinemann, N., Alcalde, J., Miocic, J. M., et al., "Enabling large-scale hydrogen storage in porous media the scientific challenges", Energy & Environmental Science, Band 14, Nr. 2, S. 853–864, 2021, ISSN: 1754–5706. DOI: 10.1039/D0EE03536J
- [48] Al-Yaseri, A., Al-Mukainah, H., Yekeen, N. und Al-Qasim, A. S., "Experimental investigation of hydrogen-carbonate reactions via computerized tomography: Implications for underground hydrogen storage", *International Journal of Hydrogen Energy*, Band 48, Nr. 9, S. 3583–3592, 2023, ISSN: 0360–3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.10.148
- [49] Bo, Z., Zeng, L., Chen, Y. und Xie, Q., "Geochemical reactions-induced hydrogen loss during underground hydrogen storage in sandstone reservoirs", *International Journal of Hydrogen Energy*, Band 46, Nr. 38, S. 19 998–20 009, 2021, ISSN: 0360–3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.116
- [50] Panfilov, M., "Underground storage of hydrogen: In situ self-organisation and methane generation", *Transport in Porous Media*, Band 85, Nr. 3, S. 841–865, 2010, ISSN: 0169–3913. DOI:10.1007/s11242–010-9595-7

- [51] Der Nationale Wasserstoffrat, Informationspapier: Die Rolle der Untergrund-Gasspeicher zur Entwicklung eines Wasserstoffmarktes in Deutschland. [Online]. Abrufbar unter: https://www.wasserstoffrat.de/fileadmin/wasserstoffrat/ media/Dokumente/EN/2021-10-29_NWR-Information_Paper_Hydrogen_Storage.pdf
- [52] Pfeiffer, W. T. und Bauer, S., "Subsurface porous media hydrogen storage scenario development and simulation", *Energy Procedía*, Band 76, S. 565–572, 2015, ISSN: 1876–6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.07.872
- [53] Bauer, S., Pfeiffer, T., Boockmeyer, A., Dahmke, A. und Beyer, C., "Quantifying induced effects of subsurface renewable energy storage", Energy Procedia, Band 76, S. 633-641, 2015, ISSN: 1876-6102. DOI:10.1016/j.egypro.2015.07.885. [Online]. Abrufbar unter: https://www.researchgate.net/publication/282479452_Quantifying_Induced_Effects_of_Subsurface_Renewable_Energy_Storage
- [54] Gasanzade, F., Bauer, S. und Pfeiffer, W. T., "Sensitivity analysis of gas leakage through a fault zone during subsurface gas storage in porous formations", Advances in Geosciences, Band 49, S. 155–164, 2019, ISSN: 1680–7359. DOI: 10.5194/adgeo- 49–155–2019
- [55] Feldmann, F., Hagemann, B., Ganzer, L. und Panfilov, M., "Numerical simulation of hydrodynamic and gas mixing processes in underground hydrogen storages", *Environmental Earth Sciences*, Band 75, Nr. 16, S. 1165, 2016, ISSN: 1866-6280. DOI: 10. 1007/s12665-016-5948-z. [Online]. Abrufbar unter: https://www.researchgate.net/publication/306072164_Numerical_simulation_of_hydrodynamic_and_gas_mixing_processes_in_underground _hydrogen_storages
- [56] Lysyy, M., Fernø, M. und Ersland, G., "Seasonal hydrogen storage in a depleted oil and gas field", *International Journal of Hydrogen Energy*, Band 46, Nr. 49, S. 25160-25174, 2021, ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.05.030
- [57] Delshad, M., Umurzakov, Y., Sepehrnoori, K., Eichhubl, P. und Batista Fernandes, B. R., "Hydrogen storage assessment in depleted oil reservoir and saline aquifer", *Energies*, Band 15, Nr. 21, S. 8132, 2022, ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en15218132
- [58] Cheng, W. und Lee, S., ,,How green are the national hydrogen strategies?" Sustainability, Band 14, Nr. 3, S. 1930, 2022, ISSN: 2071-1050. DOI: 10.3390/su14031930
- [59] Delaval, B., Rapson, T., Sharma, R., et al., "Global assessment of strategic international hydrogen rd&d collaboration opportunities", 2022. [Online]. Abrufbar unter: http://mission-innovation.net/wp-content/uploads/2022/09/H2RDD-Global-FINAL.pdf
- [60] HYUNDER, Home hyunder, 07.09.2020. [Online]. Abrufbar unter: http://hyunder.eu/
- [61] Hychico, 05.11.2020. [Online]. Abrufbar unter: http://www.hychico.com.ar/eng/underground-hydrogen-storage.html
- [62] Underground sun storage. [Online]. Abrufbar unter: https://www.underground-sun-storage.at/en
- [63] Underground sun conversion. [Online]. Abrufbar unter: https://www.underground-sun-conversion.at/en
- [64] Pudlo, D., Ganzer, L., Henkel, S., et al., "The h2store project: Hydrogen underground storage a feasible way in storing electrical power in geological media?" Springer Series in Geomechanics and Geoengineering, S. 395–412, 2013, ISSN: 1866-8755. DOI: 10.1007/978-3-642-37849-2{\textunderscore}31
- [65] Angus+—english, 13.03.2023. [Online]. Abrufbar unter: https://www.angusplus.de/en
- [66] Angus ii english, 13.03.2023. [Online]. Abrufbar unter: https://www.angus2.de/en
- [67] BGR Projekte Informationssystem Salz: Planungsgrundlagen, Auswahlkriterien und Potenzialabschätzungen für die Errichtung von Salzkavernen zur Speicherung von erneuerbaren Energien (Wasserstoff und Druckluft) Doppelsalinare und flach lagernde Salzschichten (inspee-ds), 13.03.2023. [Online]. Abrufbar unter: https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Nutzung_tieferer_Untergrund_CO2Speicherung/Projekte/Nutzungspotenziale/Abgeschlossen/InSpEE DS.html

Anhänge

A. Diagramme

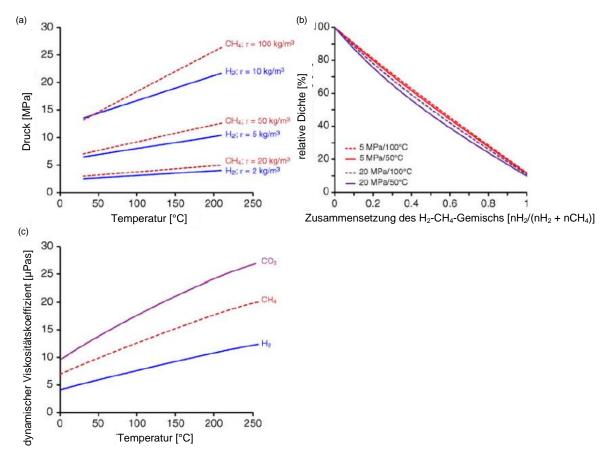


Abbildung 32: Vergleich der Dichte von Wasserstoff und Methan (a) und der Dichte von Wasserstoff-Methan-Gasgemischen (b), berechnet mit GERG 2004 XT08 EOS (siehe $^{[29]}$ für das Originalzitat). (c) Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten der dynamischen Viskosität von H_2 , CH_4 und CO_2 (zum Vergleich) bei atmosphärischem Druck, modifiziert nach Referenz $^{[45]}$ von Liebscher et al. $^{[29]}$

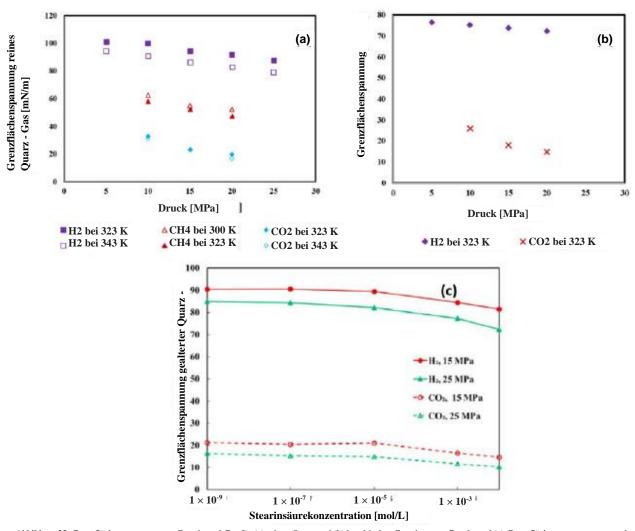


Abbildung 33: Grenzflächenspannung von Gestein und Gas für (a) reinen Quarz und (b) basaltisches Gestein gegen Druck; und (c) Grenzflächenspannung von gealtertem Quarz und Gas gegen die Konzentration bei 323 K. Quelle: Die Daten stammen von Pan et al. (2021b). Für die Original-Datenquelle siehe [43]

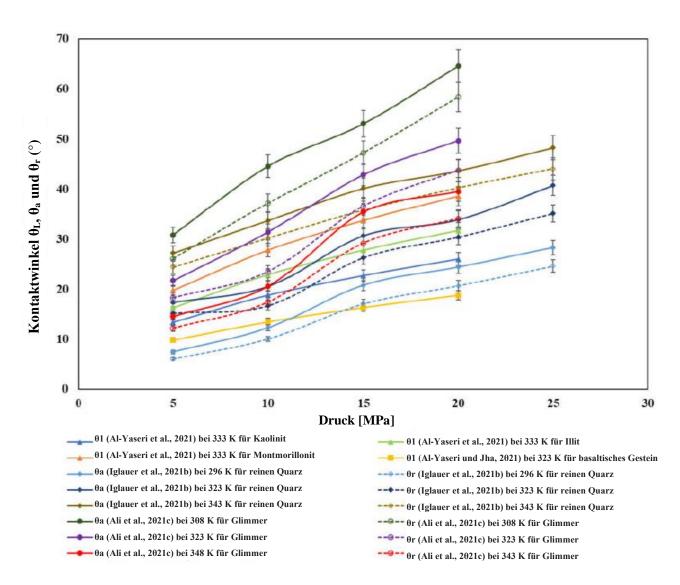


Abbildung 34: Experimentelle Daten für Gestein/Sole/ H_2 bei verschiedenen Bedingungen. Daten zusammengestellt von Muhammed et al. [43]. Für die Original-Datenquelle siehe [43]

B. Quellenverzeichnis nach Kategorien

Tabelle 17: Zusammenfassung der aktuellen Literatur zum Thema UWS-Modellierung, abgeändert nach Muhammed et al. [43], siehe die Übersichtsarbeit von Muhammed et al. [43] für entsprechende Referenzen.

Autor(en)	Ziele	Software- Tool(s)	Speicher- dauer	Speicher- medium	Injiziertes Gas	Angenommene(r) Ansatz(e)	Wichtige Erkenntnisse
Pfeiffer und Bauer (2015)	Untersuchung des hypothetischen Verhaltens von unterirdischen porösen Medien in der H2- Speicherstätte mittels numerischer Simulation	Eclipse 300	Kurzfristig	Bestehende antiklinale Struktur des Rhät auf Grundlage eines Modells des salinen Grundwasser- leiters	N ₂ und H ₂	- Peng-Robinson EOS für die Modellierung von Eigenschaften	- Simulationen zeigen, dass die Speicherung etwa 20 % des Bedarfs an elektrischer Energie für eine Woche decken kann - Ein optimiertes Injektionsschema kann die Speicherleistung weiter verbessern
	Mathematische	Open-Source- Code DuMu ^X	Kurzfristig		H ₂ und CH ₄	- Selektive Technologie - Darcy-Gesetz - Brooks Corey - Box-Methode	 Dielnjektionsrate steuert die Verschiebung durch Gravitations- und Viskositätskräfte Gasaufstieg und -austritt werden durch die geschichtete Speicherung von H₂ mittels selektiver Technologie verzögert Die seitliche Ausdehnung der Barrieren hat erheblichen Einfluss auf den Gasaufstieg und hängt auch von der Gasart ab
Amid et al. (2016)	von H2 durch Vergleich der jeweiligen Kapazitäten und Lieferfähigkeit in einer britischen	(geo- chemische	Kurzfristig	Erschöpftes Gasfeld	H ₂	- Volumetrische Analyse - Studie zur chemischen Stabilität - Leckage-Studie	- Die Anlage könnte etwa 42 % der gelieferten Energiekapazität speichern - H ₂ -Verluste aufgrund von Auflösung und Diffusion konnten auf < 0,1 % reduziert werden
Feldmann et al. (2016)		prozess) und	Langfristig	Erschöpftes Gasfeld			- Gutes UWS-Potenzial - Die H ₂ -Speicherung in geschichteten Grundwasserleitern begrenzt den Gasverlust durch seitliche Ausbreitung oder Viscous Fingering über den Überlaufpunkt hinaus - Selektiver Technologieeinsatz gilt als guter Weg zur H ₂ -Produktion - Effizienz der Verdrängung nativer Flüssigkeit hängt vom Ausmaß der Schwerkraftüberwindung und Viscous Fingering ab
Pfeiffer et al. (2016)	Numerische Simulation und geophysikalische Überwachung eines synthetischen, heterogenen Standorts für UWS	Eclipse 300	Kurzfristig	Bestehende antiklinale Struktur des Rhät auf Grundlage eines Modells des salinen Grundwasser- leiters	N ₂ und H ₂	- Peng-Robinson EOS - Gravitationsmodellierung - Faziesmodellierung - P-Wellen-Geschwindigkeit - petrophysikalisches Gesteinsmodell - Gassmann-Modell zur Substitution von Flüssigkeiten - seismische Kartierung, Strömungssimulationsmodell - geoelektrisches Widerstandsmodell	multidimensionale Informationen für UWS
		Open-Source- Code DuMu ^X		Erschöpftes Gasfeld	H ₂ und CH ₄	- Darcy-Gesetz - Ficksches Gesetz - Brooks Corey - Mathematisch - Hydrodynamisches Modell	- Die Bedeutung der Injektionsrate wurde hervorgehoben und es zeigte sich, dass eine hohe Injektionsrate zu einer instabilen und seitlichen Ausbreitung von Fingern unter dem Deckgestein führt - Es wurde beobachtet, dass die seitlichen Finger bei UWHS stärker ausgeprägt sind als bei der Speicherung von Erdgas
Pfeiffer et al. (2017)	H ₂ -Speicherung in heterogenem Sandstein - Auswirkungen von Dimensionierung und induzierter Hydraulik	Eclipse 300	Kurzfristig	Bestehende antiklinale Struktur des Rhät auf Grundlage eines Modells des salinen Grundwasser- leiters	H ₂ und N ₂	- Peng-Robinson EOS - Faziesmodellierung	- Speicherung wird hauptsächlich durch die erzielbaren Entnahmeraten begrenzt Diese Studie liefert detaillierte Informationen darüber, wie sich eine heterogene Parameterverteilung auf die Speichereffizienz auswirkt

Sainz-Garcia et al. (2017)	Bewertung praktikabler Strategien für die saisonale unterirdische H ₂ - Speicherung	COMSOL Multiphysik	Langfristig	Saline Grundwasserleiter	$H_2 + CH_4$	- 3D-Mehrphasenmodell - Darcy-Gesetz - Brooks Corey	- Es wurde eine maximale H ₂ - Rückgewinnungsrate von 78 % erreicht - Kein Viscous Fingering - Steil abfallende Strukturen können H ₂ -Gas ohne Kissengas speichern, sind aber anfällig für Upconing -H ₂ lässt sich am besten zurückgewinnen, wenn mehrere flache Entnahmebohrungen unter dem Deckgestein angelegt werden
Pfeiffer und Bauer (2018)	Vergleich von Simulationen der H2-Speicherung in einer Sandsteinformation unter Verwendung von Modellen mit heterogenen und homogenen Fließeigenschaften	Eclipse 300	Kurzfristig	Bestehende antiklinale Struktur des Rhät auf Grundlage eines Modells des salinen Grundwasser- leiters	H ₂ und N ₂	- Analytische Mittelungsmethoden	- Diese Studie kann detaillierte mehrdimensionale Informationen über die Anwendbarkeit von Methoden der räumlichen Mittelwertbildung zur Annäherung an die Speichereigenschaften liefern
Hemme und Berk (2018)	Identifizierung möglicher Risiken während der Speicherung	PHREEQC (geo- chemische Modellie- rung)	Langfristig	Erschöpftes Gasfeld	H ₂	- eindimensionaler reaktiver Stofftransport (1DRMT) - Monod-Modell	- Beobachtete Verluste aufgrund von Diffusion durch das Deckgestein - Speicherdauer, Druck, Temperatur, kinetische Rate und Zusammensetzung des gespeicherten Gases beeinflussen den Gesamtverlust erheblich
Hassannayebi et al. (2019)	Mehrstufige geochemische Untersuchung von Fluid- Gestein-Wechsel- wirkungen unter Verwendung von Gleichgewichts- und kinetischen Batch- Simulationen in Molasse-Becken, Oberösterreich	Geochemist Workbench (GWB)		•	H ₂ +CH ₄ - Gemisch	modellierung - Primäre kinetische Batch-Modellierung	- Das kinetische Batch-Modell zeigt, dass H2-Wechselwirkungen mit Mineralien Zeitskalen erfordern, die viel größer sind als ein typischer H2-Speicherzyklus - Die Wechselwirkungen zwischen H2 und den Solekomponenten sind im Speicherkreislauf von H2 von größerer Bedeutung - Die beobachtete Pyrit-Reduktion zu Pyrrhotit erhöhte den pH-Wert der Lagerstätte erheblich und führte zu einem weiteren H2-Verlust
Luboń und Tarkowski (2020)		PetraSim- TOUGH2	Langfristig	Grundwasserleiter	Н	Strömungsmodellierung	Upconing wurde als wesentliches Problem im Grundwasserleiter genannt Die prozentuale Rückgewinnung von H2 nahm mit den Entnahmezyklen zu Die Wasserwirtschaft gilt als potenzielle ökologische Herausforderung
Lysyy et al. (2021)	Beurteilung saisonaler H ₂ - Speicherung	Eclipse 100	Langfristig	Erschöpftes Öl- und Gasfeld	H ₂ und CH ₄		 Jährliche H₂-Abgabe von 400 Millionen Sm3 wurde erreicht 87 % des H₂ wurde zurückgewonnen Injektion von 30 % H₂ in das Gasgemisch führte zu einer Schwankung der H₂-Abgabe Die abfallende Struktur wurde als ungeeignet für die H₂-Speicherung angesehen
Heinemann et al. (2021b)	Umfassende Untersuchung der Rolle von Kissengas für die H ₂ -Injektion und - Produktion	Petrel GEM	Langfristig	Erschöpftes Gasfeld	H ₂	Injektions- und Produktionsbohrung - Verwendung von SRK EOS zur Modellierung der H ₂ -Eigenschaften	 Kissengas ist eine wichtige Komponente für die Ausnutzung der Gesamtkapazität eines H₂-Speichers Das Verhältnis von Kissengas zu Arbeitsgas hängt von geologischen Parametern wie der Tiefe der Lagerstätte, der antiklinale Struktur und der Permeabilität der Lagerstätte ab
Delshad et al. (2022)	Bewertung der Wasserstoff- speicherung in erschöpften Öllagerstätten und salinen Grundwasser- leitern	CMG-GEM	Langfristig	Erschöpfte Öllagerstätte Saliner Grundwasserleiter	H ₂	- Annahme einer Injektions- und Produktionsbohrung - Verwendung von SRK EOS zur Modellierung der H ₂ -Eigenschaften	 Kissengas ist eine wichtige Komponente für die Ausnutzung der Gesamtkapazität eines H₂-Speichers Das Verhältnis von Kissengas zu Arbeitsgas hängt von geologischen Parametern wie der Tiefe der Lagerstätte, der antiklinale Struktur und der Permeabilität der Lagerstätte ab