

Metrologie für fortschrittliche Wasserstoffspeicherlösungen – Das EU-Projekt MefHySto

Michael Maiwald

Wasserstoff, Wasserstoffspeicher, Infrastruktur, Metrologie, PEM-Wasserelektrolyse, Rückverstromung, Lastwechsel, Wasserstoff-Qualität

Das europäische Projekt MefHySto befasst sich mit dem Bedarf an großmaßstäblichen Energiespeichern, die für eine Umstellung der Energieversorgung auf erneuerbare Energien erforderlich sind. Eine solche Speicherung ist entscheidend, um Energie zu Spitzenzeiten zu liefern, wenn die erneuerbaren Energiequellen schwanken. Eine mögliche Lösung für die Energiespeicherung ist der großtechnische Einsatz von Wasserstoff. Die messtechnische Rückführbarkeit in der Energieinfrastruktur für die Wasserstoffspeicherung ist dann von entscheidender Bedeutung und eine bessere Kenntnis der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Wasserstoff sowie rückführbare Messungen und validierte Techniken unverzichtbar.

Metrology for advanced hydrogen storage solutions – The EU project MefHySto

The European project MefHySto addresses the need of large-scale energy storage, which is required for a shift to renewable energy supply. Such storage is mandatory to supply energy at peak times when renewable sources fluctuate. A possible solution for energy storage is large-scale use of hydrogen. Metrological traceability in the energy infrastructure for hydrogen storage is then crucial and a better knowledge of the chemical and physical properties of hydrogen as well as traceable measurements and validated techniques are indispensable.

1. Einführung

In Zeiten von Versorgungsspitzen, in denen die Energie aus erneuerbaren Quellen schwankt, ist eine groß angelegte Energiespeicherung erforderlich. Eine Lösung für diese Energiespeicherung ist der großtechnische Einsatz von Wasserstoff. Wasserstoff gilt seit langem als eine Technologie zur Umgestaltung der Energieversorgung. Wasserstoff erfüllt die wichtigsten Anforderungen an eine saubere und nachhaltige Energiequelle. Er ist universell verfügbar (Wasser), hat von allen chemischen Brennstoffen die höchste Energiedichte auf Massenebene und kann leicht zwischen verschiedenen Energieformen variiert werden [1].

Fortschrittliche Speicherlösungen für Wasserstoff [2] sind eine Voraussetzung, um das ehrgeizige neue EU-

Energieziel [3] von 40 % aus erneuerbaren Energien bis 2030 und das Ziel der neuen europäischen Richtlinie 2018/2001 [4] für erneuerbare Energien zu erreichen. Europa ist ein wichtiger Industriestandort, und die Elektrolyse könnte der Schlüssel zu einer klimafreundlicheren und kosteneffizienten Produktion sein. Dafür sind fortschrittliche Speicherlösungen erforderlich, die in – heute kaum vorstellbaren – großtechnischen Größenordnungen eingesetzt werden können.

Um dies zu erreichen, hat sich das Projekt MefHySto zur Aufgabe gemacht, bei den Schlüsseltechnologien für die fortschrittliche Wasserstoffspeicherung anzusetzen. Hier sind die Qualität des erzeugten Wasserstoffs zu bewerten und die für die Modellierung der Wasserstoffeinspeisung verwendeten Referenzzustandsgleichungen

zu verbessern. Darüber hinaus untersucht das Projekt die Nachhaltigkeit und Zuverlässigkeit von Brennstoffzellen (BZ), deren Leistung durch Verunreinigungen in Wasserstoff und Luft beeinträchtigt wird, und es entwickelt harmonisierte Methoden für die reversible Wasserstoffspeicherung mittels Metallhydrid- und Kryoadsorptions-Speichertechniken. Schließlich befasst sich das Projekt mit messtechnischen und thermodynamischen Fragen bei der großtechnischen Speicherung von Wasserstoff in unterirdischen Gasspeichern (UGS) und der Umstellung bestehender UGS von Erdgas auf Wasserstoff.

Eine Wasserstoffwirtschaft ist ein revolutionärer Paradigmenwechsel. Die Energiewende zur nachhaltigen Stromerzeugung und die Wasserstoffwirtschaft stellen die nächste große industrielle Revolution dar. Als solche erfordert sie einen radikalen Paradigmenwechsel in Gesellschaft, Politik und Wirtschaft. Die Wasserstoffwirtschaft bietet nicht nur die Aussicht auf eine gesunde und lebenswerte Umwelt für künftige Generationen, sondern auch eine wirtschaftliche Chance durch die Entwicklung innovativer Technologien.

1.1 Wasserstoff als Sekundärenergieträger

Der neue Sekundärenergieträger „Wasserstoff“ kann mit wesentlich höherer Effizienz aus Primärenergie erzeugt werden als der alte Sekundärenergieträger „Strom“, und darauf liegt der Schwerpunkt des vorliegenden Projekts. Wasserstoff ist sowohl umfassender als auch universeller: Er wird zur Erzeugung von Strom, Wärme und Antriebsenergie für den Verkehr eingesetzt.

Roh- oder Primärenergie ist die rohe Form von Energie, die noch nicht umgewandelt wurde. Die Aufschlüsselung der Primärenergieträger zeigt, dass im Jahr 2019 [5] 80,9 % des weltweiten Primärenergieverbrauchs von 606 EJ (168 PWh) durch fossile Energieträger, 14,1 % durch erneuerbare Energieträger und 5,0 % durch Kernenergie gedeckt wurden. Die End- oder Sekundärenergie ist die umgewandelte Endform, in der die Energie verwendet wird. Der weltweite Verbrauch an Sekundärenergie lag 2018 [6] bei 420 EJ (116 PWh) oder 69 % des Primärenergieverbrauchs, was dem ersten Umwandlungswirkungsgrad entspricht.

Der zweite Umwandlungswirkungsgrad von der zugeführten Sekundärenergie in die vom Verbraucher umgewandelte Nutzenergie beträgt etwa 50 %, so dass von den 606 EJ (168 PWh) Primärenergie nur etwa ein Drittel (50 % von 69 % = 35 %), also 212 EJ (58,59 PWh), tatsächlich vom Verbraucher genutzt wird. Neben der Einsparung von Energie durch die Verringerung des Energieverbrauchs der Menschen besteht auch ein hohes Einsparpotenzial in der Erhöhung der Umwandlungswirkungsgrade. Die Umstellung von Wärmekraftmaschinen wie Turbinen und Motoren, die, wie oben erwähnt, durch



den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt sind, auf elektrochemische Maschinen wie Elektrolyseure, Batterien und BZ, die einen theoretischen Wirkungsgrad von nahezu 100 % haben, wäre ein großer Fortschritt bei der Verbesserung des Wirkungsgrads und sind daher Gegenstand zweier Arbeitspakete dieses Projekts.

1.2 Kurzbeschreibung, Ziele und Strukturierung des Projekts MefHySto

Das Projekt Metrology for Advanced Hydrogen Storage Solutions – MefHySto (sprich Mephisto) ist am 01.09.2020 gestartet und hat eine Laufzeit von 36 Monaten. Es wird

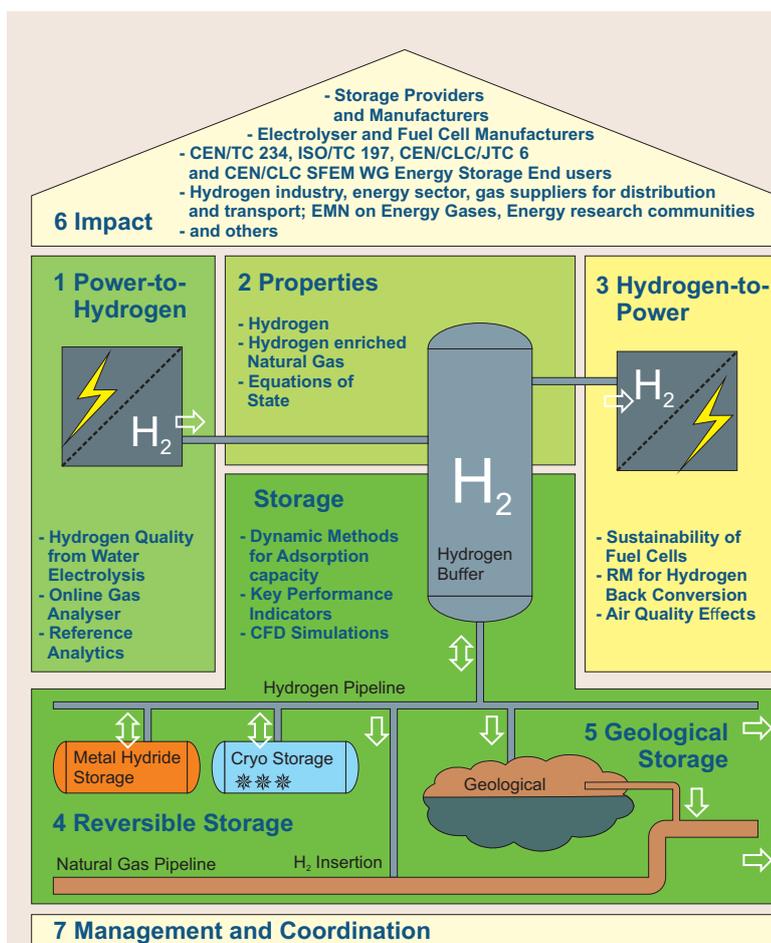


Bild 1: Strukturierung des Projekts MefHySto in fünf technische Arbeitspakete und ein Arbeitspaket zum Technologietransfer, die ineinandergreifen. Stand der Technik, Ziele und Arbeitsfortschritte sind in Abschnitt 2 beschrieben

vom Europäischen Metrologieprogramm für Innovation und Forschung EMPIR mit einem Volumen von knapp 2,3 Mio. € gefördert. Dafür werden knapp 240 Personenmonate Forschungsarbeit geleistet. Das Projekt ist nach erfolgreicher Zwischenevaluierung im März 2022 in die zweite Förderphase eingetreten. Die neuesten Forschungsergebnisse und Aktivitäten zur Verbreitung des Wissens werden auf den Internetseiten des Projekts aktualisiert [7]. Auf die spezifischen Ziele dieses Projekts wird detailliert in **Bild 1** und Abschnitt 2 eingegangen.

Tabelle 1 zeigt eine Übersicht über die beteiligten Konsortialpartner. Das Konsortium nutzt seine langjährigen Erfahrungen, um über die gesamte Wertschöpfungskette hinweg die notwendigen Mess- und Qualitätsstandards für fortschrittliche Wasserstofftechnologien abzuleiten und so den sicheren Einsatz dieser Technologien im Markt zu fördern. Die umfangreiche Expertise, die im

Konsortium hierfür zur Verfügung steht, reicht von Schlüsseltechnologien der Materialwissenschaft, des Ingenieurwesens oder der (Physikalischen) Chemie über genaueste, modernste Messstandards, Wissenschaft und Technik bis hin zu erneuerbaren Energien und deren Integration in Wirtschaftssektoren wie Automobil, Luftfahrt, Chemie, Energieerzeugung und andere. Das Projekt wird von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) koordiniert.

Die Projektpartner waren auch an Vorgängerprojekten beteiligt [8] und bringen nicht nur die gewonnenen Erkenntnisse in MefHySto ein, sondern auch die noch offenen Fragen, auch die der Stakeholder. Mit dem Schwesterprojekt MetroHyVe2 findet ein regelmäßiger Austausch in den Fachsitzungen statt. Gleich zu Beginn des Projekts wurde eine Stakeholder Advisory Group (SAB) eingerichtet, die 17 Vertreter zählt [9].

1.3 Europäisches Metrologieprogramm für Innovation und Forschung (EMPIR)

Das Europäische Metrologieprogramm für Innovation und Forschung (EMPIR) [10] koordiniert Forschungsprojekte zur Bewältigung großer Herausforderungen und unterstützt und entwickelt gleichzeitig das SI-System der Maßeinheiten. EMPIR konzentriert sich verstärkt auf Innovationstätigkeiten, um den Bedarf der Industrie zu decken und die Übernahme von Forschungsergebnissen zu beschleunigen. Das EMPIR-Programm ermöglicht es europäischen Metrologieinstituten, industriellen und medizinischen Organisationen und Hochschulen, an einer Vielzahl gemeinsamer Forschungsprojekte in bestimmten Bereichen zusammenzuarbeiten: Industrie, Energie, Umwelt, Gesundheit, SI-Grundlagenforschung, normative Forschung, Forschungspotenziale, Unterstützung von Netzwerken und Unterstützung von Auswirkungen. Jährliche EMPIR-Forschungsaufträge zwischen 2014 und 2020 wurden mit 600 Mio. € aus EU-Mitteln unterstützt, um Projektforschung für maximal drei Jahre (fünf Jahre für die Unterstützung von Netzwerken) zu ermöglichen.

Die Vision von EURAMET und seinen Mitgliedern ist es, sicherzustellen, dass Europa über weltweit führende Metrologiekapazitäten verfügt, die auf hochwertiger wissenschaftlicher Forschung und einer effizienten und integrativen Infrastruktur beruhen und den rasch wachsenden Bedürfnissen der Endnutzer gerecht werden. Die Europäischen Metrologienetze [11] (EMN) von EURAMET tragen daher zur Verwirklichung dieses Ziels bei. Im Zusammenhang mit MefHySto erfolgt eine enge Abstimmung mit dem Europäischen Metrologienetz für Energiegase [12] (European Metrology Network for Energy Gases). Dieses Netzwerk stellt der Gesellschaft und der Industrie messtechnisches Fachwissen zur Verfügung, um die

Tabelle 1: Übersicht über die 14 Konsortialpartner des Projekts MefHySto. 41 % sind EMPIR-„interne“ Nationale Metrologie-Institute (NMI)/ Designierte Institute (DI) und 59 % sind „extern“ finanzierte Unternehmen, Gesellschaften, Universitäts- und Forschungsinstitute, was einem sehr anwendungsorientierten Konsortium und Arbeitsprogramm mit untypisch hohem Anteil Externer

Nr.	Kurzname	Vollständiger Name der Organisation	Land
1	BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung	Deutschland
2	CMI	Tschechisches Metrologisches Institut	Tschechische Republik
3	NPL	National Physical Laboratory	Vereinigtes Königreich
4	PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt	Deutschland
5	CEA	Kommissariat für Atomenergie und alternative Energieträger	Frankreich
6	DBI	DBI Gas und Umwelttechnik GmbH	Deutschland
7	DVGW	DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches - Technisch-wissenschaftlicher Verein e.V.	Deutschland
8	ERIG	Europäisches Forschungsinstitut für Gas- und Energieinnovation	Belgien
9	FHA	Stiftung für die Entwicklung neuer Wasserstofftechnologien in Aragonien	Spanien
10	MAHYTEC	MAHYTEC SAS	Frankreich
11	MPG	Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme, Stuttgart	Deutschland
12	Reganosa	Regasificadora del Noroeste, S.A.	Spanien
13	UDC	Universität A Coruña	Spanien
14	UVa	Universität Valladolid	Spanien

Umsetzung der Energiewende hin zu erneuerbaren gasförmigen Brennstoffen zu unterstützen.

2. Stand der Technik, Ziele und Arbeitsschritte der technischen Arbeitspakete in MefHySto

2.1 Bewertung der Qualität des durch PEM-Wasserelektrolyse erzeugten Wasserstoffs während schnell auferlegter Übergangszeiten

Im Allgemeinen ist die Elektrolyse derzeit gut verstanden. Es fehlen jedoch noch detaillierte Untersuchungen zu energetischen Prozessen und Lastzuständen. Dies gilt auch für kurzzeitige Energiespitzenlasten von bis zu 200 %, die sicher gehandhabt werden müssen, um Qualitätsprobleme oder Schäden an Brennstoffzellen (BZ) und peripheren Geräten zu vermeiden. Das Projekt untersucht die Qualität des aus der Protonenaustauschmembran-Wasserelektrolyse erzeugten Wasserstoffs während schnell auferlegter transientser Nutzungsperioden. Dies geschieht mit Online-Gasanalytoren, die zur Messung wichtiger Verunreinigungen wie Wasserdampf und Sauerstoff eingesetzt werden. Im Rahmen dieses Projekts werden neue Messverfahren für die Messung der wichtigsten Verunreinigungen, neue Einrichtungen und Tests der Reaktionszeit der Instrumente bei vorübergehender Last und unter Bedingungen entwickelt, die für verschiedene Speichermodi relevant sind. Der erweiterte Messbereich, die Mischgasmatrix und vor allem die instationären Bedingungen stellen Herausforderungen dar.

So konnte bereits die Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS) für die Spurenfeuchte erprobt werden, und sie wurde mit N_2 als Hintergrundgas getestet. Tests in Wasserstoff mit Referenzgasgemischen (validiert gegen gravimetrische Standards und einen primären Feuchtestandard) finden derzeit statt. Leihhygrometer von Herstellern mit fünf verschiedenen Messprinzipien (SAW, Metalloxid-Taupunktsonde, Faseroptik, Hochdruck-Taupunktspiegel, elektrolytisch) sind eingegangen, erste Tests wurden erfolgreich abgeschlossen und die Ergebnisse werden zur Publikation vorbereitet.

Außerdem wurde ein System mit einem 4-Wege-Ventil unter Verwendung eines schnell reagierenden Sensors (0,3 s Abtastintervall) für schnelle sprunghafte Änderungen des Wasserdampfgehalts in Verbindung mit einem primären Standard-Feuchtgenerator getestet. Die beobachtete Reaktionszeit mit einer ansteigenden Reihe, die innerhalb von 30 s ein Plateau erreicht, ist ermutigend für das System, das vorgesehene Zeitintervall einzuhalten. Passend dazu wurde eine Software zur Analyse der ansteigenden und abfallenden Messwerte der Testgeräte und zur Berechnung der Ansprechzeitwerte (z. B. t_{90}) mit den zugehörigen Unsicherheiten entwickelt. Darüber

hinaus wurden zwei experimentelle Elektrolyseuraufbauten mit einem Kondensator, μ GC und GC-Methaniser-FID zur Bewertung verschiedener Verunreinigungen im erzeugten Wasserstoff fertiggestellt.

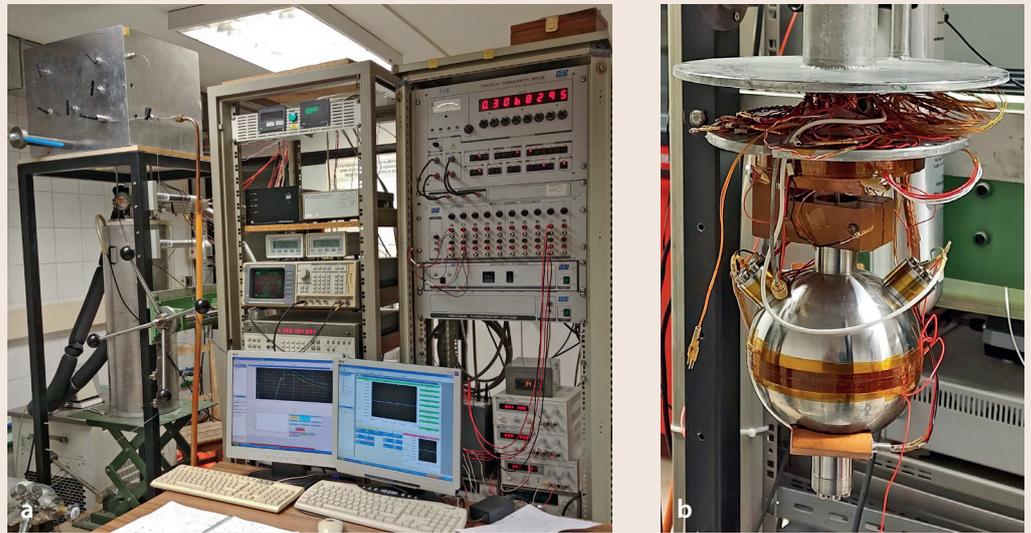
2.2 Verbesserung der Referenz-Zustandsgleichungen als Grundlage für die genaue Bestimmung der Brennwerte von Energiegasen

Die genaue Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften von Erdgasen und wasserstoffangereicherten Erdgasen ist von unverzichtbarer Bedeutung für die grundsätzliche Auslegung und Umsetzung von technischen Prozessen und deren Engineering. Die Aufbereitung, der Transport per Pipeline oder Schiff, die Speicherung und die Verflüssigung von Erdgas sind Beispiele für technische Anwendungen, bei denen die thermodynamischen Eigenschaften verschiedener Gemische von Erdgaskomponenten so früh wie möglich benötigt werden, um die Auslegung bei der Markteinführung zu optimieren.

Zur Bestimmung des kommerziell bedeutsamen Brennwertes und zur Berechnung der thermophysikalischen Eigenschaften ist die Zustandsgleichung (EoS) der European Gas Research Group (GERG)-2008 die anerkannte ISO-Norm (ISO 20765-2). Die Zusammensetzung von Erdgas kann jedoch aufgrund der unterschiedlichen Herkunft erheblich variieren, was die Bestimmung des Brennwertes und der thermophysikalischen Eigenschaften erschwert. Daher muss die GERG-2008 EoS auf den Anwendungsbereich zur Diversifizierung erweitert werden, z. B. durch Zugabe von Wasserstoff. So werden in MefHySto hochpräzise experimentelle Daten zu Druck, Massendichte und Temperatur (p, ρ, T) für gravimetrisch hergestellte synthetische Erdgasgemische bereitgestellt.

Bisher wurden bereits ein Referenz-Feuchtigkeitsgenerator und ein Referenz-Hygrometer aufgebaut, um einen neuen sphärischen Mikrowellenresonator zu validieren, um hochpräzise Messungen der thermophysikalischen Eigenschaften von Wasserstoff durchzuführen (**Bild 2**). Weitere Untersuchungen umfassen die Herstellung und Untersuchung einer Reihe von hochpräzisen Referenzgasgemischen, um Lücken in der Literatur für Wasserstoff und seine Gemische zu schließen. Bisher wurden bereits sechs dieser Referenzgasgemischen untersucht, bestehend aus einem bekannten 11-Komponenten-Erdgas und jeweils 0, 10 und 20 % Wasserstoff. Damit liegen erste Ergebnisse zur Verbesserung der Zustandsgleichung von GERG-2008 vor. Eine Reihe von drei binären Gemischen (Propan + Wasserstoff) mit einem Propangehalt von 5, 10 und 17 % wurde ebenfalls bereits hergestellt. Diese Zylinder werden derzeit für hochpräzise Dichtemessungen eingesetzt, um die vorhandenen Datensätze zu konsolidieren.

Bild 2: (a) UVA-Schallgeschwindigkeitsapparatur, basierend auf präziser akustischer Resonanzdetektion in einem mit Gas gefüllten kugelförmigen Hohlraum
(b) Akustischer sphärischer Resonanzhohlraum, betrieben von der UVA



2.3 Untersuchung der Nachhaltigkeit und Zuverlässigkeit von Brennstoffzellen (BZ) und deren Leistung durch Verunreinigungen im Wasserstoff und in der Luft

Die Rückumwandlung von Wasserstoff in elektrische Energie durch eine BZ wird als potenzielle Lösung zur Erzeugung kohlenstofffreier Energie sowohl für stationäre als auch für mobile Anwendungen angesehen. Dieses Projekt wird wertvolle Informationen über die Leistung und Haltbarkeit von BZ unter realistischen Betriebsbedingungen auf Einzelzellen- und Stack-Ebene liefern, um die Auswirkungen von Verunreinigungen in Wasserstoff und Luft (auf der Grundlage bestehender Normen) zu quantifizieren. Ein Schwerpunkt liegt auf neuen Schlüsselhalogenverbindungen sowie auf den Auswirkungen von Verunreinigungskombinationseffekten (nacheinander oder gleichzeitig) auf die Reaktion der BZ unter Verwendung einer Differentialzelle bis hin zu In-situ-Charakterisierungen durch Stromdichtekartierung an Stacks. NO_x - und SO_x -Verunreinigungen in der Luft werden ebenfalls untersucht, um einzelne und kombinierte Auswirkungen auf den Betrieb von BZ zu bewerten. Solche Kopplungseffekte wurden bisher nur selten untersucht.

Zunächst wurde ein Dokument erstellt, das einen Überblick über die laufenden Arbeiten zu Wasserstoffverunreinigungen gibt und mögliche Verunreinigungen für die weiteren Untersuchungen spezifiziert und abgrenzt. Auf dieser Basis wurde beschlossen, sich auf niedrige „realistische“ Schadstoffwerte zu konzentrieren, um die Auswirkungen auf PEMFC sowohl für H_2 als auch für Luft besser beurteilen zu können. In der Tat wurden in der Literatur Synergieeffekte zwischen den Spezies NO_x und

SO_x hervorgehoben, die derzeit weiter untersucht werden. Dazu wurde eine eigene Brennstoffzellen-Stack-Technologie eingerichtet und mit „reinem“ H_2 sowie H_2 und Luft validiert. Die Aufbereitung von Gasgemischen für Brennstoffzellentests nach der aktuellen ISO 14687-2 ist derzeit in Arbeit. Auch die Entwicklung von Analysemethoden zur Bestimmung von VOC-Verbindungen in der Luft und die entsprechende Qualifizierung von Sorptionsmitteln ist im Gange.

Das MefHySto-Konsortium treibt Gespräche mit Interessengruppen voran, in denen sich gezeigt hat, dass bestehende Normen für Anwendungen der Brennstoffzellentechnologie bereits sehr ehrgeizig sind und eine enorme Hürde für die Anwendung darstellen. Die Grenzwerte für die einzelnen Verunreinigungen in der ISO 14687:2019 (Wasserstoffbrennstoffqualität – Produktspezifikation) beispielsweise wurden größtenteils auf der Grundlage der Ergebnisse von Einzelzellentests festgelegt, die nicht unbedingt repräsentativ für die realen Betriebsbedingungen in Kraftfahrzeugen sind, und sie repräsentieren auch nicht alle Verunreinigungen, die in einer Brennstoffzelle auftreten oder diese beschädigen können. Daher wird auf der Grundlage der ISO 14687 an den Tankstellen häufig eine viel höhere Wasserstoffqualität verwendet als möglicherweise notwendig wäre, um die ISO-Anforderungen am Dispenser zu erfüllen. Gleichzeitig ist die Messtechnik bzw. Probenahme für die ISO-basierte Wasserstoffqualitätsanalyse enorm aufwändig und teuer und führt zu langen Wartungs- und Inspektionsphasen. MefHySto – abgestimmt auf MetroHyVe2 – wird hier einen wichtigen wirtschaftlichen Beitrag leisten, indem es die Degradationsmechanismen unter realisti-



Bild 3: (a) MefHySto-Mitarbeiter am Versuchsstand der BAM für Hochdruckadsorption von Wasserstoff in MOFs bei kryogenen Temperaturen zwischen 77 und 100 K (b) Extrudiertes MOF-Referenzmaterial ZIF8 für den bevorstehenden Ringversuch zur Kryoadsorption von Wasserstoff

schen Bedingungen besser versteht, so eine risikobasierte Liste von (Leit-)Komponenten ableitet und die Vorschriften für die Analyse pragmatischer, gezielter und kostengünstiger ohne Einbußen für die Anwendung machen kann.

2.4 Harmonisierte Methoden für die reversible Wasserstoffspeicherung

Die Forschung hat in den letzten Jahren viele potenzielle Materialien für die Speicherung von H_2 untersucht, wie z. B. Metallhydride für die Absorption oder die kryogene Adsorption bei Temperaturen bis hin zu verflüssigtem Stickstoff, in denen nahezu flüssige H_2 -Speicherdichten erreicht werden (sogar noch höhere). Verfahren zur reversiblen Feststoffspeicherung, die größere H_2 -Mengen wieder in reiner Form verfügbar machen, sind enorm wichtige Bausteine in einer kreislaforientierten Wasserstoffwirtschaft, insbesondere für den Einsatz von Brennstoffzellen. Die reversible Wasserstoffspeicherung in Metallhydriden und porösen Materialien (Kryospeicherung) [13] erfordert jedoch die genaue Kenntnis der Adsorptionskapazität in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, der thermischen Parameter bei der Ab-/Adsorption und der Desorption im dynamischen Betrieb.

Dieses Projekt wird die Methoden und Protokolle für eine zuverlässige Charakterisierung von Metallhydriden und porösen Materialien (Kryospeicherung) standardisieren und dies für die wichtigsten Leistungsindikatoren für Metallhydride und poröse Materialien tun, wie die volumetrische und gravimetrische Speicherkapazität und die Thermodynamik von Ad-/Absorption und Desorption. Im Rahmen des Projekts werden auch rückführbare Metho-

den zur Charakterisierung von Speichermaterialien und Referenzstandards für Kapazitätsmessungen sowie zur Prüfung des Einflusses von Gasverunreinigungen entwickelt.

Nach dem Start des Projekts wurde eine Technologieerhebung über Metallhydridspeicher auf der Grundlage einer an etwa vierzig Fachleute aus der Metallhydridforschung versendeten Umfrage durchgeführt. Auch eine Technologieerhebung über Materialien als Adsorptionsmittel bei kryogenen Temperaturen wurde mit ähnlichem Erfolg durchgeführt. Auf der Grundlage dieser Erhebungen und des Expertenwissens wurden Referenzmaterialien ausgewählt und für zwei breit angelegte Ringversuche voruntersucht, die in Q3/2022 anlaufen werden. Für den Vergleich der Metallhydridspeicherung wurde ein Metallhydrid der Legierung AB5 ausgewählt, während für den Vergleich der kryogenen Speicherung ein mikroporöses Material (ZIF-8) ausgewählt wurde, das bereits im Gramm-Maßstab und in pelletierter Form vorliegt (**Bild 3**).

Durch zielgerichtete Kommunikation konnten wichtige Partnerschaften für Diskussionen über die Gestaltung des Ringversuchs aufgebaut werden: Zum einen besteht eine Einladung vom International Energy Agency Hydrogen Technology Collaboration Programme (IEA Hydrogen TCP, Task 40) als der weltweit größten und ältesten Organisation für die Zusammenarbeit in der Wasserstoffforschung und dem US Department of Energy (NREL) für eine Beteiligung an der Erhebung von Wasserstoffkapazitätsisothermen für eine Probe bei mehreren Temperaturen. In ähnlicher Weise erfolgte ein Austausch zum NIST in einem frühen Stadium der Vorstudien für den Ringversuch.

2.5 Lösung messtechnischer und thermodynamischer Fragen bei der großtechnischen Speicherung von Wasserstoff in unterirdischen Gasspeichern (UGS) und bei der Umstellung bestehender UGS von Erdgas auf Wasserstoff

Geologische Reservoirs sind wegen ihrer potenziell hohen Speicherkapazität von enormer Bedeutung. Leider gibt es bisher kaum öffentliche Informationen, da viele Projekte zur Umrüstung bestehender Erdgasspeicher oder zur Errichtung neuer Wasserstoffspeicher privatwirtschaftlich organisiert sind und gerade erst anlaufen. Außerdem ist es wichtig, zwischen zwei Speichertypen zu unterscheiden: Porenspeicher und Kavernen [14, 15]. In Kavernen kann eine Umstellung auf hohe H₂-Gehalte schnell erreicht werden, während Porenspeicher über lange Zeiträume umgerüstet werden müssen. Dementsprechend unterschiedlich sind die messtechnischen und analytischen Anforderungen.

Eine nennenswerte Anzahl neuer UGS wird derzeit nicht erwartet. Für die Umrüstung von Kavernen auf Wasserstoff werden derzeit öffentliche Mittel (Projektförderung) eingeworben. Darüber hinaus werden derzeit an verschiedenen Speichern Untersuchungen und Bewertungen des Materials durchgeführt, um die Möglichkeiten und Kosten einer Umrüstung zu ermitteln. H₂-Beimischungen zu Erdgas, aber auch reine H₂-Kavernen werden in Betracht gezogen. Der Engpass scheint die Verfügbarkeit großer Mengen an Wasserstoff zu sein.

Die Kenntnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wasserstoff und wasserstoffangereichertem Erdgas ist auch für unterirdische Gasspeicher von Bedeutung, da Temperatur und Druck unter diesen Bedingungen einen großen Bereich abdecken und verschiedene Verunreinigungen aus den geologischen Reservoirs stammen können. Wie in 2.2 beschrieben, werden für UGS typische Gasgemische hergestellt und untersucht. Im Projekt werden darüber hinaus robuste Analysemethoden für die Messung der Wasserstoffgasqualität für unterirdische Gasspeicher entwickelt.

Die analytischen Anforderungen sowie vier verschiedene Wasserstoffqualitäten, die derzeit diskutiert werden, wurden durch Expertengespräche mit Untertagespeicherbetreibern erarbeitet und liegen als erste Ergebnisse vor. Dies ist eine enorm wertvolle Grundlage für die Arbeit an den Zielen (Messverfahren für Wasserstoffqualität und -fluss), die jetzt auf dem Tisch liegen. Es gibt Parameter, die unabhängig vom Speichertyp gemessen werden müssen (z. B. Durchfluss, Feuchtigkeit oder Gasqualität), während andere stark von der Art der Speicherung (Schwefelspuren) und der Art der Nachrüstung (neue Kaverne oder Nachrüstung) abhängen, was in den Umfragen berücksichtigt wird.

Auf der Grundlage von Informationen aus dem Projekt und von den Projektbeteiligten wurde das Prinzip der Ultraschall-Durchflussmessung als das am häufigsten verwendete Prinzip für UGS identifiziert, auch für die zukünftige Perspektive von (NG+H₂)-Gemischen. Die Strömungsschichtung von NG und H₂ und Inhomogenitäten in den Mischungen der beiden Gase, bei denen die Schallgeschwindigkeit in H₂ mehr als das Dreifache der Schallgeschwindigkeit von NG beträgt, wurden als eine der Herausforderungen identifiziert, die aktuell mit Hilfe der CFD-Modellierung angegangen werden.

3. Zusammenfassung

Die erneuerbaren Energiequellen schwanken erheblich, und die großtechnische Speicherung von Wasserstoff ist eine vielversprechende Lösung, um Unterbrechungen der Energieversorgung zu vermeiden. Abhängig von der Menge, der Verfügbarkeit für die Umwandlung in Energie und der erforderlichen Reinheit werden derzeit drei verschiedene Arten der Speicherung von Wasserstoff verwendet:

1. die mittelgroße, sichere, reversible Speicherung in Feststoffen durch Hydride oder Kryo-Adsorption in porösen Medien,
2. die Einspeisung in das Erdgasnetz und
3. die unterirdische Speicherung in geologischen Hohlräumen.

Für diese drei Speichertypen werden zuverlässige Normen, Referenzmethoden und Materialien benötigt. Auch müssen neue Techniken wie Power-to-Hydrogen, Power-to-Gas oder Gas-to-Power weiter untersucht werden, da der intermittierende Betrieb einer Wasserelektrolysezelle zur Umwandlung von elektrischem Strom in Wasserstoff zu häufigen Start-Stopp-Phasen mit inhärenten, instabilen, vordefinierten Leerlaufbedingungen führt. Verunreinigungen können in Brennstoffzellen bei der Umwandlung von Wasserstoff in elektrischen Strom zu erheblichen Leistungseinbußen führen. Daher ist eine detaillierte und systematische Untersuchung der Auswirkungen von Verbindungen/Verunreinigungen auf die Leistung von Brennstoffzellen unter zyklischer Belastung erforderlich, um ihre Lebensdauer zu verbessern.

Die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Energiewende und die wirtschaftliche Nutzung von Wasserstoff als sauberem, grünem Energieträger sind H₂-Readiness und eine schnelle Markteinführung sowie der Aufbau der notwendigen Wertschöpfungsketten im europäischen Rahmen. Bei fast allen Technologien der Wasserstoffwirtschaft ist die Machbarkeit nachgewiesen, einige sind sogar schon sehr weit entwickelt. Eine große Herausforderung ist jedoch die Skalierung dieser Technologien in bisher unvorstellbare technische Größenordnungen, die

für alle und in ihrem Zusammenspiel völlig neu sind. Besonders hervorzuheben sind hier die Produktion von grünem Wasserstoff und seine Speicherung in enorm großem Maßstab.

Das Projekt MefHySto hat sich diesen Aufgaben entlang der Wertschöpfungskette der Wasserstoffspeicherung in fünf technischen Arbeitspaketen verschrieben und wird die Arbeitsergebnisse schnellstmöglich veröffentlichen.

Dank

Der Autor bedankt sich bei allen Konsortialmitgliedern für die hervorragende Zusammenarbeit bei der Projektbearbeitung und der Erarbeitung der Ergebnisberichte, auf deren Grundlage dieser Beitrag beruht. Ein besonderer Dank gilt den Kolleginnen und Kollegen des Servicebereichs Forschung der BAM für die wertvolle Unterstützung bei der Koordination des Projekts. Voller Hoffnung erwartet das Konsortium ein persönliches Treffen, das wegen der Pandemie noch nicht stattfinden konnte.

Gedankt wird besonders dem Europäischen Metrologieprogramm für Innovation und Forschung EMPIR (Förderer-ID: 10.13039/100014132, Finanzhilfennummer: 19ENG03 MefHySto) für die Finanzierung des Projekts.



Literatur

- [1] *Bimbo, N.*: The Unbearable Lightness of Hydrogen, The Chemical Engineering, 16. August 2019, <https://www.thechemicalengineer.com/features/the-unbearable-lightness-of-hydrogen/>
- [2] *Eberle, U. Felderhoff, M and Schüth, F.*: Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009) Nr.36, S. 6608-6630, <https://doi.org/10.1002/anie.200806293>
- [3] Pressemitteilung des BMWK, Energie: „Habeck: Energierat in Luxemburg fasst zentrale Beschlüsse für mehr Klimaschutz: Erstmals Einigung auf verbindliches EU Energieeffizienzziel und neues ambitioniertes EU-Erneuerbaren Ziel von 40 % bis 2030“, Berlin, 27.06.2022, <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Pressemitteilungen/2022/06/20220627-habeck-energierat-in-luxemburg-fasst-zentrale-beschluesse-fuer-mehr-klimaschutz.html> (Aufgerufen 24.07.2022)
- [4] Richtlinie (EU) 2018/2001 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/LSU/?uri=CELEX:32018L2001> (Aufgerufen 24.07.2022)
- [5] IEA, Total primary energy supply by fuel, 1971 and 2019, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/total-primary-energy-supply-by-fuel-1971-and-2019>
- [6] IEA, World total final consumption by source, 1973-2018, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/world-total-final-consumption-by-source-1973-2018>
- [7] Webseite von MefHySto: <https://mefhysto.eu/> (Aufgerufen 24.07.2022); EURAMET-Webseite von MefHySto: <https://www.euramet.org/research-innovation/search-research-projects/details/project/metrology-for-advanced-hydrogen-storage-solutions/> (Aufgerufen 24.07.2022)
- [8] Vorgänger- und Parallelprojekten mit Bezug zu Wasserstoff-Metrologie: Hycora (FCH JU, 2014–2017, <http://hycora.eu/>), Hydraite (FCH-04-1-2017, 2018–2020, https://www.clean-hydrogen.europa.eu/projects-repository/hydraite_en), Hydrogen (15NRM03, 2016–2019, [https://www.euramet.org/research-innovation/search-research-projects/details/?tx_euramettcp_project\[project\]=1431](https://www.euramet.org/research-innovation/search-research-projects/details/?tx_euramettcp_project[project]=1431)), MetroHyVe (16ENG01, 2017–2020, [https://www.euramet.org/research-innovation/search-research-projects/details/?tx_euramettcp_project\[project\]=1461](https://www.euramet.org/research-innovation/search-research-projects/details/?tx_euramettcp_project[project]=1461)), MetroHyVe2 (19ENG04, 2019–2023, <https://www.euramet.org/research-innovation/search-research-projects/details/project/metrology-for-hydrogen-vehicles-2/>). (Aufgerufen 24.07.2022)
- [9] Aktuelle Mitglieder des SAB (Stand 07/2022): Regierung von Aragón, Spanien; AREVA H2GEN, Frankreich; RAG Austria AG, Österreich; NATURGY, Spanien; Safran Landing Systems, Frankreich; Hiden Isochema, Großbritannien; CARBOTAINER S.L., Spanien; Siemens AG, Deutschland; TÜV SÜD UK National Engineering Laboratory, Großbritannien; Michell Instruments, Großbritannien; Ball Wave Inc, Japan; Aspens, Deutschland; Ruhr-Universität Bochum, Deutschland; Projekt MetroHyVe2, Europa; DGC, Dänemark; KVG N, Niederlande; GASSCO, Norwegen
- [10] Europäisches Metrologieprogramm für Innovation und Forschung (EMPIR), Webseite: <https://www.euramet.org/research-innovation/research-empir/> (Aufgerufen 24.07.2022)
- [11] EURAMET's European Metrology Networks (EMNs), Webseite: <https://www.euramet.org/european-metrology-networks/> (Aufgerufen 24.07.2022)
- [12] European Metrology Network for Energy Gases – EMN Energy Gases, Webseite: <https://www.euramet.org/european-metrology-networks/energy-gases/> (Aufgerufen 24.07.2022)
- [13] *Villajos, J. A.*: Experimental Volumetric Hydrogen Uptake Determination at 77 K of Commercially Available Metal-Organic Framework Materials. *C 8* (2022) S. 5 <https://doi.org/10.3390/c8010005>.
- [14] *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* 8 (2022) 461–499. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.12.002>
- [15] *Wallace, R.L.; Cai, Z.; Zhang, H.; Zhang, K. und Guo, C.* (2021): Utility-scale subsurface hydrogen storage: UK perspectives and technology. *Int. J. Hydrogen Energy* 46 (2021) Nr. 49, 25137–25159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.034>.

Autor



Dr. habil. **Michael Maiwald**
 Bundesanstalt für Materialforschung und
 -prüfung (BAM) |
 Berlin |
 Tel.: + 49 30 81 04-11 40 |
 michael.maiwald@bam.de