



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Informationssammlung

# Einsatzbedingungen von Wasserstoff II

## Wasserstoffspeicherung

Autorin: Dr. Julia Rothe



**Institut für Sicherheitstechnik / Schiffssicherheit e.V.**

Friedrich-Barnewitz-Str. 4c

18119 Rostock-Warnemünde

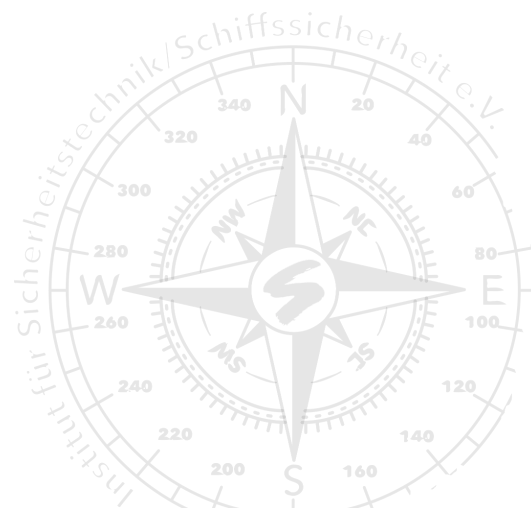
Telefon: +49 (0)381 77876 140

E-Mail: [institut@schiffssicherheit.de](mailto:institut@schiffssicherheit.de)

Internet: [www.schiffssicherheit.de](http://www.schiffssicherheit.de)

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Druckgasspeicherung (CGH<sub>2</sub> – Compressed Gaseous Hydrogen) .....</b>	<b>4</b>
2.1	<i>Speicherung in Drucktanks.....</i>	<i>4</i>
2.2	<i>Geologische Speicherung .....</i>	<i>7</i>
<b>3</b>	<b>Flüssigwasserstofflagerung LH<sub>2</sub> (Liquid Hydrogen) .....</b>	<b>8</b>
3.1	<i>Wasserstoffverflüssigungsanlagen .....</i>	<i>9</i>
3.2	<i>Flüssigwasserstoff-Speichertanks .....</i>	<i>11</i>
3.3	<i>Regasifizierungsanlagen .....</i>	<i>13</i>
<b>4</b>	<b>Alternative kryogene Speichermethoden.....</b>	<b>14</b>
<b>5</b>	<b>Adsorptive Speicherung von Wasserstoff.....</b>	<b>15</b>
5.1	<i>MOFs – Metal Organic Frameworks .....</i>	<i>15</i>
5.2	<i>Wasserstoffspeicherung in Nanoröhrchen (Nanotubes).....</i>	<i>16</i>
5.3	<i>Fullerene .....</i>	<i>16</i>
5.4	<i>Zeolithe .....</i>	<i>17</i>
<b>6</b>	<b>Metallhydridspeicher .....</b>	<b>17</b>
<b>7</b>	<b>Wasserstoffspeicherung mittels LOHCs.....</b>	<b>20</b>
<b>8</b>	<b>Wasserstoffspeicherung in Ammoniak, Methanol und Methan.....</b>	<b>23</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>25</b>
<b>10</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>26</b>



# 1 Einleitung

Die Speicherung von Wasserstoff ist herausfordernd, da das Gas sehr leicht ist und eine geringe Energiedichte pro Volumen besitzt. Je nach Einsatzzweck und technischen Anforderungen kann Wasserstoff auf verschiedene Weise gespeichert werden. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen physikalischer und chemischer Speicherung.

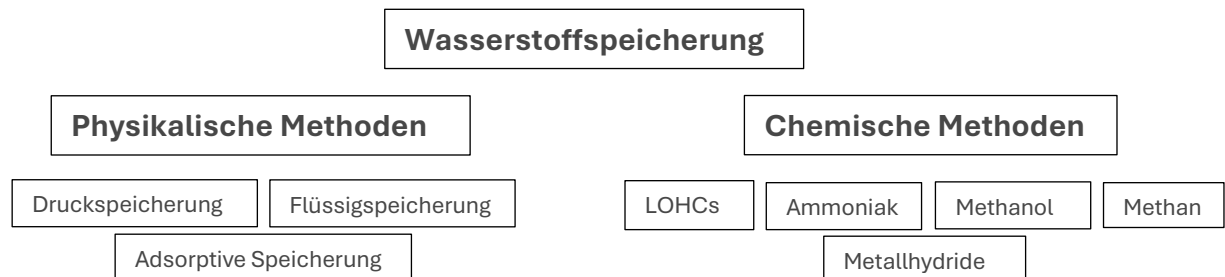


Abbildung 1. Einteilung der verschiedenen Methoden zur Wasserstoffspeicherung.

Physikalisch kann Wasserstoff komprimiert in Drucktanks (typischerweise bis zu 700 bar) oder tiefgekühlt bei  $-253\text{ °C}$  in flüssiger Form gespeichert werden. Eine weitere physikalische Methode ist die Adsorption an porösen Materialien wie Zeolithen, Aktivkohle, Metall-organischen Gerüsten (MOFs) oder Kohlenstoffnanoröhrchen. Hier lagert sich Wasserstoff ohne chemische Reaktion an die Oberfläche der Materialien, insbesondere bei tiefen Temperaturen und hohem Druck.

Bei chemischer Speicherung wird Wasserstoff in feste oder flüssige Träger eingebunden – etwa als Metallhydrid, in organischen Trägerflüssigkeiten (LOHC), in Methanol oder Ammoniak. Diese Formen sind oft sicher und gut transportierbar, weisen jedoch eine vergleichsweise geringe Speicherdichte und einen vergleichsweise geringeren Gesamtwirkungsgrad auf als physikalische Methoden.

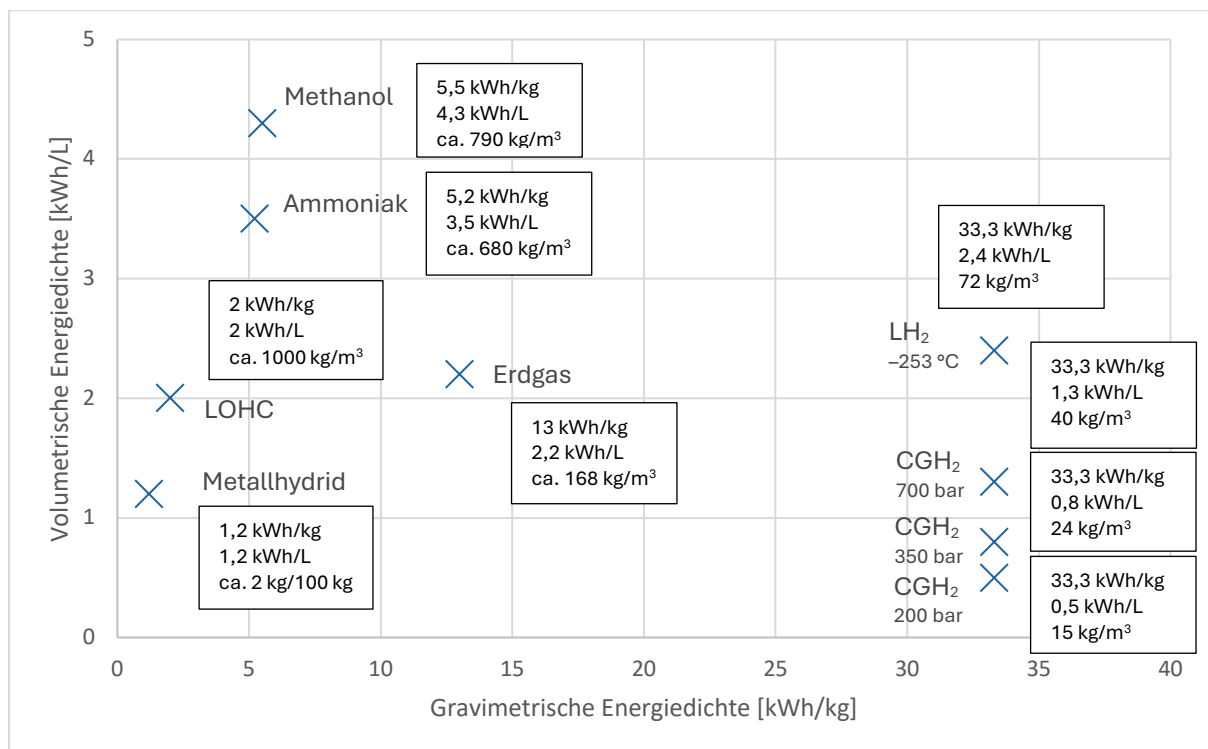


Abbildung 2. Energiedichten von verschiedenen Wasserstoff-Speichermöglichkeiten.<sup>1</sup>

## 2 Druckgasspeicherung (CGH2 – Compressed Gaseous Hydrogen)

Die Druckspeicherung ist die derzeit am weitesten verbreitete und technisch etablierteste Methode zur Speicherung von Wasserstoff. Dabei wird gasförmiger Wasserstoff unter hohem Druck – zwischen 200 und 1000 bar – gespeichert.<sup>2,3</sup>

Man unterscheidet grundsätzlich zwischen der Speicherung in technischen Drucktanks und der geotechnischen Druckspeicherung in unterirdischen Strukturen. Beide Varianten nutzen denselben physikalischen Grundsatz, unterscheiden sich aber stark im Maßstab und in der Auslegung je nach Anwendungsfall.

### 2.1 Speicherung in Drucktanks

Speicherbehälter für Hochdruck-Wasserstoffgas gibt es in verschiedenen Anwendungsszenarien; der stationären Speicherung (Lagerung), der fahrzeuggebundenen Anwendung (siehe Anwendung von Wasserstoff) und dem Massentransport (siehe Transport von Wasserstoff).<sup>4</sup>

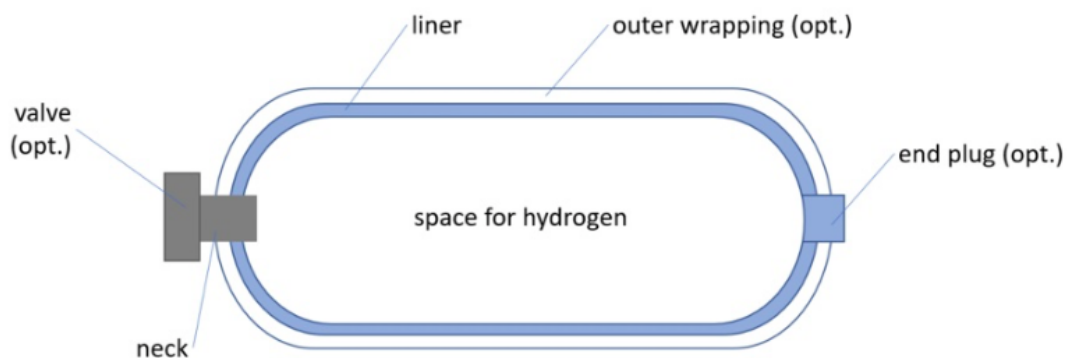


Abbildung 3. Schematischer Aufbau eines Drucktanks für Wasserstoff.<sup>5</sup>

Alle serienmäßigen Wasserstoffdrucktanks sind zylindrisch geformt – eine Geometrie, die durch die hohen Betriebsdrücke, die resultierende Spannungsverteilung und die Fertigungstechnik vorgegeben ist. Sie unterscheiden sich im Aufbau der Tankhülle, welcher Einfluss auf das Gewicht, die Betriebsdrücke und die Kosten der Tanks hat. Es gibt vier unterschiedliche Tanktypen, deren Nummerierung analog zu anderen Gasbehältern erfolgt.<sup>6</sup>

#### Wasserstofftank Typ I – Der Klassiker

Typ-I-Wasserstofftanks bestehen vollständig aus Metall, meist Stahl, und verfügen über keine zusätzliche Außenhülle. Die Bauweise ist simpel; ein Tank aus durchgehender metallischer Wandung mit einem Halsteil und einem optionalen Verschlussstopfen. Betriebsdrücke dieses Behältertyps liegen typischerweise im Bereich von **200 bar** und es wird auch die Bezeichnung Wasserstoffflasche Typ I oder Wasserstoffzylinder Typ I verwendet.

#### Wasserstofftank Typ II – Für hohe Drücke

Typ-II-Wasserstofftanks bestehen aus einem metallischen Innenliner, meist aus Aluminium, der für die Dichtheit verantwortlich ist. Um diesen ist eine Außenhülle aus harzgetränkter Glas- oder Kohlefaser angebracht, die ausschließlich den zylindrischen Teil des Behälters verstärkt. Diese

Ummantelung ermöglicht deutlich höhere Betriebsdrücke von bis zu **1000 bar** bei gleichzeitig reduzierter Wandstärke des metallischen Liners, was zu einem Gewichtsvorteil gegenüber reinen Metalltanks führt. Typ-II-Druckbehälter finden hauptsächlich bei stationären Applikationen wie zum Beispiel als Speicherbehälter an Wasserstofftankstellen Anwendung.

### **Wasserstofftank Typ III – Derzeit Stand der Mobilität**

Typ-III-Wasserstofftanks bestehen aus einem stark reduzierten metallischen Innenliner – meist aus Aluminium – der nur noch die Dichtheit gewährleistet, aber kaum mechanische Lasten trägt. Die Außenummantelung übernimmt somit zusätzliche Halte- und Stützfunktionen und besteht aus hochfesten Faserverbundmaterialien, typischerweise Kohlefaser. Dadurch werden besonders hohe Betriebsdrücke bei geringem Gewicht ermöglicht.

Typ-III-Tanks ermöglichen eine besonders hohe gravimetrische Energiedichte. Sie werden daher bevorzugt in mobilen Anwendungen wie Brennstoffzellenfahrzeugen eingesetzt, meist bei Betriebsdrücken von **350 oder 700 bar**. Auch für stationäre Anwendungen sind sie geeignet, allerdings sind die Material- und Herstellungskosten im Vergleich zu Typ I und II deutlich höher.

### **Wasserstofftank Typ IV – Das Leichtgewicht**

Typ-IV-Wasserstofftanks sind die modernste Bauform unter den Druckbehältern, die serienmäßig gebaut werden. Sie besitzen einen nichtmetallischen Innenliner aus Kunststoff – meist Polyamid oder Polyethylen – der für die Dichtheit sorgt, jedoch keine tragende Funktion hat. Die vollständige Druckaufnahme erfolgt über eine Außenummantelung aus hochfesten Kohlefasern und anderen faserverstärkten Verbundwerkstoffen.

Durch diese Leichtbauweise sind Typ-IV-Tanks leichter als die anderen drei Tanktypen – bis zu 70 % leichter als Typ-I-Tanks – und besonders geeignet für Anwendungen, bei denen Gewicht eine zentrale Rolle spielt – etwa im Automobilbereich oder in der Luftfahrt. Sie sind für hohe Betriebsdrücke (häufig 700 bar) ausgelegt und kommen überwiegend in mobilen und Transportanwendungen zum Einsatz. Dieser Tanktyp bietet die höchste gravimetrische Effizienz, ist aber kostenintensiver und nur schwer recyclebar.

⇒ Zusätzlich zu den bereits existierenden Bauformen ist aktuell ein Typ 5 Behälter in der Entwicklung. Er hat keinen Liner und besteht fast vollständig aus Kohlefasern.

Da die Kosten für Kohlefasern recht hoch sind,<sup>7</sup> sind Behälter des Typs III und IV, die vollständig mit Verbundwerkstoffen ummantelt sind, teuer und stellen im Gegensatz zu Behältern aus Stahl oder Aluminium eine weitere Herausforderung für mögliche zukünftige Kostensenkungen dar.<sup>8</sup> Für stationäre Speicher im großen Maßstab, wie Wasserstofftankstellen oder Energiespeicher sind Typ-I- und -II-Tanks, die hauptsächlich aus Metallen bestehen, deshalb geeigneter.

Stationäre Wasserstoffdruckspeicher werden in der Literatur den folgenden fünf Kategorien zugeordnet (siehe Abbildung 4).<sup>9</sup>

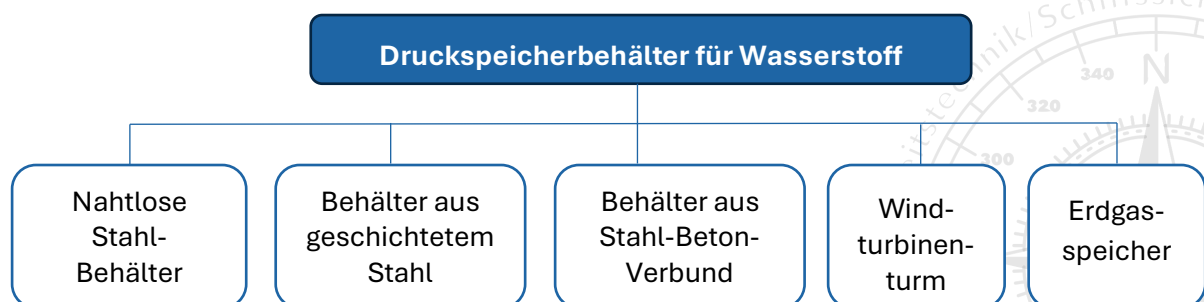


Abbildung 4. Verschiedene Varianten für stationäre Wasserstoff-Drucktanks.

### **Nahtlose Wasserstoff-Druckbehälter (Seamless Vessels)**

Nahtlose Druckbehälter bestehen aus hochfestem Stahlrohr ohne Schweißnähte und werden häufig an Wasserstofftankstellen eingesetzt. Aufgrund begrenzter Rohrlängen und Durchmesser bieten sie jedoch nur geringe Speichervolumina. Für größere Mengen müssen viele Einzelbehälter über Ventile zu Kaskadenspeichern verbunden werden, was die Zahl potenzieller Leckstellen erhöht. Zwar können sie hohen Drücken standhalten, doch besteht bei hochfestem Stahl die Gefahr von Wasserstoffversprödung. Zudem ist die Online-Überwachung auf Leckagen oder Rissbildung umständlich.

### **Mehrschichtige stationäre Speicherbehälter (Multifunctional steel layered vessel – MSLV)**

Die MSLV-Technologie nutzt eine Kombination aus verschiedenen Stahltypen in mehreren Schichten, darunter innen eine wasserstoffresistente Edelstahlhülle. Diese Bauweise erlaubt größere Behälter mit hohen Betriebsdrücken bei gleichzeitig erhöhter Sicherheit. Die Herstellung ist effizient, jedoch durch die Kapazitäten der Wickelmaschinen begrenzt. Die chinesische nationale Norm (GB/T 26466-2011) legt einen maximalen Betriebsdruck von 1000 bar, einen Innendurchmesser bis zu 15 m und eine maximale Länge von 30 m fest.<sup>10</sup>

### **Stahl-Beton-Verbundbehälter**

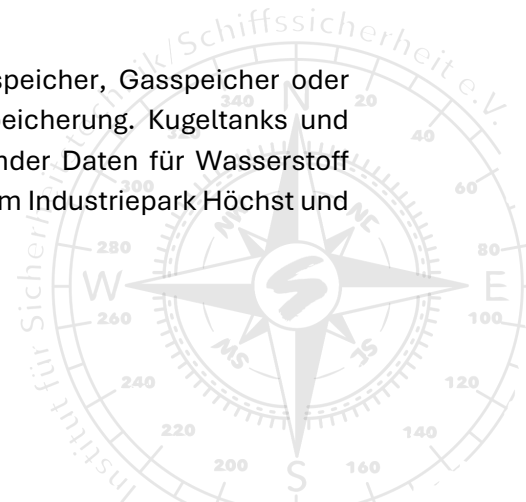
Diese Speicher bestehen aus einem inneren Stahlbehälter, der von einer Betonschale umgeben ist. Der Beton hilft, die beim Speichern entstehenden Spannungen gleichmäßig zu verteilen, wodurch die Stahlwand dünner und kostengünstiger gefertigt werden kann. Durch die Kombination aus Beton und mehrschichtiger Stahlkonstruktion wird das Risiko einer Wasserstoffversprödung vermieden, und im Schadensfall tritt kontrolliert Gas aus. Erste Prototypen sind erfolgreich getestet worden (431 bar, 2,2 m<sup>3</sup>),<sup>11</sup> und größere Systeme sind bereits in Planung (875 bar, 1000 kg entspricht ca. 14 m<sup>3</sup>).<sup>12</sup>

### **Speicherung in Windturbinentürme**

Ein innovatives Konzept sieht vor, den Hohlraum von Windturbinentürmen zur Wasserstoffspeicherung zu nutzen.<sup>13</sup> Hierbei wird Wasserstoff bei niedrigem Druck (10–15 bar) im unteren Bereich des Turms gespeichert. Die Idee kombiniert Energieerzeugung und -speicherung in einem System und ist vergleichsweise kostengünstig. So könnten 940 kg Wasserstoff bei einem optimalen Druck von 11 bar in einer 1,5-MW-Windturbine mit einer Höhe von 84 m gespeichert werden.<sup>14</sup> Die mechanische Belastung durch den Speicherdruck ist gering, dennoch sind die Auswirkungen auf Materialermüdung, Versprödung und Korrosion noch Gegenstand aktueller Forschung.

### **Nutzung bestehender Erdgas-Metalltanks**

Bestehende Tanksysteme aus der Erdgasinfrastruktur – wie Rohrspeicher, Gasspeicher oder kugelförmige Drucktanks – bieten Potenzial für die Wasserstoffspeicherung. Kugeltanks und Gasspeicher sind wegen ihrer niedrigen Druckfestigkeit und fehlender Daten für Wasserstoff bislang weniger geeignet. Ein Wasserstoffgasspeicher befindet sich im Industriepark Höchst und fasst ein Nettogasvolumen von 10.000 m<sup>3</sup> bei 1,07 bar (ca. 900 kg).



Erdverlegte Rohrspeicher sind besser geeignet, da sie hohe Drücke ermöglichen und bereits erprobt sind. Sie bieten hohe Speichereffizienz und große Kapazitäten, insbesondere im GWh-Bereich. Weitere Forschung ist nötig.

## 2.2 Geologische Speicherung

Das Funktionsprinzip der geologischen Speicherung besteht darin, Wasserstoffgas unterirdisch zu pressen und unter Druck zu speichern, wo es später bei Bedarf entnommen werden kann. Solche unterirdischen Speichersysteme bieten zahlreiche Vorteile: Sie gelten als sicher, da sie weniger brandgefährdet sind und ein geringeres Risiko im Hinblick auf militärische oder terroristische Angriffe darstellen. Zudem lassen sie sich nahezu unsichtbar und mit minimalen Eingriffen in die bestehende Stadt- und Raumplanung integrieren. Im Vergleich zu oberirdischen Tanks benötigen geologische Speicher deutlich weniger Fläche an der Oberfläche, um dieselbe Gasmenge aufzunehmen. Darüber hinaus bieten sie die derzeit wirtschaftlichste Möglichkeit zur großskaligen Speicherung von Wasserstoff.<sup>15</sup>

Die Internationale Energieagentur (IEA) gibt geologische Speicher – insbesondere Salzkavernen, erschöpfte Erdgas- oder Öllagerstätten sowie Grundwasserleiter – als die besten Optionen für die langfristige und großflächige Wasserstoffspeicherung an.<sup>16</sup> Insgesamt lassen sich fünf Typen geologischer Speicher unterscheiden: erschöpfte Erdgas- und Erdöllagerstätten, Aquiferen (Grundwasserleiter), Salzkavernen, stillgelegte Bergwerke und künstlich geschaffene Felskavernen.

**Erschöpfte Erdgas- und Erdöllagerstätten** nutzen vorhandene unterirdische Reservoirs, die bereits über Infrastrukturen wie Bohrungen und Versiegelungen durch Deckschichten verfügen. Wasserstoff wird über Injektionsbohrungen eingebracht und Restgase im Lager können als Kissengas dienen, das für Druckstabilität sorgt. Die Versiegelung erfolgt durch natürliche Deckschichten (meist Salz- oder Schiefergestein), die eine hohe Undurchlässigkeit aufweisen. Der große Vorteil liegt in der vorhandenen Infrastruktur und der bekannten geologischen Beschaffenheit, was Kosten spart. Problematisch ist allerdings die mögliche Verunreinigung des Wasserstoffs durch verbleibende Kohlenwasserstoffe – insbesondere dann, wenn hochreiner Wasserstoff benötigt wird, etwa für Brennstoffzellen. Zudem ist unklar, ob es zu Reaktionen des Wasserstoffs mit dem Gestein kommen kann und unter welchen Voraussetzungen die Gasförderung möglich ist. Bisher wurde Wasserstoff in solchen Lagerstätten noch nicht eingesetzt.

**Grundwasserleiter** (Aquiferen) bestehen aus porösen, wasserdurchlässigen Gesteinsschichten und enthalten natürlich Grundwasser. Für die Nutzung als Gasspeicher muss das Wasser seitlich und nach unten verdrängt und eine dichte Deckschicht (z. B. aus Ton oder Salz) vorhanden sein. Auch wenn hier keine Kohlenwasserstoffrückstände existieren, kann Wasserstoff durch chemische Reaktionen mit Mineralien und Mikroorganismen verloren gehen. Weitere Nachteile sind hoher Prüfaufwand, hohe Kissengas-Mengen sowie Umweltbedenken (z. B. Bodenabsenkung).<sup>17</sup> Es gibt kaum praktische Erfahrungen mit reinem Wasserstoff in Aquiferen – Gaz de France speicherte Mischgase mit 50–60 % Wasserstoffanteil. Die Kosten sind höher als bei erschöpften Lagerstätten.

**Salzkavernen** werden künstlich geschaffen, indem Salzstöcke durch Auslaugung (Leaching) ausgehöhlt werden. Sie bieten nahezu ideale Bedingungen für die Wasserstoffspeicherung: hohe Dichtigkeit, Stabilität und geringe Anforderungen an Kissengase. Sie werden bereits in Ländern wie Deutschland,<sup>18</sup> Großbritannien und den USA genutzt. Salzkavernen erreichen einen



Wirkungsgrad von bis zu 98 % bei minimaler Kontaminationsgefahr, sind jedoch aufgrund der Erschließungskosten die teuerste Option. Beispiele sind die Speicher in Clemens und Moss Bluff.<sup>19</sup>

**Stillgelegte Bergwerke** könnten als Speicherräume für Wasserstoff umfunktioniert werden, etwa durch Nutzung bestehender unterirdischer Hohlräume. Hier gibt es jedoch große Unsicherheiten bezüglich der Gasdichtheit und kaum Erfahrungen. Die Eignung hängt stark von der Beschaffenheit des Gesteins und den vorhandenen Hohlräumen ab. Ihre Nutzung ist bisher nicht verbreitet, unter anderem wegen der schwer überprüfbaren strukturellen Integrität.

Künstlich geschaffene **Felskavernen** (Hard Rock Caverns), die durch konventionellen Tunnelbau entstehen, sind von Natur aus nicht gasdicht. Eine Abdichtung ist jedoch durch technische Maßnahmen wie Stahlverkleidungen oder die Nutzung von Grundwasserbarrieren möglich. Ein Beispiel ist ein schwedischer Gasspeicher mit Stahlverkleidung, der Erdgas bei bis zu 200 bar speichert.<sup>20</sup> Eine zukünftige Nutzung für Wasserstoff ist denkbar, aber bislang nicht erprobt.

Trotz der genannten Herausforderungen gelten geologische Speicher insgesamt als eine der vielversprechendsten Optionen zur sicheren, skalierbaren und wirtschaftlichen Speicherung großer Wasserstoffmengen.<sup>9</sup>

#### **Geologische Speicheroptionen in Deutschland<sup>21</sup>**

1. Salzkavernen  
Deutschland verfügt über das größte nationale Kavernenspeichervolumen Europas. Alle Kavernenspeicher in Deutschland gelten als technisch geeignet für die Speicherung von bis zu 100 % Wasserstoff.
2. Porenspeicher (Aquifere und erschöpfte Erdgaslagerstätten)  
Von den 16 Porenspeichern in Deutschland gelten derzeit 4 als technisch geeignet für die Wasserstoffspeicherung.
3. Stillgelegte Bergwerke und Felskavernen  
Diese Optionen werden derzeit in Deutschland kaum verfolgt und sind technisch noch nicht ausreichend erprobt.

In Summe kann aus den angenommen tauglichen Poren- und Kavernenspeichern eine Wasserstoffspeicherkapazität von insgesamt 32,4 TWh bereitgestellt werden. Zum Vergleich – der jährliche Energieverbrauch in Deutschland lag 2023 bei 3 und 2.300 TWh.<sup>22</sup>

### **3 Flüssigwasserstofflagerung LH<sub>2</sub> (Liquid Hydrogen)**

Die Speicherung von Wasserstoff in flüssiger Form (LH<sub>2</sub>) ist eine Möglichkeit, die Energiedichte deutlich zu erhöhen und so die Speicherung und den Transport großer Mengen effizienter zu gestalten. Flüssiger Wasserstoff weist eine Dichte von 71 kg/m<sup>3</sup> auf, was rund 2,4 kWh/L entspricht – deutlich mehr als bei der gasförmigen Speicherung.<sup>1</sup> Diese hohe volumetrische Speicherdichte (> 60 g/L bei 1 bar) ermöglicht es, mehr Energie auf kleinerem Raum zu speichern. Daher wird LH<sub>2</sub> insbesondere in der Raumfahrt, aber auch zunehmend in mobilen und luftfahrttechnischen Anwendungen sowie für den Ferntransport großer Mengen genutzt.<sup>23</sup>

Bei atmosphärischem Druck findet die Verflüssigung unter –253 °C statt und der Energieaufwand für die Verflüssigung ist sehr hoch. Es treten bei der Lagerung trotz spezieller Kryotanks Verdampfungsverluste von etwa 1–5 % pro Tag auf. Diese Herausforderungen begrenzen aktuell



noch die breite wirtschaftliche Nutzung von  $\text{LH}_2$ , weshalb sich die Technologie in einer späten Entwicklungsphase befindet.

Ein vollständiges  $\text{LH}_2$ -Speichersystem umfasst drei zentrale Komponenten: eine Verflüssigungsanlage, einen Flüssigwasserstoff-Tank und eine Regasifizierungsanlage zur Rückumwandlung in gasförmigen Wasserstoff.

### 3.1 Wasserstoffverflüssigungsanlagen

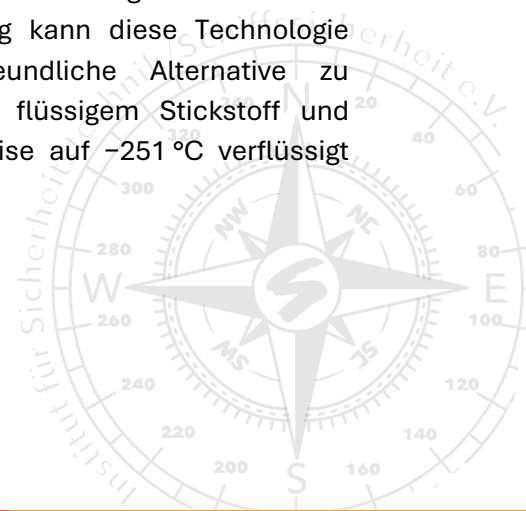
Die Wasserstoffverflüssigung ist ein äußerst energieintensiver Prozess. Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Verfahren zur Verflüssigung von Wasserstoff entwickelt und erprobt. Diese lassen sich thermodynamisch grob in zwei Hauptkategorien einteilen: konventionelle Verflüssigungskreisläufe – darunter der Linde-Hampson-Prozess, Kältemittel- oder Claude-Kreisläufe sowie Expander-basierte Verfahren – und magnetokalorische Kältekreisläufe. Einige dieser konventionellen Verfahren haben sich bereits bewährt und werden heute industriell genutzt.

Alle konventionellen Verflüssigungsmethoden basieren im Kern darauf, dass Wasserstoffgas zunächst auf verschiedene Weise komprimiert und anschließend expandiert wird, wodurch eine Abkühlung erzielt wird. Eine Vorkühlung des Wasserstoffs mit Kühlmitteln (flüssigem Stickstoff, Helium, Neon) kann dabei notwendig oder zusätzlich sinnvoll sein. Bei einigen Verfahren ist es erforderlich, den Wasserstoff unter seine Inversionstemperatur von etwa  $-80\text{ °C}$  zu bringen, da nur dann eine weitere Abkühlung durch Expansion möglich ist. Begleitend erfolgt in den einzelnen Prozessstufen die Umwandlung von Ortho- zu Para-Wasserstoff.

**Ortho-Para-Umwandlung:** Wasserstoff existiert in zwei verschiedenen Kernspin-Isomeren, dem Ortho- und dem Para-Wasserstoff, wobei der Orthozustand energetisch höher liegt.

Bei Raumtemperatur besteht Wasserstoff zu 75 % aus Orthowasserstoff und zu 25 % aus Parawasserstoff. Je tiefer die Temperatur, desto stärker verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht vom höherenergetischen Ortho- zum energetisch günstigeren Para-Wasserstoff. Am Siedepunkt von Wasserstoff bei  $-253\text{ °C}$  wandelt sich deshalb der Orthowasserstoff spontan und nahezu vollständig in den energetisch niedrigeren Parazustand um. Innerhalb von 100 Stunden verdampfen bis zu 50 % des Wasserstoffs aufgrund der Umwandlung.<sup>24</sup> Um eine langfristige Speicherung von flüssigem Wasserstoff zu ermöglichen, ist daher vor der Wasserstoffspeicherung eine höhere Para-Wasserstoffkonzentration (95–98 %) erforderlich, die durch den Einsatz von Katalysatoren (z. B. Eisenhydroxide und Chromoxide) erreicht werden kann.

Eine neuere Methode ist die magnetische Kühlung. Es wird der magnetokalorische Effekt bestimmter Materialien (z. B. Gadolinium) genutzt, um Kälte zu erzeugen, ohne dass ein klassischer Kompressor nötig ist. Dabei wird Wärme beim Magnetisieren freigesetzt und beim Entmagnetisieren aufgenommen. In der Wasserstoffverflüssigung kann diese Technologie potenziell eine energieeffiziente, kompakte und umweltfreundliche Alternative zu herkömmlichen Verfahren darstellen. Durch Vorabkühlung mit flüssigem Stickstoff und mehrstufige magnetische Kühlstufen kann Wasserstoff schrittweise auf  $-251\text{ °C}$  verflüssigt werden.<sup>25</sup>



Standort	Anlagenhersteller	Kapazität	Baujahr
Painesville, OH / USA	Air Products	3 tpd	1957 *
West Palm Beach, FL / USA	Air Products	3,2 tpd	1957 *
	Air Products	27 tpd	1959 *
Long Beach, CA / USA	Air Products	30 tpd	1958
Mississippi (Test Fac.)	Air Products	> 36 tpd	1960 *
Ontario, CA / USA	Linde	20 tpd	1962 *
Sacramento, CA / USA	Air Products	(54) 60 tpd	1966 *
		6 tpd	1986
New Orleans, LA / USA	Air Products	34 tpd	1977 (1963)
	Air Products	34 tpd	1978
Niagara Falls, NY / USA	Linde	30 tpd	1981
Pace, FL / USA	Air Products	30 tpd	1994 *
McIntosh, AL / USA	Linde	30 tpd	1995
East Chicago, IN / USA	Linde	30 tpd	1997
Sarnia, Ontario / Canada	Air Products	30 tpd	1982
Montreal, Canada	Air Liquide Canada Inc.	10 tpd	1986
Bécancour, Quebec /Canada	Air Liquide	12 tpd	1988
Magog, Quebec /Canada		15 tpd	1989
Kourou, Franz. Guayana	Air Liquide	5 tpd	1990
Lille (Wazier), Frankreich	Air Liquide	10,5 tpd	1985
Rozenburg, Niederlande	Air Products	5 tpd	1986
La Porte, USA	Linde	35 tpd	2020
Leuna (nähe Leipzig)	Linde	5 tpd	2008
	Linde	5 tpd	2021
Dresden	TU Dresden	10 l/h	2004
Baikonur, Kazakhstan	Cryogenmash	4 – 17 tpd	~1960
Plesetsk, Russia			
Amagashi, Japan	Iwatani	1,2 tpd	1978 *
Tashiro, Japan	Mitsubishi Heavy Industr.	0,6 tpd	1984 *
Ooita, Japan	Pacific Hydrogen Co., Jpn.	1,4 tpd	1986
Tane-Ga-Shima, Japan	Jpn Liquid Hydrogen	1,4 tpd	1986
Minamitane, Japan	Jpn Liquid Hydrogen	2,2 tpd	1987
Kimitsu, Japan	Nippon Steel Corp. (Air Products?)	0,2 (0,3?) tpd	2004
Sakai, Japan	Iwatani Gas	1,1 tpd	2006
Osaka, Japan	Iwatani (Hydro Edge)	11,3 tpd	2006
Chiba (Tokio), Japan	Iwatani (built by Linde)	10 (5?) tpd	2008
Yamaguchi (Shunan), West-Japan	Iwatani (built by Linde)	5 tpd	2008
KHI Akashi, Japan	Eigenentwicklung Kawasaki Heavy Industr.	(5 tpd Prototypanlage)	2015
Indien	Asiatic Oxygen	1,2 tpd	k.A.
Mahendragiri, Indien	ISRO	0,3 tpd	1992
Beijing, China	CALT	0,6 tpd	1995

\* nicht mehr in Betrieb

Abbildung 5. Übersicht über die Wasserstoffverflüssigungsanlagen weltweit, Stand 2023.<sup>26</sup>

## Wasserstoffverflüssigung in Deutschland

Linde betreibt in Deutschland zwei Wasserstoffverflüssigungsanlagen: Die erste wurde 1991 in Ingolstadt errichtet, die zweite folgte 2008 in Leuna.

Die Anlage in Ingolstadt nutzt Rohgas aus Raffinerien und arbeitet mit einem modifizierten Claude-Prozess, bei dem der Wasserstoff durch flüssigen Stickstoff auf ca.  $-190\text{ °C}$  vorgekühlt wird. Anschließend wird mithilfe eines isentropen Wasserstoff-Expander-Kältesystems weiter auf ca.  $-240\text{ °C}$  heruntergekühlt und schließlich über ein Joule-Thomson-Ventil verflüssigt. Die tägliche Verflüssigungskapazität beträgt 4,4 Tonnen bei einem spezifischen Energieverbrauch von  $13,58\text{ kWh/kg H}_2$ .<sup>27</sup>

Die zweite Anlage in Leuna läuft nach demselben Prinzip und verfügt über eine Verflüssigungskapazität von 5 Tonnen pro Tag. Sie erreicht dabei einen spezifischen Energieverbrauch von  $11,9\text{ kWh/kg H}_2$ .<sup>28</sup>

**Fazit:** Mit der zunehmenden Bedeutung von Wasserstoff als Energiespeicher ist ein Ausbau von Wasserstoffverflüssigungsanlagen zu erwarten. In solchen Anlagen liegt Wasserstoff in

der Regel in hoher Reinheit, bei niedrigen Temperaturen bis unter  $-253\text{ °C}$  und bei hohen Drücken von bis zu etwa 80 bar vor – insbesondere im gasförmigen Zustand vor der Verflüssigung oder während der Zwischenkühlung. Im Falle eines Austritts könnte daher sehr kalter, hochreiner Wasserstoff unter Druck freigesetzt werden.

Zwar kommen in den verschiedenen Prozessschritten Kühlmittel wie flüssiger Stickstoff, Helium oder Neon zum Einsatz, diese befinden sich jedoch in getrennten Kreisläufen und nicht im selben Behälter wie der Wasserstoff. Ein gleichzeitiger Austritt von Wasserstoff und Kühlmittel aus demselben System ist daher unter normalen Betriebsbedingungen nicht zu erwarten.

### 3.2 Flüssigwasserstoff-Speichertanks

Die Verflüssigung von Wasserstoff wird vor allem für den Transport über große Entfernungen, wie beispielsweise den interkontinentalen Wasserstofftransport, in Betracht gezogen.<sup>29</sup> Die stationäre Speicherung flüssigen Wasserstoffs spielt eine untergeordnete Rolle und es werden kleinere Maßstäbe und kürzere Lagerungszeiten benötigt. Basierend auf diesen beiden Anwendungsbereichen von Wasserstoff lässt sich die Speicherung von flüssigem Wasserstoff grob in zwei Hauptgruppen unterteilen: stationäre und mobile Speicherung.

Da Wasserstoff erst bei extrem niedrigen Temperaturen kondensiert, müssen die verwendeten Behälter – sogenannte kryogene Wasserstofftanks (Cryotanks) – extremen thermischen Anforderungen genügen. Sie müssen nicht nur die tiefkalte Temperatur über längere Zeit halten, sondern auch wirksam gegen Wärmeeintrag isoliert sein, um Verdampfungsverluste (sogenanntes Boil-off-Gas) zu minimieren. Boil-off-Gas entsteht durch unvermeidliche Wärmeübertragung aus der Umgebung. Die dabei entstehenden Gase müssen entweder sicher abgeleitet oder zurückgewonnen werden, da ein steigender Druck im Tank zu sicherheitskritischen Zuständen führen kann. Um Verluste zu vermeiden und aus Sicherheitsgründen, entscheiden sich viele Hersteller dafür, den Boil-off-Wasserstoff aufzufangen und wiederzuverwenden, anstatt ihn abzuleiten.<sup>38</sup>

**Isolation:** Zur effektiven Speicherung werden Vakuum-isolierte, doppelwandige Tanks eingesetzt. Zwischen Innen- und Außentank befindet sich ein evakuierter Raum, der mit Materialien wie Perlit, Mehrschichtdämmung (MLI) oder Aerogel versehen ist, um Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung zu minimieren.<sup>30</sup> Neben den oben beschriebenen Dämmmethoden wurden auch aktive Technologien wie dampfgekühlte Schilde (VCS) untersucht, um die Wärmedämmleistung weiter zu verbessern.<sup>31</sup> Diese können Verdampfungsverluste deutlich reduzieren – bis hin zu „Zero-Boil-Off“ bei kurzer Lagerdauer (z. B. 12 Tage).

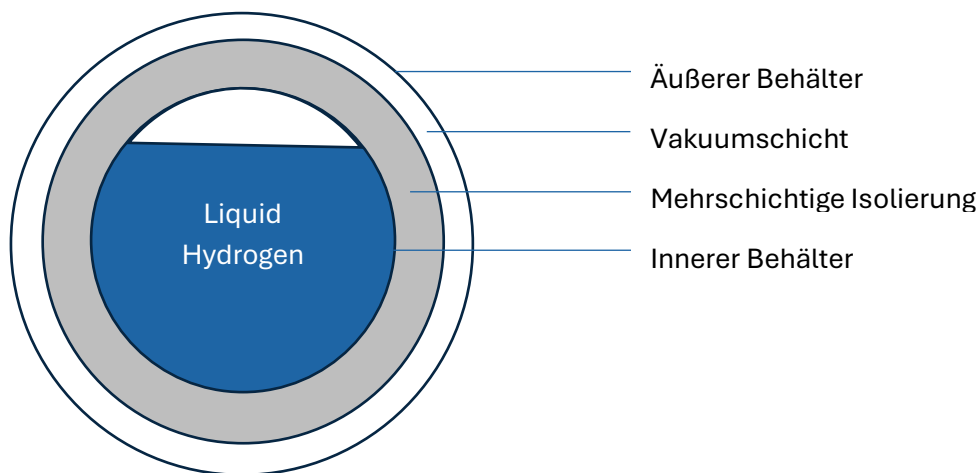
**Geometrie:** Die geometrische Form des Tanks beeinflusst die Effizienz. Kugelförmige Behälter bieten im Vergleich zu zylindrischen ein günstigeres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und minimieren dadurch den Wärmeeintrag. Zudem benötigen zylindrische Behälter in der Regel dickere Wände, um eine gute Druckverteilung zu gewährleisten.<sup>32</sup> Kugelbehälter gelten daher als die bessere Wahl für die Speicherung von Flüssigwasserstoff.

Bei großen Tanks ist das Oberflächen-Volumen-Verhältnis günstiger als bei kleinen. Typische tägliche Verdampfungsverluste liegen bei großen Kugeltanks bei unter 0,1 % – bei sehr guter Isolierung sogar bei nur 0,06 % ( $20.000\text{ m}^3$ ) oder 0,075–0,18 % ( $3.500\text{ m}^3$ ). Ein kleiner  $50\text{-m}^3$ -Kryotank erreicht im Vergleich rund 0,4 % pro Tag.

An größeren Verflüssigungsanlagen werden typischerweise sphärische Dewar-Behälter mit einem Volumen von ca.  $1000\text{ m}^3$  verwendet.<sup>33</sup>

**Tankmaterial:** Materialien für die Wasserstofftanks müssen beständig gegen Wasserstoffversprödung und -permeation sein, mechanische Festigkeit aufweisen, thermisch robust und feuer- bzw. hitzebeständig sein. Aufgrund der geringeren Wasserstoffdurchdringung bei niedrigen Temperaturen verursacht flüssiger Wasserstoff jedoch weniger Wasserstoffversprödung als gasförmiger Wasserstoff.<sup>34</sup>

Edelstähle sind die am häufigsten verwendeten Materialien für die Speicherung von flüssigem Wasserstoff. Edelstähle mit unterschiedlichen Legierungsbestandteilen in unterschiedlichen Güten haben unterschiedliche Eigenschaften und Anwendungen. Beispielsweise weist der Edelstahl 316 L mit Molybdänzusatz (Mo) eine höhere Beständigkeit gegen Chloridionenkorrosion auf und eignet sich daher besser für Anwendungen in Meeresregionen.



*Abbildung 6. Aufbau eines sphärischen Kryobehälters für flüssigen Wasserstoff.*

Die größten Flüssigwasserstofftanks der Welt befinden sich am Kennedy Space Center, wo sie seit 1965 zur Betankung von Raketen dienen. Der 2021 erbaute Tank fasst über 4700 m<sup>3</sup> flüssigen Wasserstoff und hat einen Durchmesser von ca. 25 m. Zur Isolation ist der Raum zwischen Innen- und Außentank mit Perlit gefüllt und auf 130 mbar bis 270 mbar evakuiert. Bemerkenswerterweise wurde über 30 Jahre Betriebszeit keine Degradation der Isolationsgüte beobachtet. Die Abdampfrate wird in verschiedenen Quellen mit 0,075 % pro Tag bis 0,18 % pro Tag angegeben.<sup>33</sup>





Abbildung 7. Ein Flüssigwasserstoff-Speichertank auf der Startrampe im Kennedy Space Center der NASA in Florida.<sup>35</sup>

### 3.3 Regasifizierungsanlagen

Die Regasifizierung von flüssigem Wasserstoff bezeichnet den Prozess, bei dem tiefkalt verflüssigter Wasserstoff wieder in den gasförmigen Zustand überführt wird. Im Vergleich zur energieintensiven Verflüssigung und Lagerung erfordert die Regasifizierung deutlich weniger Energie. Sie erfolgt in der Regel durch Wärmeaustausch mit Umgebungsluft oder Wasser. Zum Einsatz kommen dabei unter anderem offene Rack-Verdampfer, Rohrbündelverdampfer oder Zwischenfluidverdampfer. Aufgrund der extrem niedrigen Temperaturen und der potenziellen Korrosivität von (Meer)wasser entstehen jedoch zusätzliche technische Anforderungen und damit verbundene Kosten.<sup>38</sup> Soll der Wasserstoff schließlich über Fernleitungen zum Verbraucher transportiert/verteilt werden, kann der Niederdruck-Flüssigwasserstoff (~1–4 bar) vor dem Regasifizierungsprozess mittels Kryopumpen auf den erforderlichen Leitungsdruck (~70–100 bar) gebracht werden. Es ist wesentlich einfacher und energiesparender, flüssigen Wasserstoff auf hohen Druck zu pumpen, als gasförmigen Wasserstoff auf den gleichen Druck zu komprimieren.<sup>36</sup> Eine weitere Möglichkeit, den hohen Druck zu erreichen, besteht darin, den flüssigen Wasserstoff bei konstantem Volumen wieder zu vergasen. Dadurch kann der Einsatz von Pumpen vermieden werden.<sup>37</sup> Die größte Herausforderung bei der Wiedervergasung von flüssigem Wasserstoff besteht jedoch in der Rückgewinnung der hochwertigen Kälteenergie, die bei der Verdampfung des flüssigen Wasserstoffs freigesetzt wird.

**Fazit:** Aus einer Regasifizierungsanlage kann flüssiger Wasserstoff (**–253 °C**) unter höheren Drücken (**70–100 bar**) austreten. Es ist denkbar, dass sich solche in Häfen befinden werden, wo der flüssige Wasserstoff mit Gascarriern ankommt und mithilfe von Meerwasser-Wärmetauschern direkt in das Wasserstoff-Gasnetzwerk eingespeist wird.

Aufgrund des sehr hohen Energieaufwands bei der Wasserstoffverflüssigung und der hohen Verdampfungsverluste während des Transports weist die LH<sub>2</sub>-Speicherung derzeit die höchsten



Speicherkosten auf. Aus diesem Grund gilt  $\text{LH}_2$  derzeit nicht als wirtschaftlich rentabler Wasserstoffträger. Es gibt jedoch Forschungs- und Pilotprojekte, da flüssiger Wasserstoff gegenüber komprimiertem Wasserstoff eine deutlich höhere Dichte und flexiblere Transportfähigkeit aufweist. Solange das Wasserstoffnetz nicht vollständig ausgebaut ist, wird Wasserstoff auf der Straße und auf See transportiert werden müssen und über längere Strecken (über 3000 km) kann flüssiger Wasserstoff geringere Transportkosten aufweisen als komprimierter.

## 4 Alternative kryogene Speichermethoden

Neben der Verflüssigung und der Kompression von Wasserstoff zur Erhöhung der volumetrischen Energiedichte, gehört auch das kombinierte Verfahren – die Kryokompression – zu den wichtigsten Methoden. Kryokomprimierter Wasserstoff (cryo compressed hydrogen –  $\text{CcH}_2$ ) wird in der Regel auf  $-233^\circ\text{C}$  gekühlt und dann verdichtet.<sup>38</sup> Er kann dann eingesetzt werden, wenn klassische  $\text{CGH}_2$ -Speicher nicht genug Energiedichte liefern und  $\text{LH}_2$ -Speicherung zu aufwendig oder verlustreich ist – also typischerweise bei Fahrzeugen mit höherem Energiebedarf oder längeren Einsatzzeiten. Allerdings sind die Anforderungen an die Tanks (isoliert und druckfest) und die Infrastruktur (Kühlung und Druckaufbau) deutlich aufwändiger.

Es existieren nur wenige Anwendungen und Pilotprojekte.<sup>39</sup>

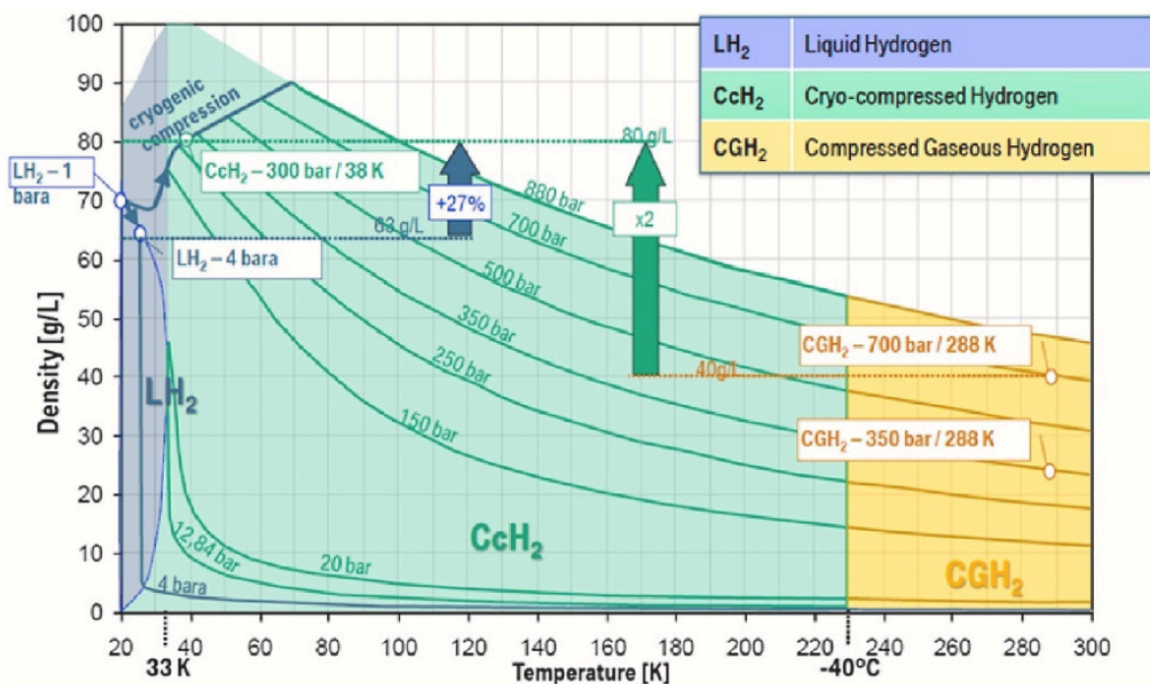


Abbildung 8. Wasserstoffdichte als Funktion von Temperatur und Druck für die physikalische Speicherung.<sup>40</sup>

Neben den drei physikalischen Hauptformen hat auch sogenannter Slush-Wasserstoff – ein Gemisch aus festem und flüssigem Wasserstoff – Aufmerksamkeit erlangt.<sup>41</sup> Er besitzt eine höhere Dichte und größere Wärmekapazität als flüssiger Wasserstoff und wird durch Verflüssigung von Wasserstoff und anschließende Abkühlung auf den Tripelpunkt bei 13,81 K oder darunter hergestellt. Slush-Wasserstoff wird vor allem in der Raumfahrt und für Raketentreibstoffe eingesetzt.<sup>42</sup>

## 5 Adsorptive Speicherung von Wasserstoff

Die adsorptive Wasserstoffspeicherung basiert auf dem Prinzip, dass Wasserstoffmoleküle an der Oberfläche fester, hochporöser Materialien haften bleiben können – ein Prozess, der als Physisorption bezeichnet wird. Dabei wird der Wasserstoff nicht chemisch gebunden, sondern durch schwache Van-der-Waals-Kräfte an die innere Oberfläche des Materials angezogen. Je größer die Oberfläche eines Materials pro Gramm ist, desto mehr Wasserstoff kann gespeichert werden. Deshalb kommen bei der adsorptiven Speicherung hauptsächlich Materialien mit sehr großer spezifischer Oberfläche zum Einsatz – etwa Aktivkohle, Zeolithe oder moderne nanoporöse Strukturen wie MOFs (Metal-Organic Frameworks).

Das Speichersystem arbeitet typischerweise bei niedrigen Temperaturen – etwa unter Verwendung von flüssigem Stickstoff bei  $-196\text{ °C}$  – und bei moderatem Druck im Bereich von 10 bis 100 bar. Unter diesen Bedingungen haften sich die Wasserstoffmoleküle an die Porenwände des Materials und können bei Bedarf wieder freigesetzt werden, indem Druck und/oder Temperatur verändert werden.

Der große Vorteil dieser Methode liegt in der potenziell sicheren, reversiblen und leichten Speicherung, was sie insbesondere für mobile Anwendungen oder kleine, modulare Speichersysteme interessant macht. Die Herausforderung besteht jedoch darin, bei technisch und wirtschaftlich praktikablen Bedingungen (d. h. möglichst ohne extrem tiefe Temperaturen) genügend Wasserstoff auf kleinem Raum zu speichern. Daher wird intensiv an neuen Adsorptionsmaterialien geforscht, die bei höheren Temperaturen und niedrigeren Drücken eine ausreichend hohe Speicherdichte ermöglichen.

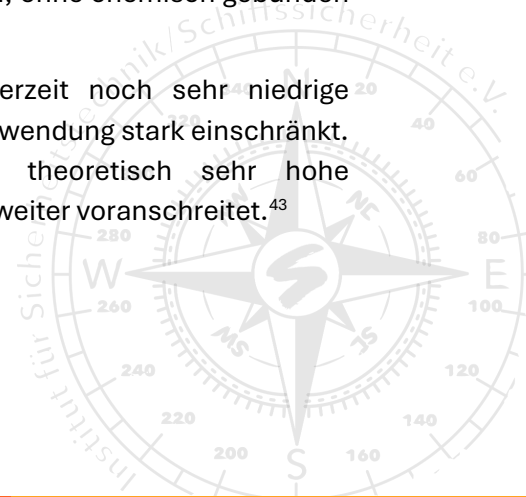
Bisher ist die adsorptive Speicherung nicht marktreif. Die Grundprinzipien sind zwar gut verstanden und vielfach im Labor demonstriert. In realitätsnahen Anwendungen ist die Speicherdichte aber bei Umgebungstemperatur oder milden Kühlbedingungen oft noch zu gering, um mit komprimierter oder flüssiger Wasserstoffspeicherung zu konkurrieren.

### 5.1 MOFs – Metal Organic Frameworks

MOFs bestehen aus metallischen Knotenpunkten (z. B. Cu, Zn, Ni oder Co), die durch organische Moleküle (sogenannte Linker) verbunden sind. Diese Struktur bildet ein kristallines Gerüst mit enormer Porosität – bis zu 90 % des Volumens können leer sein, was eine innere Oberfläche von mehreren Tausend Quadratmetern pro Gramm ermöglicht.

Für die Wasserstoffspeicherung ist diese Struktur besonders vorteilhaft, da sie eine große Zahl an Anlagerungsstellen für Wasserstoff bietet. Die Adsorption erfolgt bevorzugt bei sehr tiefen Temperaturen (z. B.  $-196\text{ °C}$ ) und hohem Druck (oft über 50–100 bar), da so die Wechselwirkungen zwischen Wasserstoffmolekülen und der MOF-Oberfläche verstärkt werden. Der Wasserstoff „lagert“ sich dann an die Porenwände des MOFs an, ohne chemisch gebunden zu werden.

Allerdings sind für eine technisch relevante Speicherdichte derzeit noch sehr niedrige Temperaturen und hohe Drücke erforderlich – was die praktische Anwendung stark einschränkt. Trotzdem gilt das Prinzip als vielversprechend, da MOFs theoretisch sehr hohe Speicherkapazitäten bieten könnten, wenn die Materialentwicklung weiter voranschreitet.<sup>43</sup>





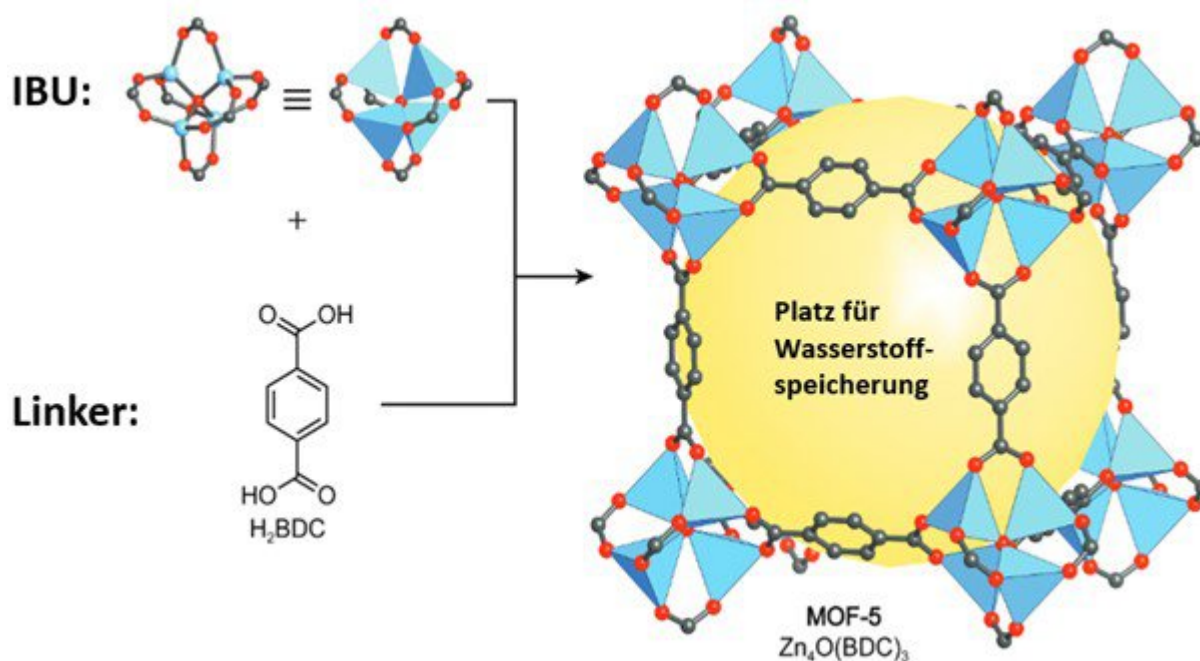


Abbildung 9. Beispiel für Metal Organic Frameworks – MOFs © Universität Augsburg. IBU steht für Inorganic Building Unit (Anorganische Knotenpunkte).

## 5.2 Wasserstoffspeicherung in Nanoröhrchen (Nanotubes)

Verschiedene Hochoberflächenformen von Kohlenstoff wurden ebenfalls als Träger untersucht. Die mit Aktivkohle erzielbaren Speicherdichten sind jedoch sehr gering, so dass verstärkt an Kohlenstoffnanoröhrchen gearbeitet wurde.<sup>44</sup> Die Speicherung von Wasserstoff in Nanoröhrchen – insbesondere in Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNTs) – erfolgt über physikalische Adsorption an der extrem großen inneren und äußeren Oberfläche der röhrenförmigen Strukturen. Diese bestehen aus gerollten Graphenschichten und können einwandig (SW-CNT) oder mehrwandig (MW-CNT) sein. Ihre Oberfläche kann bis zu 2000 m<sup>2</sup> pro Gramm betragen, was sie zu potenziell leistungsstarken Speichermaterialien macht.

In den CNTs wird Wasserstoff durch schwache Van-der-Waals-Kräfte an die Röhrchenoberfläche gebunden. Allerdings ist diese Wechselwirkung bei Raumtemperatur sehr gering, was sich in niedrigen Speicherkapazitäten widerspiegelt – typischerweise unter 1 % bei 273 K und 70 bar. Nur bei kryogenen Temperaturen kann die Speicherkapazität auf etwa 5 % gesteigert werden. Nanoröhrchen aus anderen Materialien wie wie TiO<sub>2</sub> oder SiC werden in der Fachliteratur diskutiert. Die Aufnahmefähigkeit ist dabei etwas höher als bei kohlenstoffbasierten Trägern (ca. 2 % bei 60 bar).<sup>45,46</sup>

## 5.3 Fullerene

Fullerene sind kugelförmige Moleküle aus Kohlenstoff, die aus Fünf- und Sechsringen aufgebaut sind und eine hohe Symmetrie aufweisen. Das Innere dieser Moleküle ist hohl und kann Fremdatome oder -moleküle aufnehmen – eine Eigenschaft, die beispielsweise in der Medizin für den gezielten Medikamententransport genutzt wird. Im Kontext der Wasserstoffspeicherung zeigen Fullerene Potenzial. C<sub>60</sub> kann bis zu 4,8 % Wasserstoff speichern – bezogen auf die Gesamtmasse des Materials. Unter Laborbedingungen wurden sogar Speicherwerte von 7,5 % erreicht.<sup>47</sup> Aufgrund des geschlossenen, kugelförmigen Aufbaus ist allerdings mit langen Diffusionszeiten für den Wasserstoff zu rechnen, was die Adsorptionsgeschwindigkeit reduziert.

Ein innovativer theoretischer Ansatz sieht die Kombination von Fullerenen und Carbon-Nanotubes zu einer gerüstartigen Struktur vor, ähnlich einem Metal-Organic Framework (MOF). In diesem Modell bilden die Fullerene die Knotenpunkte, während die Nanoröhrchen die Verbindungen herstellen. Wird diese Struktur zusätzlich mit Bor und Lithium dotiert, konnten in Simulationen Speicherkapazitäten von 7,7 % bei Raumtemperatur und 9,2-% bei  $-40\text{ °C}$  erzielt werden.<sup>48</sup>

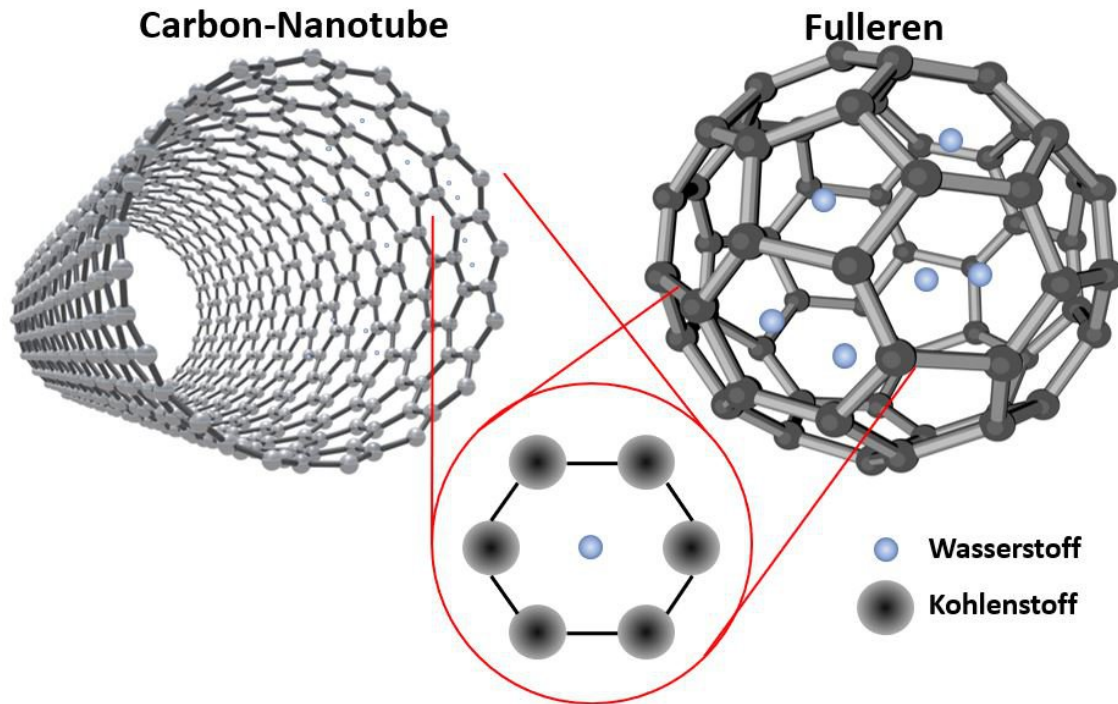


Abbildung 10: Aufbau der Fullerene der Kohlenstoffnanotubes und die für Wasserstoff besetzbaren Leerstellen.<sup>43</sup>

## 5.4 Zeolithe

Zeolithe sind mikroporöse, kristalline Alumosilikate mit einer hochgeordneten Struktur aus Tetraedern von Silizium- und Aluminiumatomen, die über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind. Zeolithe sind günstig, die große spezifische Oberfläche ist relativ groß (oft über  $500\text{ m}^2/\text{g}$ ) und sie sind auch bei hohen Temperaturen strukturell stabil. Wasserstoff kann sich physikalisch an die Innenwände der Poren anlagern. Ähnlich wie bei Aktivkohle und Nanoröhren sind die Speicherkapazitäten begrenzt. Bei  $-196\text{ °C}$  und 100 bar können sie typischerweise nur 1–2 % Wasserstoff adsorbieren und dieser Wert sinkt bei Raumtemperatur deutlich.<sup>49</sup>

Das macht sie bislang weniger attraktiv für die Anwendung als Wasserstoffspeicher im Vergleich zu MOFs oder modifizierten Nanomaterialien. Sie bleiben aber Gegenstand intensiver Forschung, insbesondere im Bereich hybrider Materialien und Funktionsmodifikationen.

**Fazit:** Die Speicherung von Wasserstoff mittels Adsorption ist nicht sehr wahrscheinlich. An MOFs z. B. wird seit mehr als 25 Jahren geforscht, ohne große Fortschritte in diesem Bereich. Sollte diese Methode eingesetzt werden, dann bei höheren Drücken von ca. **100 bar** und unter Zuhilfenahme von Stickstoffkühlung ( $-196\text{ °C}$ ).

## 6 Metallhydridspeicher

Gasförmiger Wasserstoff kann von Metallen absorbiert werden. Dabei dissoziieren die Wasserstoffmoleküle ( $\text{H}_2$ ) zunächst beim Kontakt mit der Metalloberfläche und dringen dann als

atomarer Wasserstoff in das Kristallgitter des Metalls ein. Dabei entstehen leichte Gitterverzerrungen und es bildet sich ein Metallhydrid. Diese Speicherform erlaubt eine reversible Bindung, aus der der Wasserstoff mittels Druckerniedrigung und moderater Wärmezufuhr wieder aus dem Metallgitter freigesetzt werden kann. Ein wesentlicher Vorteil dieser Technologie ist die Möglichkeit, mit vergleichsweise niedrigen Drücken zu arbeiten, wobei es auch Hochdruckspeicher gibt.<sup>50</sup>

Aussichtsreiche Materialien zur Metallhydridbildung sind unter anderem Magnesiumhydrid, Lithiumhydrid, Natriumborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid und Amminboran. Diese Stoffe zeigen eine hohe Wasserstoffspeicherdichte, die in einigen Fällen die von flüssigem Wasserstoff sogar übertreffen kann.<sup>51</sup> Dadurch sind sie auch für mobile Anwendungen wie tragbare Computer oder Fahrzeuge mit Brennstoffzellen prinzipiell interessant.

Unter normalen atmosphärischen Bedingungen (25 °C, 1 bar) geben Metallhydridspeicher in der Regel keinen Wasserstoff oder nur sehr wenig frei. Sie gelten deshalb als sicherer als andere Wasserstoffspeichermethoden wie Druckgas- oder Flüssigwasserstoffspeicherung. Eine gezielte Entladung erfordert meist eine erhöhte Temperatur oder Druckabsenkung, was ein unkontrolliertes Austreten von Wasserstoff unterbindet. Dieser passive Sicherheitsvorteil macht Metallhydride besonders interessant für Anwendungen, bei denen Zuverlässigkeit und Betriebssicherheit entscheidend sind – etwa in U-Booten, wo Wasserstoffsysteme selbst bei Beschädigung keine akute Explosionsgefahr darstellen dürfen.

*Tabelle 1. Gängige Metallhydride und die typischen Bedingungen, unter denen sie Wasserstoff abgeben (desorbieren).*

Metallhydrid	Wasserstoffgehalt (Gew.-%)	Temperatur für Freisetzung	Druck für Freisetzung
<b>LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub></b>	ca. 1,4 %	50–80 °C	ca. 1–2 bar
<b>TiFeH<sub>2</sub></b>	ca. 1,9 %	200–300 °C	< 1 bar
<b>MgH<sub>2</sub></b>	ca. 7,6 %	300–400 °C	< 1 bar
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	ca. 10–11 %	> 400 °C (thermisch)	–
<b>LiH</b>	ca. 12,8 %	> 700 °C (thermisch)	–
<b>FeTi/ZrV<sub>2</sub>-Legierungen</b>	ca. 1,8–2,0 %	150–250 °C	< 1 bar

Die vergleichsweise hohe Masse der Metallspeicher sowie die langsamen Lade- und Entladeprozesse schränken ihre Alltagstauglichkeit ein. Zudem sind die für die Hydrierungs- und Dehydrierungsprozesse nötigen Temperatur- und Druckbedingungen häufig ungünstig für den großtechnischen Einsatz.

Metallhydridspeicher kommen daher bevorzugt in Spezialanwendungen zum Einsatz, etwa als Kleinstwasserstoffspeicher oder in sicherheitskritischen Bereichen wie U-Booten.<sup>1</sup> Ein bekanntes Beispiel ist die Klasse 212 A der deutschen U-Boot-Flotte sowie das Passagierboot „Hydra“, das Wasserstoff für zwei achtstündige Betriebstage speichern kann.<sup>52</sup>



Abbildung 11. Metallhydridspeicher in einem Wasserstoffsystm.

Im Projekt „HYINPORT“ prüfen das Fraunhofer UMSICHT, die duisport – Duisburger Hafen AG und das Technologieunternehmen GKN Hydrogen, inwieweit Festkörper auf Basis von Metallhydriden als Großspeicher für Wasserstoff geeignet sind. Sollte die Machbarkeitsstudie zu positiven Ergebnissen führen, ist der Bau einer Demonstrationsanlage im Bereich des weltweit größten Binnenhafens vorgesehen.<sup>53</sup> Der Wasserstoff wird nach der Elektrolyse bei einem Druck von etwa **40 bar** in das Metall (FeTi in Rondenform) eingebracht. Die Auslagerung erfolgt durch Druckabsenkung und Erwärmung des Metallhydrids auf ca. **40–60 °C**. Die gebildeten Metallhydride sind über mehrere Jahre stabil im Tank speicherbar, ohne dass der Wasserstoff verloren geht.

Auf FeTi-Speicher hat sich auch die Firma GKN Hydrogen spezialisiert, die bereits marktreife Speichersysteme in unterschiedlichen Größen anbietet. Der HY2MEGA ist dabei der derzeit größte Metallhydridspeicher weltweit mit einer Speicherkapazität von 260 kg pro Einheit.

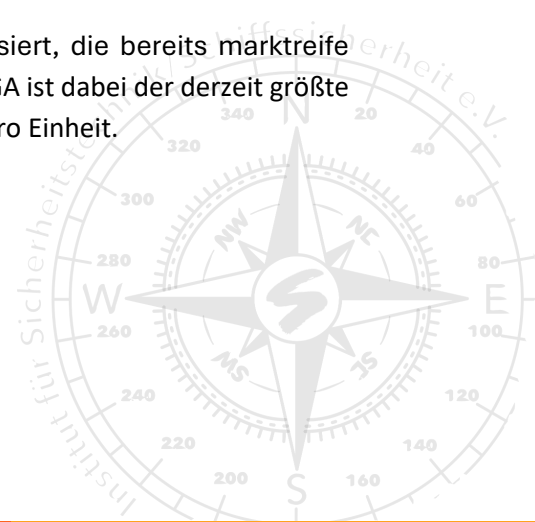






Abbildung 12. FeTi-Speicher HY2MEGA der Firma GKN Hydrogen.<sup>54</sup>

**Fazit:** Metallhydridspeicher werden schon industriell verwendet und werden auch voraussichtlich ein wichtiger Bestandteil der Speicherung von Wasserstoff sein. Wasserstoff entweicht diesen in der Regel nicht und wenn, dann in geringen Mengen und bei Umgebungsbedingungen (**1 bar, 25 °C**).

## 7 Wasserstoffspeicherung mittels LOHCs

Liquid Organic Hydrogen Carrier (LOHC) sind flüssige organische Wasserstoffträger, die Wasserstoff in einer chemischen Reaktion aufnehmen und unter bestimmten Bedingungen wieder abgeben können. Grundsätzlich kann jede ungesättigte Verbindung, also organische Moleküle mit einer C-C-Doppel- oder Dreifachbindung hydriert (Wasserstoffaufnahme) werden. Geeignet sind Verbindungen, die im gesamten relevanten Temperaturbereich flüssig sind, eine hohe Temperatur- und Zyklenstabilität aufweisen und überhaupt zur umkehrbaren Wasserstoffaufnahme fähig sind.

Die exothermen Reaktionen finden bei Drücken von **30 bis 50 bar** und Temperaturen zwischen **150 und 250 °C** in Anwesenheit eines Katalysators statt.<sup>55</sup> Dabei entsteht eine gesättigte, wasserstoffreiche Verbindung, die bei Umgebungstemperatur flüssig bleibt und somit bei Umgebungsbedingungen leicht gelagert und transportiert werden kann, ähnlich wie Diesel.

Ihre Speicherkapazität liegt bei 4–7 Gewichtsprozent Wasserstoff. Dies entspricht einer Energiedichte von 1,3 bis 2,4 kWh/kg.<sup>56</sup> In einem Kubikmeter Dibenzyltoluol können 57 kg Wasserstoff gespeichert werden.<sup>57</sup>

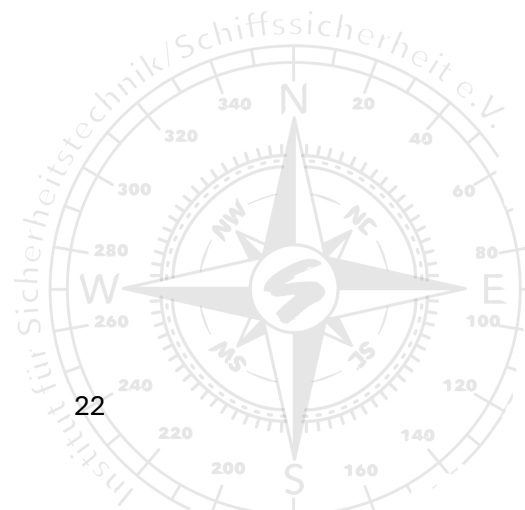
Um den Wasserstoff wieder freizusetzen, wird das mit Wasserstoff beladene LOHC bei höheren Temperaturen in einer von Katalysatoren unterstützten Reaktion erhitzt, wobei der Wasserstoff

abgespalten wird. Die Reaktionsbedingungen, wie Druck, Temperatur und Katalysator unterscheiden sich dabei und haben einen Einfluss auf die Umsetzbarkeit:



Tabelle 2. Übersicht über die gängigen LOHCs.<sup>58,59,60,61</sup>

Hydrierte Form	Dehydrierte Form	Dehydrierung (T/p)	Vorteile	Nachteile	Entwicklungsstand
Perhydro-Dibenzyltoluol	Dibenzyltoluol	280–320 °C 1 bar	Flüssig bei RT Nicht toxisch/explosiv Einfache Handhabung	Hohe Dehydrierungstemp. Teilweise langsame Kinetik Energieverluste	Chemikalie kommerziell verfügbar, Technologie aber noch nicht etabliert
Perhydro-Benzyltoluol	Benzyltoluol	270–300 °C 1 bar	Gute therm. Stabilität Handhabung wie Diesel	wie Dibenzyltoluol	In Entwicklung/Pilotanlagen
Perhydro-N-Ethylcarbazol	N-Ethylcarbazol	180–220 °C 1 bar	Schnellere Reaktion Gute Speicherfähigkeit	Höhere Toxizität Höhere Kosten	In Forschung/Labortests
Decalin (Dekahydronaphthalin)	Naphthalin	180–220 °C 1 bar	Leicht verfügbar Gute Reversibilität	Entflammbar Umweltbedenken	Veraltet/kaum noch verwendet
Aminoborane $\text{NH}_3\text{BH}_3$ oder Derivate	$\text{NH}_3 + \text{BNHx}$	150–200 °C	Sehr hohe Wasserstoffdichte	Teils irreversibel Toxische Nebenprodukte	Nur in Laborphase





Die hohen Temperaturen, die nötig sind, um den Wasserstoff freizusetzen sind ein Nachteil für die Gesamteffizienz des Speichers. Ein modernerer Ansatz schlägt vor, den Wasserstoffträger durch eine thermoneutrale Transfer-Hydrierung zu entladen. Dabei wird der Wasserstoff auf Aceton übertragen und daraus entsteht 2-Propanol. Dieses 2-Propanol kann dann in einer speziellen Brennstoffzelle – der direkten Isopropanol-Brennstoffzelle (DIPAFC) – in elektrische Energie umgewandelt werden, was für mobile Anwendungen besonders interessant ist.<sup>62</sup>

LOHC-Speicher stehen am Beginn der Kommerzialisierung. 2016 wurde die erste kommerzielle LOHC-Anlage zur Speicherung von Wasserstoff in Dibenzyltoluol von Hydrogenious LOHC Technologies erbaut. Dibenzyltoluol ist schwer entflammbar, aber wassergefährdend und gesundheitsschädlich, darf jedoch in unbegrenzter Menge gespeichert und transportiert werden.<sup>63</sup> Die Firma liefert diese Systeme auch außerhalb Deutschlands. Die weltweit größte Anlage wird derzeit im Chempark Dormagen erbaut und die Fertigstellung sowie Inbetriebnahme sind für Ende 2027 geplant.<sup>64</sup> Diese Anlage soll jährlich etwa 1.800 Tonnen Wasserstoff in das Trägermedium Benzyltoluol einspeichern können.<sup>65</sup>

Eine modelhafte Wasserstoff-Transportkette zwischen Helgoland und Hamburg auf Basis von Benzyltoluol wird zurzeit entwickelt. Darin wird Helgoland als Ort der Wasserstoff-Einspeicherung und der Hamburger Hafen als Ort der Wasserstoff-Freisetzung betrachtet.<sup>66</sup>

**Fazit:** Beispiele für LOHC-Speichertechnologien gibt es bisher wenige. Bei Umgebungsbedingungen kann kein Wasserstoff aus den chemischen Verbindungen entweichen. Die Freisetzung ist bei der Hydrierung (**30–50 bar, 150–250 °C**) und der Dehydrierung (**1 bar, 250–320 °C**) denkbar. Direkt nach der Dehydrierung ist der Wasserstoff mit **LOHC-Dämpfen** verunreinigt.

## 8 Wasserstoffspeicherung in Ammoniak, Methanol und Methan

Die chemische Bindung von Wasserstoff in Molekülen wie Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) oder Methan ( $\text{CH}_4$ ) wird aufgrund der besseren Transport- und Lagerbedingungen als Alternative zu den bisher besprochenen Methoden diskutiert. Der Vorteil gegenüber anderen Speicherarten ist die hohe volumetrische Wasserstoffdichte.

Tabelle 3. Wasserstoffgehalt pro Liter Flüssigkeit.<sup>67</sup>

Flüssigkeit	Wasserstoffgehalt	Dichte	Transporttemperatur
Ammoniak	121 g/L	682 g/L	–33 °C
Methan	106 g/L	423 g/L	–162 °
Methanol	99 g/L	~790 g/L	Umgebungstemperatur
LH <sub>2</sub>	71 g/L	71 g/L	–153 °C

Der wesentliche Nachteil der Speicherung von Wasserstoff in chemischen Molekülen ist die energieaufwendige Produktion und Freisetzung.

Der Wasserstoff kann aus diesen Molekülen durch Cracking wieder freigesetzt werden (siehe Produktion von Wasserstoff). Unter atmosphärischen Bedingungen setzen Ammoniak, Methanol

und Methan keinen Wasserstoff frei. Bei der chemischen Speicherung des Wasserstoffs in den entsprechenden Prozessen ist jedoch eine Freisetzung durch Schlupf oder Leckagen möglich.

#### **Bedingungen bei der Produktion:**

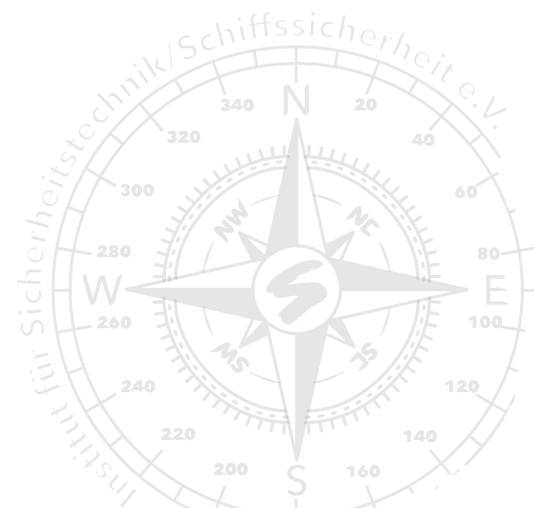
Ammoniak wird durch das Haber-Bosch-Verfahren aus Wasserstoff und Luftstickstoff synthetisiert:  $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$

Dies erfolgt bei 400–500 °C, 150–300 bar und mit Eisen-basierten Katalysatoren. Das Verfahren ist technisch ausgereift, aber energieintensiv.<sup>68</sup> Eine Umstellung auf grünen Ammoniak aus grünem Wasserstoff ist jedoch erst in der Entwicklung.<sup>69</sup>

Methanol entsteht durch katalytische Reaktion von CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> (aus Elektrolyse oder Reformierung) bei 200–300 °C und 50–100 bar:  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ . Katalysatoren sind meist auf Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis. Die Synthese lässt sich auch aus grünem Wasserstoff realisieren.<sup>70</sup> Genauso wie bei Ammoniak steht die Umstellung der Methanolproduktion auf emissionsfreie Ausgangsstoffe am Anfang.<sup>71, 72</sup>

Neben der konventionellen Gewinnung aus fossilen Quellen kann Methan auch durch sogenannte Methanisierung aus grünem Wasserstoff und CO<sub>2</sub> (Sabatier-Reaktion) gewonnen werden:  $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Die Reaktion erfolgt bei 230–780 °C und meist 30 bar, mit Nickel-Katalysator.<sup>73</sup> Biogene Quellen (Biogas) sind ebenfalls möglich (siehe Produktion von Wasserstoff). Im Vergleich zur Speicherung von Wasserstoff in Methanol (e-Methanol) ist die Speicherung in Methan (e-Methan) energetisch ineffizient und teurer in der Umsetzung. Methan als Wasserstoffspeicher ist zwar an Pilotanlagen umgesetzt worden, aber nicht industriell etabliert.<sup>74</sup>

**Fazit:** Innerhalb der Methoden zur Molekülspeicherung von Wasserstoff spricht derzeit am meisten für den Einsatz von Ammoniak. In grünen Haber-Bosch-Anlagen wird der Wasserstoff bei **400–500 °C** und **150–300 bar** hergestellt und könnte im Falle des Austritts mit Stickstoff und Ammoniak vermischt sein.



## 9 Zusammenfassung

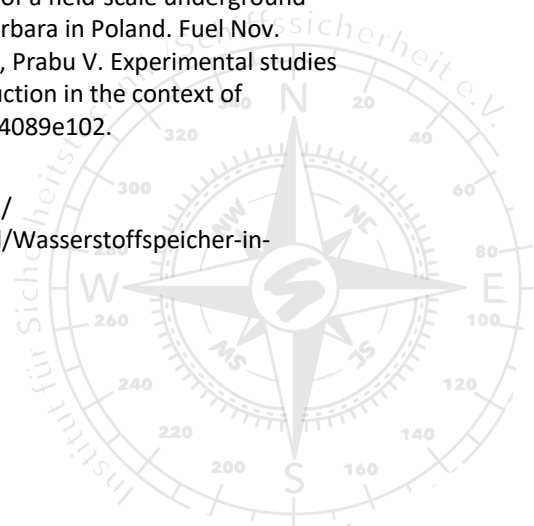
	Druckgas- speicherung	Flüssig-lagerung	Cryo- compressed	Slush- Wasserstoff	Adsorptive Speicherung	Metall-hydride	LOHCs	Ammoniak	Methanol	Methan
<b>Lagerdauer</b>	Mittel bis lang	Kurz bis mittel	Kurz bis mittel	Sehr kurz	Kurz bis mittel	Mittel bis lang	Langfristig	Langfristig	Langfristig	Langfristig
<b>Druck/ Temperatur</b>	Typisch 200– 700 bar Bis 1000 bar möglich UT	ca. 1–10 bar, –253 °C	200–350 bar, –253– –200 °C	–259 °C (unterhalb LH <sub>2</sub> )	30–100 bar, –196 °C bis UT	1–100 bar, UT	Umgebungs- bedingungen Hydrierung: 30–50 bar, 150–250 °C Dehydrierung: 150–320 °C	–33 °C/1 bar oder 8 bar/UT Cracking: >500 °C	Umgebungs- bedingungen Cracking: 200–300 °C	–162 °C 3–6 bar Cracking: >800 °C
<b>Speicherort</b>	Stahlzylinder- tanks Geologische Speicher	spezielle Mobilität (Raumfahrt), Speicher- terminals	Forschung, Spezial- anwendungen	Nischen- anwendungen z. B. Raumfahrt	Forschung, mobile Prototypen	Stationär, Spezial- anwendungen (U-Boote)	Stationär, Transport, Schiffe	Großspeicher, Transport	Großspeicher, Transport	Gasnetz Kavernen
<b>Vorteile</b>	Technisch erprobt, relativ günstig, einfaches handling	Hohe Energiedichte	Kombination aus hoher Dichte & Flexibilität	Sehr hohe Dichte	Potenzial für kompakte Speicherung	Kompakte Speicherung, stabil, sicher	Sehr sicher, keine Druck- oder Kälteanforderung wie Kraftstoff	Etablierte Infrastruktur, hohe Energiedichte	Flüssig, einfacher Transport, einfache Lagerung	Bestehende Infrastruktur, hohe Energiedichte
<b>Nachteile</b>	Geringe Energiedichte, schwere, Behälter	Hoher Energieaufwand, Verdampfungs- verluste (Boil-off)	Aufwändig, kostenintensiv	Sehr technisch aufwändig, kaum verwendet	Geringe Speicher- kapazität, teuer, kaum marktreif	Schwer, teuer, langsame Lade- /Entladezeiten	Hoher Energieaufwand bei Freisetzung, komplexe Technik	Toxisch, Cracking nötig, NO <sub>x</sub> - Emissionen möglich	Geringerer H <sub>2</sub> - Gehalt, CO <sub>2</sub> - Freisetzung beim Cracking	CO <sub>2</sub> -Freisetzung beim Cracking, hoher Energieaufwand

Abbildung 13. Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Speicherung von Wasserstoff

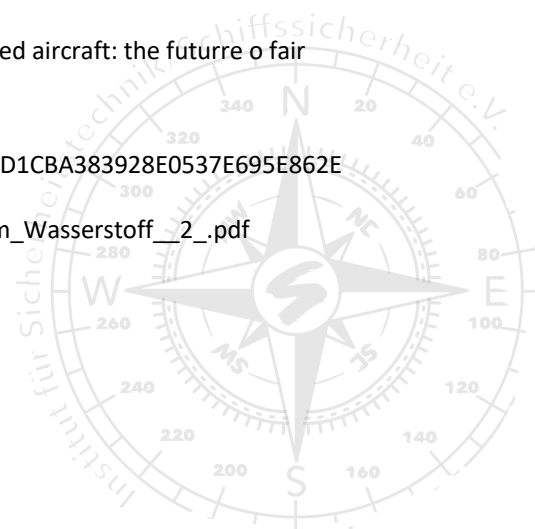


## 10 Literatur

- 1 <https://emcel.com/de/wasserstoffspeicherung/>
- 2 <https://hyfindr.com/de/shop/products/wasserstoff-typ-4-zyylinder-700-bar-511>
- 3 <https://h2-news.de/wirtschaft-unternehmen/erster-h2-tank-mit-700-bar-und-350-l-erhaelt-zulassung-fuer-strassenverkehr/>
- 4 Zheng J, Liu X, Xu P, Liu P, Zhao Y, Yang J. Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies. *Int J Hydrogen Energy* Jan. 2012;37(1):1048e57. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.125>.
- 5 <https://emcel.com/de/wasserstoffdruckbehaelter/>
- 6 <https://hyfindr.com/de/hydrogen-knowledge/wasserstofftank>
- 7 Houchins C. 2019 DOE hydrogen and fuel cells program review hydrogen storage cost analysis (ST100): [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review19/st100\\_james\\_2019\\_o.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review19/st100_james_2019_o.pdf).
- 8 Abe JO, Popoola API, Ajenifuja E, Popoola OM. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. *Int J Hydrogen Energy* Jun. 2019;44(29):15072e86. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>.
- 9 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921005838?via%3Dihub>
- 10 Standardization administration of China [PDF] GB/T 26466- 2011 ..English, <https://www.chinesestandard.net/PDF/English.aspx/GBT26466-2011>.
- 11 Jawad M, Wang Y, Feng Z. Steeleconcrete composite pressure vessels for hydrogen storage at high pressures. *J Pressure Vessel Technol* Apr. 2020;142(2). <https://doi.org/10.1115/1.4044164>.
- 12 Feng Z, Wang Y, Lim YC, Chen J, Gibson B. FY 2016 annual progress report- steel concrete composite vessel for 875 bar stationary hydrogen storage. Oak Ridge National Laboratory and DOE Hydrogen and Fuel Cells Program; 2016 [Online]. Available: [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress16/iii\\_5\\_feng\\_2016.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress16/iii_5_feng_2016.pdf).
- 13 L. J. Fingersh, "Wind turbine tower for storing hydrogen and energy," U.S. Patent US7471010B1, Dec. 30, 2008. Available: <https://patents.google.com/patent/US7471010B1/en>, Accessed on April 9, 2020.
- 14 Kottenstette R, Cotrell J. Hydrogen storage in wind turbine towers. *Int J Hydrogen Energy* Sep. 2004;29(12):1277e88. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.12.003>.
- 15 Tarkowski R. Underground hydrogen storage: characteristics and prospects. *Renew Sustain Energy Rev* May 2019;105:86e94. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.051>.
- 16 IEA. The future of hydrogen e analysis. Technology; 2019 [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>. [Accessed 15 September 2020].
- 17 a) Kapusta K, Stanczyk K, Wiatowski M, Checko J. Environmental aspects of a field-scale underground coal gasification trial in a shallow coal seam at the Experimental Mine Barbara in Poland. *Fuel* Nov. 2013;113:196e208. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.015>; b) De SK, Prabu V. Experimental studies on humidified/water influx O2 gasification for enhanced hydrogen production in the context of underground coal gasification. *Int J Hydrogen Energy* May 2017;42(20):14089e102. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.112>.
- 18 <https://www.wasserstoff-niedersachsen.de/wasserstoffspeicher-in-etzel/>  
[https://www.ndr.de/nachrichten/niedersachsen/oldenburg\\_ostfriesland/Wasserstoffspeicher-in-Ostfriesland-erstmals-gefuellt,wasserstoff576.html](https://www.ndr.de/nachrichten/niedersachsen/oldenburg_ostfriesland/Wasserstoffspeicher-in-Ostfriesland-erstmals-gefuellt,wasserstoff576.html)



- 19 Kruck O, Crotogino F, Prelicz R, Rudolph T. Assessment of the potential, the actors and relevant business cases for large scale and seasonal storage of renewable electricity by hydrogen underground storage in Europe. 2013 [Online]. Available: [http://hyunder.eu/wp-content/uploads/2016/01/D3.1\\_Overview-of-all-known-underground-storage-technologies.pdf](http://hyunder.eu/wp-content/uploads/2016/01/D3.1_Overview-of-all-known-underground-storage-technologies.pdf).
- 20 Andersson J, Gro nkvist S. Large-scale storage of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* May 2019;44(23):11901e19. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>.
- 21 [https://www.bveg.de/wp-content/uploads/2022/06/20220610\\_DBI-Studie\\_Wasserstoff-speichern-soviel-ist-sicher\\_Transformationspfade-fuer-Gasspeicher.pdf](https://www.bveg.de/wp-content/uploads/2022/06/20220610_DBI-Studie_Wasserstoff-speichern-soviel-ist-sicher_Transformationspfade-fuer-Gasspeicher.pdf)
- 22 <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/energieverbrauch-nach-energietraegern-sektoren#allgemeine-entwicklung-und-einflussfaktoren>
- 23 Tongtong Zhang, Joao Uratani, Yixuan Huang, Lejin Xu, Steve Griffiths, Yulong Ding, Hydrogen liquefaction and storage: Recent progress and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 176, 2023, 113204, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113204>.
- 24 a) Fukutani K, Sugimoto T. Physisorption and ortho-para conversion of molecular hydrogen on solid surfaces. *Prog Surf Sci* 2013;88:279-348; b) Rezaie H, Ziabasharhagh M, Mafi M. A review of hydrogen liquefaction, current situation and its future. *International Conference on Engineering Applied Sciences* 2016.
- 25 Utaki T, Nakagawa T, Yamamoto TA, Kamiya K, Numazawa T. Research on a magnetic refrigeration cycle for hydrogen liquefaction. *International Cryocooler Conference*; 2007.
- 26 [https://www.wasserstoff-leitprojekte.de/lw\\_resource/datapool/systemfiles/elements/files/F4941D1CBA383928E0537E695E862E63/live/document/Wasserstoff-Verfl ssigung,\\_Speicherung,\\_Transport\\_und\\_Anwendung\\_von\\_fl ssigem\\_Wasserstoff\\_\\_2\\_.pdf](https://www.wasserstoff-leitprojekte.de/lw_resource/datapool/systemfiles/elements/files/F4941D1CBA383928E0537E695E862E63/live/document/Wasserstoff-Verfl ssigung,_Speicherung,_Transport_und_Anwendung_von_fl ssigem_Wasserstoff__2_.pdf)
- 27 a) Mason EA. *Gas*. *Encyclopedia Britannica*; November 11, 2020. <https://www.britannica.com/science/gas-state-of-matter>; b) Wang Z. Chapter 5 - design of the receiver system. In: Wang Z, editor. *Design of solar thermal power plants*. Academic Press; 2019. p. 319e86.
- 28 Aakko-Saksa PT, Cook C, Kiviaho J, Repo T. Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy e review and discussion. *J Power Sources* Aug. 2018;396:803e23. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.011>.
- 29 Mori D, Hirose K. Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:4569-74.
- 30 Hassan I, Ramadan HS, Saleh MA, Hissel D. Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: review, analysis and perspectives. *Renew Sustain Energy Rev*; Zheng J, Chen L, Xu X, Guo L, Zhou Y, Wang J. A novel insulation system based on active cooling without power input for liquid hydrogen storage. *Energy* 2019;182:1-10.
- 31 Godula-Jopek A, Jehle W, Wellnitz J. *Hydrogen storage technologies: new materials, transport, and infrastructure*. John Wiley & Sons; 2012.
- 32 Khandelwal B, Karakurt A, Sekaran PR, Sethi V, Singh R. Hydrogen powered aircraft: the future of air transport. *Prog. Aero Sci.* 2013; 60: 45-59.
- 33 [https://www.wasserstoff-leitprojekte.de/lw\\_resource/datapool/systemfiles/elements/files/F4941D1CBA383928E0537E695E862E63/live/document/Wasserstoff-Verfl ssigung,\\_Speicherung,\\_Transport\\_und\\_Anwendung\\_von\\_fl ssigem\\_Wasserstoff\\_\\_2\\_.pdf](https://www.wasserstoff-leitprojekte.de/lw_resource/datapool/systemfiles/elements/files/F4941D1CBA383928E0537E695E862E63/live/document/Wasserstoff-Verfl ssigung,_Speicherung,_Transport_und_Anwendung_von_fl ssigem_Wasserstoff__2_.pdf)



- 34 Aziz M. Liquid hydrogen: a review on liquefaction, storage, transportation, and safety. *Energies* 2021;14:5917.
- 35 <https://www.nasa.gov/centers-and-facilities/kennedy/kennedy-plays-critical-role-in-large-scale-liquid-hydrogen-tank-development/>
- 36 Global Hydrogen Trade to MEET THE 1.5 °C climate goal part II technology review of hydrogen carriers. International Renewable Energy Agency (IRENA), 2022.
- 37 Assessment of hydrogen delivery options. The European Commission's science and knowledge service (joint research centre); 2021.
- 38 <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/cryo-compressed-hydrogen>
- 39 <https://cleantechnica.com/2025/01/23/us-startup-harnesses-cryo-compression-for-hydrogen-vehicles/>
- 40 [http://refhub.elsevier.com/S1364-0321\(23\)00060-6/sref6](http://refhub.elsevier.com/S1364-0321(23)00060-6/sref6)
- 41 K. Ohira, 3 - Slush hydrogen production, storage, and transportation, Editor(s): Ram B. Gupta, Angelo Basile, T. Nejat Veziroğlu, In Woodhead Publishing Series in Energy, Compendium of Hydrogen Energy, Woodhead Publishing, 2016, Pages 53-90, ISBN 9781782423621, <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-362-1.00003-1>.
- 42 Lamb KE, Webb CJ. A quantitative review of slurries for hydrogen storage-Slush hydrogen, and metal and chemical hydrides in carrier liquids. *J Alloys Compd.* 2022:906.
- 43 <https://www.uni-augsburg.de/de/forschung/einrichtungen/institute/amu/wasserstoff-forschung-h2-unia/h2lab/h2-sp/stoffliche-speicherung/adsorptionsspeicher/>
- 44 A. C. Dillon, M. J. Heben: Hydrogen storage using carbon adsorbents: past, present and future, *Applied Physics A*, 2001, 72, 2, 133–142, doi:10.1007/s003390100788
- 45 S. H. Lim, J. Luo, Z. Zhong, W. Ji, J. Li: Room-Temperature Hydrogen Uptake by TiO<sub>2</sub>- Nanotubes, *Inorganic Chemistry*, 2005, 44, 12, 4124–4126, doi:10.1021/ic0501723
- 46 G. Mpourmpakis, G. Froudakis, G. P. Lithoxoos, J. Samios: SiC Nanotubes: A Novel Material for Hydrogen Storage, *Nano Letters*, 2006, 6, 8, 1581–1583, doi:10.1021/nl0603911
- 47 Pupysheva, Farajian & Yakobson, 2008
- 48 Shia, Bib, Huangb, Meng & Wang, 2020
- 49 J. Weitkamp, M. Fritz, S. Ernst: Zeolites as media for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1995, 20, 12, 967–970, doi:10.1016/0360-3199(95)00058-L
- 50 [https://www.researchgate.net/publication/343491037\\_Metal\\_hydride\\_hydrogen\\_storage\\_and\\_compression\\_systems\\_for\\_energy\\_storage\\_technologies](https://www.researchgate.net/publication/343491037_Metal_hydride_hydrogen_storage_and_compression_systems_for_energy_storage_technologies)
- 51 Tarasov BP, et al. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies. *Int J Hydrogen Energy* Aug. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.085>.
- 52 a) [https://de.wikipedia.org/wiki/Klasse\\_212\\_A](https://de.wikipedia.org/wiki/Klasse_212_A); b) <http://www.diebrennstoffzelle.de/h2projekte/mobil/hydra.shtml>
- 53 <https://h2-news.de/forschung/duisburger-hafen-metallhydridspeicher-als-kuenftige-wasserstoffspeicher/>
- 54 <https://www.beckhoff.com/de-ch/unternehmen/news/mit-flexiblen-metallhydrid-speichern-erneuerbare-energien-konsequent-nutzen.html>



- 55 <https://www.bundestag.de/resource/blob/816048/454e182d5956d45a664da9eb85486f76/WD-8-058-20-pdf.pdf>
- 56 <https://h2-news.de/glossary/lohc/#:~:text=Vor%2D%20und%20Nachteile%20von%20LOHC,2%2C4%20kWh%2Fkg.>
- 57 <https://www.chemietechnik.de/energie-utilities/wasserstoff/fluessiger-wasserstoff-ammoniak-oder-lohc-was-spricht-fuer-welchen-h2-traeger-381.html>
- 58 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319924013703>
- 59 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef300516m>
- 60 N. Brückner, K. Obesser, A. Bösmann, D. Teichmann, W. Arlt, J. Dungs, P. Wasserscheid, Evaluation of Industrially Applied Heat-Transfer Fluids as Liquid Organic Hydrogen Carrier Systems, In: ChemSusChem, 2014, 7, 229–235, doi: 10.1002/cssc.201300426.
- 61 C. Krieger, K. Müller, W. Arlt: Energetische Analyse von LOHC-Systemen als thermochemische Wärmespeicher. In: Chemie Ingenieur Technik. 86, 2014, S. 1441, doi:10.1002/cite.201450058.
- 62 G. Sievi, D. Geburtig, T. Skeledzic, A. Bösmann, P. Preuster, O. Brummel, ... & J. Libuda (2019). Towards an efficient liquid organic hydrogen carrier fuel cell concept. In: Energy & Environmental Science, 12(7), 2305–2314.
- 63 <https://emcel.com/de/lohc-wasserstoffspeicher/>
- 64 <https://www.fz-juelich.de/de/llec/forschung/wasserstoff/lohc>
- 65 <https://www.mega-monheim.de/unternehmen/aktuelles/hydrogenious-lohc-darf-wasserstoffspeicher-bauen>
- 66 <https://www.wasserstoff-leitprojekte.de/leitprojekte/transhyde>
- 67 <https://gestis.dguv.de/data?name=001100>, <https://gestis.dguv.de/data?name=010000#00260>, <https://gestis.dguv.de/data?name=010000#00260>, <https://gestis.dguv.de/data?name=011240>, <https://gestis.dguv.de/data?name=007010>
- 68 <https://de.wikipedia.org/wiki/Haber-Bosch-Verfahren>
- 69 <https://www.gasworld.com/story/basf-produces-green-ammonia-from-germany-plant/2156057.article/>
- 70 <https://de.wikipedia.org/wiki/Methanolherstellung>
- 71 <https://www.reuters.com/sustainability/climate-energy/worlds-first-commercial-scale-e-methanol-plant-opens-denmark-2025-05-13/>
- 72 <https://www.hydrogeninsight.com/innovation/first-green-hydrogen-based-e-fuel-produced-at-pioneering-commercial-scale-plant-in-germany/2-1-1820412>
- 73 [https://www.swiss-liquid-future.ch/system/warum-nicht-methan/#:~:text=Sabatier%2DProzess%20genannt%3A,\(Schwerpunkt%20um%2030%20bar\).](https://www.swiss-liquid-future.ch/system/warum-nicht-methan/#:~:text=Sabatier%2DProzess%20genannt%3A,(Schwerpunkt%20um%2030%20bar).)
- 74 <https://futurezone.at/b2b/loesung-wasserstoff-transport-methan-tree-energy-solutions-power-to-gas-erdgas/402324786>

