



TransHyDE

Die Wasserstoff-Infrastruktur in
Deutschland: Sicher in die Zukunft



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Finanziert von der
Europäischen Union

NextGenerationEU





Autorinnen und Autoren

Dr. Carolin Pannek – Fraunhofer IPM
Dr. Elke Wanzenberg – Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH
Dr. Thorsten Michler – Fraunhofer IWM
Dr. Frank Schweizer – Fraunhofer IWM
Dr. Katharina Alms – Fraunhofer IEG
Dr. Carsten Bolwien – Fraunhofer IPM
Dr. Jan König – Fraunhofer IPM
Christian Weber – Fraunhofer IPM
Prof. Jürgen Wöllenstein – Fraunhofer IPM
Dr. Ulrich Hoefer – Endress + Hauser Digital Solutions (Deutschland) GmbH
Sabine Dues – RMA Rheinau GmbH & Co. KG
Thomas Plocher – RMA Rheinau GmbH & Co. KG
Tanja Erb – Energie Südbayern GmbH
Dr. Elke Wanke – Energienetze Bayern GmbH & Co. KG
Manuel Gaßner – Energienetze Bayern GmbH & Co. KG
Thorsten Edenhofer – Thüga Aktiengesellschaft
Niklas Zigelli – Energienetze Bayern GmbH & Co. KG
Swen Engelhaupt – Vaillant GmbH

Disclaimer

Die Erarbeitung des Positionspapiers erfolgte durch eine ausgewählte Autorenschaft aus dem Wasserstoff-Leitprojekt TransHyDE. Die Inhalte der Autorenpublikation wurden unabhängig vom Bundesministerium für Bildung und Forschung erstellt und spiegeln nicht zwangsläufig die Meinung des gesamten Leitprojekts wider.

Impressum

Korrespondierende Autorin:
Dr. Carolin Pannek (carolin.pannek@ipm.fraunhofer.de)

Wasserstoff-Leitprojekt TransHyDE Geschäftsstelle
Kommunikation und Koordination E-Mail:
koordination@transhyde.de

Webseite:
www.wasserstoff-leitprojekte.de/leitprojekte/transhyde
Linked-In: Wasserstoff-Leitprojekt TransHyDE

Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion
Stiftstraße 34-36
45470 Mülheim an der Ruhr

Fraunhofer-Einrichtung für Energieinfrastrukturen und
Geothermie IEG
Gulbener Straße 23
03046 Cottbus

cruh21 GmbH – Part of Drees & Sommer
c/o Drees & Sommer Hamburg
Ludwig-Erhard-Straße 1
20459 Hamburg

DOI: 10.24406/publica-3126

© Wasserstoff-Leitprojekt TransHyDE, 06/2024.

Inhaltsverzeichnis

Executive Summary	S.4
01 Bewertung der Wasserstofftauglichkeit von Komponenten	S.6
02 Wasserstoffspeicherung: Effizient und kostengünstig	S.8
03 Betriebssicherheit: Neue Technologien für die H ₂ -Leckagedetektion	S.12
3.1. Wasserstoffsensoren	P.13
3.2. Wärmeleitfähigkeitssensoren	P.16
3.3. Pellistoren	P.16
3.4. Metalloxidgassensoren	P.16
3.5. Gassensitive Feldeffekttransistoren	P.16
3.6. Ultraschallsensoren	P.17
3.7. Raman-spektroskopische Detektion von Wasserstoff	P.17
3.8. Berührungslose optische Detektion von Wasserstoff	P.18
04 Betriebssicherheit: Neue Technologien für die Qualitätsüberwachung bei der Produktion und Verteilung von Wasserstoff	S.20
4.1. Einsatz von Wasserstoff als Kraftstoff für Brennstoffzellen	P.21
4.2. Abtrennung durch Adsorption	P.21
05 Made By TransHyDE-Projekt Sichere Infrastruktur	S.23
5.1. Preisgünstiges Raman-Spektrometer für die selektive Wasserstoffdetektion	P.23
5.2. Photoakustischer Wasserstoffreinheitssensors	P.24
5.3. RMA-H ₂ -Loop: weltweit größter Wasserstoffprüfstand für Gasmengenzähler seiner Art	P.25
5.4. H2Direkt: 100 Prozent Wasserstoff in einem bestehenden Gasverteilnetz	P.26
06 Schlussbemerkungen	S.28
Literaturverzeichnis	S.29

Executive Summary

Wasserstoff (H_2) spielt eine Schlüsselrolle in der Energiewende und ist ein unverzichtbarer Baustein für die zukünftige Versorgungssicherheit im Energiesektor. Als kohlenstoffarmer und umweltfreundlicher Energieträger soll Grüner Wasserstoff nach und nach fossile Brennstoffe ersetzen. Um jedoch das volle Potenzial von Wasserstoff als Energieträger auszuschöpfen, ist eine sichere Infrastruktur von entscheidender Bedeutung. Dies umfasst die Lagerung, den Transport, die regionalen Verteilnetze sowie die lokale Infrastruktur beim Verbraucher (Abbildung 1).

Dieses Positionspapier zeigt auf, warum es zwingend notwendig ist, eine sichere Wasserstoff-Infrastruktur aufzubauen und welche Aspekte dabei berücksichtigt werden müssen. Die Gesellschaft wird Wasserstoff als Energieträger erst dann bedingungslos akzeptieren, wenn die mit einem flächendeckenden Einsatz verbundenen Risiken handhabbar sind.

Hohe Sicherheitsstandards über die gesamte Wertschöpfungskette zwingend erforderlich

Die Frage der Sicherheit beim Umgang mit Wasserstoff betrifft die gesamte Wertschöpfungskette – von der Erzeugung bis zum Endkunden. Oftmals werden dabei Zwischenschritte wie der Transport, die Speicherung und die flächendeckende, regionale Verteilung nicht ausreichend berücksichtigt. Eine zukünftige Wasserstoff-Infrastruktur muss sich selbstverständlich an dem hohen Sicherheitsstandard derzeitiger Infrastrukturen messen lassen und somit Sicherheitsmaßnahmen implementieren, die auf die spezifischen Eigenschaften von Wasserstoff ausgelegt sind. Dazu müssen sowohl das bestehende Erdgasnetz als auch neu hinzukommende Komponenten sorgfältig für die Verwendung von Wasserstoff qualifiziert werden. Dies beinhaltet auch die Auswahl, Validierung und Festlegung wasserstofftauglicher Materialien, Prüfmethode und Sicherheitsmesstechnik.

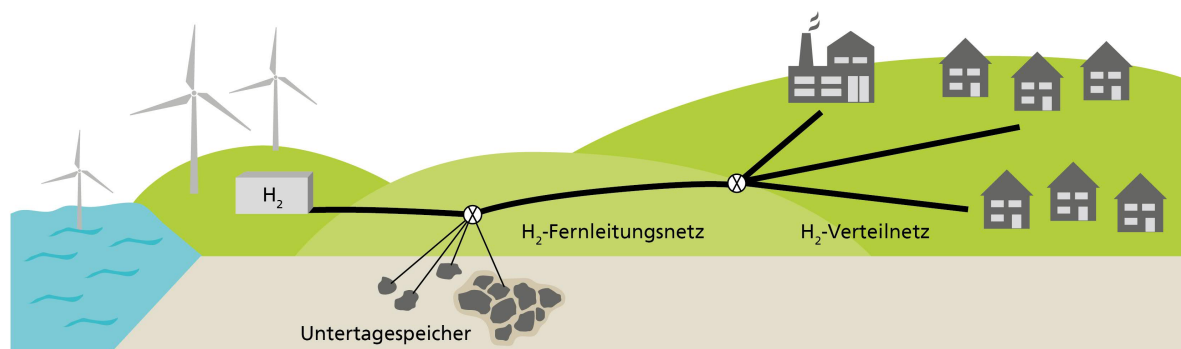


Abbildung 1. Wasserstoff sicher speichern, transportieren und verteilen: Dazu braucht es widerstandsfähige Werkstoffe und Sensorik für eine zuverlässige Leckagedetektion.

Die Wasserstoffherzeugung nach dem Prinzip der Elektrolyse ist vergleichsweise einfach, die Nutzung birgt jedoch Risiken: Wasserstoff ist leicht entzündlich (ab 4 Vol.%) und in höheren Konzentrationen (ab 18 Vol.%) sogar explosiv. Bei kleinen Leckagen ist die Gefahr einer Explosion in der Regel gering, da sich Wasserstoff dank seiner geringen Dichte schnell verflüchtigt.

Die unterschiedlichen Aspekte einer sicheren Wasserstoff-Infrastruktur sind Forschungsgegenstand des TransHyDE-Forschungsprojekts Sichere Infrastruktur. Partner aus Forschung und Industrie erforschen seit April 2021, welche unterschiedlichen Bausteine ineinandergreifen müssen, um eine zukünftige Wasserstoff-Infrastruktur sicher zu machen. Können beispielsweise unsere heutigen Erdgasnetze und Speicher zukünftig auch Wasserstoff verteilen und lagern? Die Antwort auf diese augenscheinlich simple Frage ist komplex und erfordert Erkenntnisse zu ganz unterschiedlichen Aspekten, die auch zu den Kernaufgaben von TransHyDE gehören (Abbildung 2).

Für den sicheren Betrieb der Wasserstoff-Infrastruktur sind neue Technologien und Sensorkonzepte dringend erforderlich: Dabei stellen sich folgende Kernfragen, die auch Forschungsgegenstand im TransHyDE-Projekt Sichere Infrastruktur sind:

1. Wasserstofftaugliche Materialien: Welche neuen Richtlinien zur Bewertung der Wasserstofftauglichkeit von Komponenten sind nötig?
2. Wasserstoffspeicherung: Wie kann Wasserstoff effizient und kostengünstig gespeichert werden?
3. Betriebssicherheit: Welche Technologien für die Leckagen-detektion müssen speziell mit Blick auf die Wasserstoff-Wirtschaft neu entwickelt werden?
4. Betriebssicherheit: Welche Technologien ermöglichen eine Qualitätssicherung bei der Produktion und Verteilung von Wasserstoff?
5. Transformation: Wie kann die Umstellung der Verteilnetze von Erdgas auf Wasserstoff umgesetzt werden?

Wissenschaftliche Forschung wird auch in den kommenden Jahren nötig sein, um umsetzungstaugliche und wirtschaftliche Technologien für die Wasserstoffwirtschaft marktreif verfügbar zu machen. Dies kann nur gelingen, wenn Industrie und Wissenschaft bei der Technologieentwicklung interdisziplinär zusammenarbeiten.

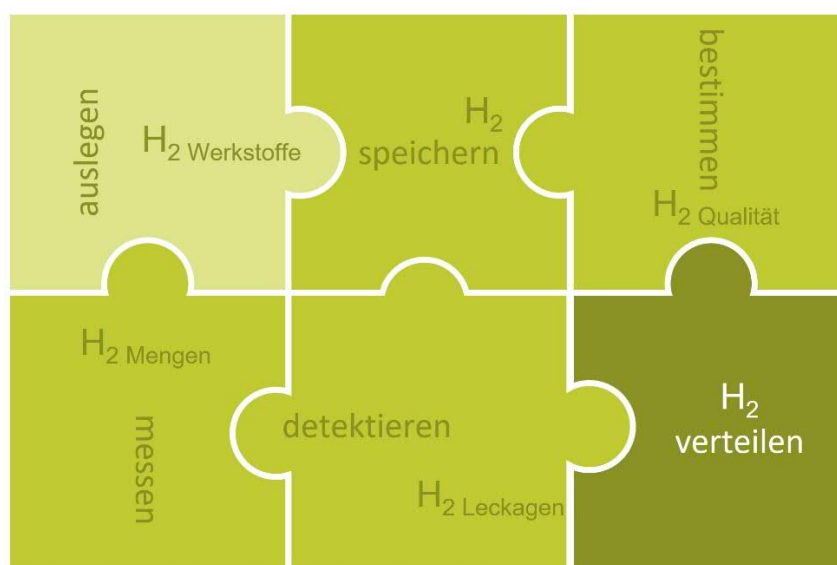


Abbildung 2. Kernaufgaben des TransHyDE-Projekts Sichere Infrastruktur.

1

Bewertung der Wasserstofftauglichkeit von Komponenten

Sind die im Erdgasnetz verbauten Komponenten auch dann noch sicher, wenn zunehmend Wasserstoff in den Leitungsrohren transportiert wird? Für die Hauptkomponenten des Erdgasnetzes – die Leitungsrohre selbst – gibt es bereits eine sichere Methodik, um dies zu prüfen. Der Deutsche Verein des Gas- und Wasserfaches (DVGW) hat dazu ein Regelwerk erstellt, das die Bewertung der Tauglichkeit der verwendeten Werkstoffe mithilfe bruchmechanischer Untersuchungen, abhängig von der Auslegung der Leitungen, vorsieht [1]. Im Rahmen einer Studie (SyWeSt H2) hat der DVGW die Wasserstofftauglichkeit der im bestehenden Erdgasnetz eingesetzten Leitungsrohrstähle stichprobenhaft geprüft und bewertet [2]. Dabei wurde ein repräsentativer Querschnitt in Deutschland typischerweise verbauter Rohrleitungsstähle untersucht. Alle geprüften Werkstoffe erfüllten die im DVGW-Regelwerk vorgegebene Anforderungen zur Wasserstofftauglichkeit. Die verhältnismäßig geringe Streuung der Untersuchungsergebnisse lässt es plausibel erscheinen, dass die Versuchsergebnisse auf vergleichbare, in der Studie aber nicht geprüfte Werkstoffe übertragbar sind. Das heißt: Gängige Leitungsrohrwerkstoffe des deutschen Erdgasnetzes sind grundsätzlich für die Nutzung zum Wasserstofftransport geeignet.

Nichtsdestotrotz bleibt bei der Umwidmung des bestehenden Erdgasnetzes wichtig, die geforderten Randbedingungen für eine geeignete Auslegung der Leitungsrohre zu beachten. Das DVGW-Regelwerk gibt eine Methodik für die sichere Auslegung von Leitungsrohren vor: bruchmechanische Lebensdauerbewertungen in Abhängigkeit von Betriebsdrücken, Stahlgüten und Rohrabmessungen. Für die Einspeisung von Wasserstoff muss sichergestellt werden, dass es keine Vorschädigungen an vorhandenen Leitungen oberhalb einer festzulegenden Defektgröße gibt. Dies gilt insbeson-

dere für Randschweißnähte, die je nach Alter der Leitung teilweise erhebliche Korrosionsschäden aufweisen können. Mit Blick auf schadhafte Randschweißnähte bleibt auch zu diskutieren, inwieweit die Ergebnisse der SyWeSt H2-Studie auf die Gesamtheit der vorhandenen Leitungen übertragen werden können. Trotz der positiven Ergebnisse der Studie bleibt es für einen sicheren Betrieb zwingend notwendig, bei der Leitungsumwidmung immer den Einzelfall zu betrachten. Die Werkzeuge hierfür sind bekannt und bspw. im DVGW-Regelwerk verankert.

Bruchmechanische Untersuchungen sind notwendig, um Leitungsrohrwerkstoffe für den Wasserstoffbetrieb richtig auszulegen und zu qualifizieren. Bisher gibt es nur wenige Labore, die diese Untersuchungen unter Wasserstoff durchführen können; viele Labore richten sich derzeit diese Prüfmöglichkeiten ein. Aber wie reproduzierbar sind die Untersuchungsergebnisse, wenn sie in verschiedenen Laboren stattfinden? Dazu muss die Forschung neue Standards hinsichtlich der Durchführung der Prüfungen und der Randbedingungen entwickeln. Weiteren Entwicklungsbedarf gibt es im Bereich der Prüftechnik, z. B. mit Blick auf geeignetere Prüfmethoden für produktionsbegleitende Qualifizierungstests, die ebenfalls zu einer sicheren Auslegung führen, aber schneller und weniger aufwändig durchzuführen sind.

Wie stark der Einfluss von Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften von Stählen ist, wird heute hauptsächlich im Rahmen von Werkstoffprüfungen erprobt. Bisher gibt es keine Ergebnisse aus Bauteilversuchen an Leitungsrohren. Solche Full-Scale-Tests sind zum heutigen Zeitpunkt schwierig umzusetzen. Gleichwohl sind Bauteilversuche (z. B. Berstversuche, zyklische Innendruckversuche, mehrachsiale Versuche usw.) wesentlich für die Auslegung der Lei-

tungsrohre und die Ableitung von Sicherheitsfaktoren. unter Wasserstoff. Für eine zuverlässige und wirtschaftliche Grenzzustandsbetrachtung sind Bauteilversuche erforderlich, die auf den Methoden für herkömmliche Medien, z. B. Erdgas, aufbauen.

Ein weiterer, bisher noch wenig untersuchter Effekt betrifft mögliche Langzeiteffekte von Wasserstoff auf Leitungsrohrwerkstoffe. Denkbar bei einer Langzeitbeaufschlagung mit Wasserstoff sind bspw. Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit an Rohrrinnenwänden, veränderte Wasserstoffaufnahme und möglicherweise erhöhte Versprödungseffekte. Ob derartige Veränderung im Laufe der Lebensdauer einer Wasserstoffleitung entstehen und ob diese möglicherweise sicherheitsrelevante Aspekte für den Betrieb der Leitung mit sich bringen, muss geklärt werden.

Zu guter Letzt muss neben Sicherheitsaspekten auch die Effizienz der Nutzung von Leitungsrohren für den Wasserstofftransport betrachtet: Der sichere Betrieb der Leitungen ist im Wesentlichen von der Auslegung, d.h. vom Betriebsdruck, der Stahlgüte und den Rohr-abmessungen abhängig. Wasserstoff hat eine geringere volumetrische Energiedichte als Erdgas. Die in Zukunft notwendigen Wasserstoff Volumina liegen also deutlich über dem heutigen Bedarf an Erdgas und erfordern somit eine erhebliche Skalierung der gesamten Prozesskette. Eine kontinuierliche Auslastung der Leitungen bei hohen Drücken, größeren Rohrdurchmessern und höheren Strömungsgeschwindigkeiten als bisher sind die Folge. Damit wird auch der Neubau von Leitungsrohren notwendig. Gleichzeitig muss der Ein-

satz von höherfesten Stahlgüten zwingend in Betracht gezogen werden, was in den bisherigen Studien zur Umwidmung des Erdgasnetzes nur teilweise der Fall ist.

Neue Richtlinien für Peripheriekomponenten dringend erforderlich Eine H₂-Qualifizierung der Peripheriekomponenten (Ventile, Kompressoren, etc.) kann nicht pauschal erfolgen, da die Betriebsbedingungen äußerst komplex sind. Das o.g. DVGW-Regelwerk ist für diese Komponenten nicht gültig. Grundlage für die Konstruktion und Auslegung von Bauteilen sind allgemein anerkannte Richtlinien, die den aktuellen Stand der Technik widerspiegeln und damit den Firmen konservative, aber zuverlässige Methoden bereitstellen. Die sehr häufig angewandten Richtlinien

- FKM-Richtlinien für allgemeine Komponenten wie Ventile, Druckminderer und Fittinge,
- AD2000 für Druckbehälter

beinhalten zurzeit nicht den Anwendungsfall "Wasserstoff". Daher muss derzeit jede Komponente einzeln vom TÜV für Wasserstoffanwendungen geprüft und bewertet werden – ein großes Hindernis für den schnellen Aufbau einer Wasserstoffinfrastruktur. Die Erweiterung von bestehenden Dimensionierungsrichtlinien mit Blick auf Wasserstoff ist unerlässlich, um schnell eine große Anzahl an Komponenten freigeben zu können.

2

Wasserstoffspeicherung: Effizient und kostengünstig

Wasserstoff kann für eine höhere Flexibilität bei der Energieversorgung sorgen und damit die Energiewende voranbringen. Grüner Wasserstoff wird dann erzeugt, wenn Strom aus erneuerbaren Quellen im Überfluss vorhanden ist; verbraucht wird das Gas jedoch zu einem späteren Zeitpunkt, z. B., um Verbrauchsspitzen im Winter abzufedern. Sichere und kostengünstige Speichertechnologien sind also essenziell für die flächendeckende Nutzung von Wasserstoff. Abhängig von den spezifischen Anforderungen, der zu speichernden Menge und der späteren Anwendung kann Wasserstoff auf unterschiedliche Weise gespeichert werden. Hier sind einige gängige Methoden zur Wasserstoffspeicherung:

- Komprimierung in Druckbehältern bei typischerweise zwischen 200 und 700 bar: Ermöglicht die Lagerung großer Mengen an Wasserstoff in relativ kleinen Behältern. Für einen flächendeckenden Einsatz ist diese Form der Speicherung nicht geeignet.
- Flüssige Speicherung bei sehr niedrigen Temperaturen (-253 °C) in isolierten Behältern, sogenannten Dewar-Gefäßen: Flüssiger Wasserstoff hat eine höhere volumetrische Energiedichte als komprimierter Wasserstoff, was eine effizientere Speicherung ermöglicht. Jedoch sind aufwändige Kühl- und Isolationsmaßnahmen nötig. Daher ist die Methode nicht zur Speicherung von Wasserstoff in großem Maßstab geeignet.
- Chemische Speicherung in Form von Wasserstoffspeichermitteln wie Ammoniak, Methanol oder anderen Wasserstoffspeichermitteln: Bei Bedarf kann der Wasserstoff aus diesen Speichermitteln wieder freigesetzt werden. Die chemische Speicherung ermöglicht eine hohe Energiedichte und eine flexible Nutzung von Wasserstoff, erfordert jedoch spezielle Systeme zur Speiche-

rung und Freisetzung. je nach späterer Anwendung muss eine mögliche Verunreinigung vermieden werden.

- Untertagespeicher: Speicherung von Erdgas oder Wasserstoff in natürlichen oder künstlichen Hohlräumen. Meist erfordert die Untertagespeicherung nach der Ausspeisung eine Trocknung des Gases.

Jede Methode zur Wasserstoffspeicherung hat ihre Vor- und Nachteile, abhängig von den spezifischen Anforderungen und Anwendungen. Die Wahl der geeigneten Speichermethode hängt von Faktoren wie Sicherheit, Kosten, Energiedichte und Verfügbarkeit ab. Das größte Potenzial für die saisonale und großvolumige Speicherung von Wasserstoff – etwa zum Ausgleich von jahreszeitlichen Verbrauchsspitzen von Wärmeenergie – bietet der geologische Untergrund. Eine Reihe von technologischen Fragen müssen geklärt werden, bevor Wasserstoff in großem Stil unterirdisch gespeichert werden kann. Diese Fragen sind auch Gegenstand des TransHyDE-Projekts. In der Kohlenwasserstoffindustrie wird der Untergrund bereits seit Jahrzehnten zur sicheren, saisonalen Speicherung von Erdgas genutzt, so auch in Deutschland, wo aktuell ca. 24 Mrd. Kubikmeter (des größtenteils importierten Erdgases) in Untertagespeichern gelagert werden [3]. Das entspricht in etwa einem Energiegehalt von 258 TWh und macht Deutschland in Europa zum Spitzenreiter bei der untertägigen Speicherkapazität. Wasserstoff kann grundsätzlich unterirdisch gespeichert werden, entweder in Salzkavernen oder im Porenraum von Sedimentgesteinen, z. B. in tiefen Salzaquiferen oder erschöpften Kohlenwasserstofflagerstätten (Abb. 4; [4], [5]). Doch die Potenziale sind noch weitgehend unerforscht. Bisher stand ausschließlich die unterirdische Speicherung von Wasserstoff in Salz-

kavernen im Fokus, wie sie derzeit schon in Großbritannien und Nordamerika betrieben wird. Geeignete Salzlagerstätten mit einem technisch nutzbaren Potenzial von bis zu 35,7 PWh gibt es auch in Deutschland, insbesondere in Norddeutschland (Abb. 4; [6,7]). Die Errichtung von Salzkavernen ist jedoch nur dort möglich, wo geeignete Salzvorkommen vorliegen und eine Einleitung der Sole ins Meer oder eine kommerzielle Nutzung der Sole nach einer Umweltverträglichkeitsprüfung möglich ist [3]. Dies stellt vor allem Anwender im süddeutschen Raum vor große Herausforderungen; aber auch hier bietet der geologische Untergrund Möglichkeiten zur Speicherung entweder in ausgeförderten Kohlenwasserstofflagerstätten und/oder Salzwasseraquiferen. Optimale Speicherbedingungen in Bezug auf den Energiegehalt und die Wasserstoffqualität wurden im Rahmen des TransHyDE-Projekts Sichere Infrastruktur untersucht und sind vor allem in Sandsteinlagerstätten in einer Tiefe von 1100 m, bei einer Temperatur von $< 40^\circ\text{C}$, einem $\text{pH} > 6$, einem Salzgehalt von $> 100 \text{ mg/L}$ zu finden [8]. Diese Anforderungen erlauben es einerseits, möglichst viel Wasserstoff im verfügbaren Lagerstättenvolumen zu speichern und andererseits biotische und abiotische Reaktionen zu verhindern bzw. auf ein Minimum zu reduzieren. So könnten in Deutschland schätzungsweise 3,2 - 27,3 PWh Wasserstoff in Salzwasseraquiferen gespeichert werden (Alms et al., 2023). Weitere Potenziale bieten erschöpfte Kohlenwasserstofflagerstätten, denn in Deutschland wurden bereits $1.058512 \times 10^{12} \text{ m}^3$ (STP) Erdgas gefördert, davon $114.719 \times 10^9 \text{ m}^3$ (STP) aus heute erschöpften Gasspeichern. Das so verfügbare Speichervolumen könnte auch für die Wasserstoffspeicherung genutzt werden, wenn es den technischen und ökonomischen Anforderungen entspricht. Porenspeichersysteme könnten demnach ein entscheidendes Element der zukünftigen deutschen Wasserstoffinfrastruktur werden, insbesondere in Regionen mit großem (industriellem) Wasserstoffbedarf oder für die Speicherung von Wasserstoffimporten [8]. Um jedoch das tatsächliche Speicherpotenzial, unter ökonomischen, ökologischen und sozialen Aspekten zu bestimmen sind weiterführende, standort-spezifische Analysen notwendig.

Unabhängig von der Speichertechnologie, ob in Salzkavernen oder in Porenspeichern, ist darüber hinaus zu prüfen, ob die hohen sicherheitstechnischen Anforderungen erfüllt werden können, um die bergbauliche Sicherheit unter allen Betriebsbedingungen zu gewährleisten.

Untertagespeicher sind nichts anderes als Druckbehälter. Dementsprechend muss sichergestellt werden, dass auch bei Drücken bis zu 250 bar kein Gas aus der geologischen Speicherformation in andere Speicherformationen umsteigt oder unkontrolliert an die Oberfläche gelangt. Um dies zu gewährleisten, ist ein Augenmerk auf die Speicherbohrung zu legen, die die Verbindung zwischen der Speicherformation und Übertage darstellt sowie auf die dichtende Gesteinschicht oberhalb der Speicherformation.

Nationale und internationale Regelwerke zum integren Betrieb untertägiger Erdgasspeicher schreiben ein Zwei-Barriersystem für die Bauwerke vor, um Redundanz zu gewährleisten, sollte eine Barriere undicht werden. Eine Barriere stellt dabei eine druckeinschließende Umhüllung dar, vergleichbar mit der Wandung eines übertägigen Druckbehälters. Anders als bei übertägigen Druckbe-

hältern besteht die Umhüllung aber nicht aus einem einzigen metallischen Werkstoff, sondern aus verschiedenen Barriereelementen unterschiedlicher Natur, unter anderem aus Stahlrohren, Polymerdichtelementen und Zementabdichtungen.

Durch jahrzehntelange Erfahrung mit dem Betrieb von Erdgasspeichern ist bekannt, wie die Barriereelemente beschaffen sein müssen, um dauerhaft hohen Drücken, hohen Temperaturen und den wechselnden Belastungen durch Ein- und Ausspeichern standzuhalten. Im Fall von untertägigen Wasserstoffspeichern, insbesondere Porenspeichern, ist diese Fragestellung nicht abschließend geklärt.

Die Rohre, als ein Barriereelement der Wasserstoffspeicherbohrung, sind einer aggressiven Umgebung ausgesetzt. Neben dem Wasserstoff, der zur Wasserstoffversprödung im Werkstoff beitragen kann, befinden sich in der Bohrung chloridhaltige Wässer und durch mikrobielle Aktivität kann sich Schwefelwasserstoff bilden. In Kombination mit wechselnden mechanischen Belastungen können die genannten Stoffe Korrosion verursachen, die letztlich zum Versagen der Bauteile führt. Zwar sind Stahlhersteller heute in der Lage, austenitische Stähle mit einem hohen Nickelanteil herzustellen, die einer solchen korrosiven Umgebung standhalten können, allerdings sind diese Werkstoffe so teuer, dass der wirtschaftliche Betrieb von untertägigen Wasserstoffspeichern beim Verbauen austenitischer Stähle fraglich ist. Inwieweit der Einsatz günstigerer Kohlenstoffstähle einen sicheren Langzeitbetrieb bei Wasserstoffspeicherbohrungen gewährleisten können, muss erst erforscht werden. Auch die Polymerdichtelemente sind dem aggressiven Umfeld der Speicherbohrung ausgesetzt und müssen ihre dichtende Funktion über lange Zeiträume erfüllen. Dementsprechend ergibt sich Forschungsbedarf hinsichtlich der Frage, welche Polymere für diese Anwendung am geeignetsten sind.

Die dichtende geologische Formation oberhalb des Speicherhorizonts und der Zement, der die Rohre der Speicherbohrung an das Gebirge anbindet, sind ebenfalls Bestandteil der Speicherbarriere und müssen eine dichtende Funktion erfüllen. Angesichts der geringen Größe des Wasserstoffmoleküls ist im Rahmen von Untersuchungen zu klären, inwieweit diese Barriereelemente ihre Dichtfunktion gegenüber den Wasserstoffmolekülen erfüllen können.

Die Ergebnisse der zuvor beschriebenen noch ausstehenden Untersuchungen sollten in die bestehenden technischen Regelwerke für Erdgasspeicher einfließen und als Grundlage für die technische Planung und Auslegung zukünftiger untertägiger Wasserstoffspeicher dienen. Auch für die behördliche Genehmigung untertägiger Wasserstoffspeicher bedarf es angepasster technischer Regelwerke als Genehmigungsgrundlage für die zuständigen Behörden. Im Rahmen der Integritätsbewertung untertägiger Wasserstoffspeicher sind quantitative Risikobetrachtungen wie die „Fault Tree Analysis (FTA)“ oder halbquantitative, wie die „Failure Mode Effects Analysis (FMEA)“ empfehlenswert. Die Verfahren werden in vielen Industriebereichen erfolgreich zur Sicherheitsbewertung komplexer Prozesse oder Bauteile eingesetzt werden und dienen dazu, die Eintrittswahrscheinlichkeit und das Schadensausmaß von Ereignissen zu bewerten. Im Falle untertägiger Wasserstoffspeicher geht es primär darum, Eintrittswahrscheinlichkeit und Schadensausmaß im Falle einer Undichtigkeit des Barriersystems abzuschätzen. Auch hierzu

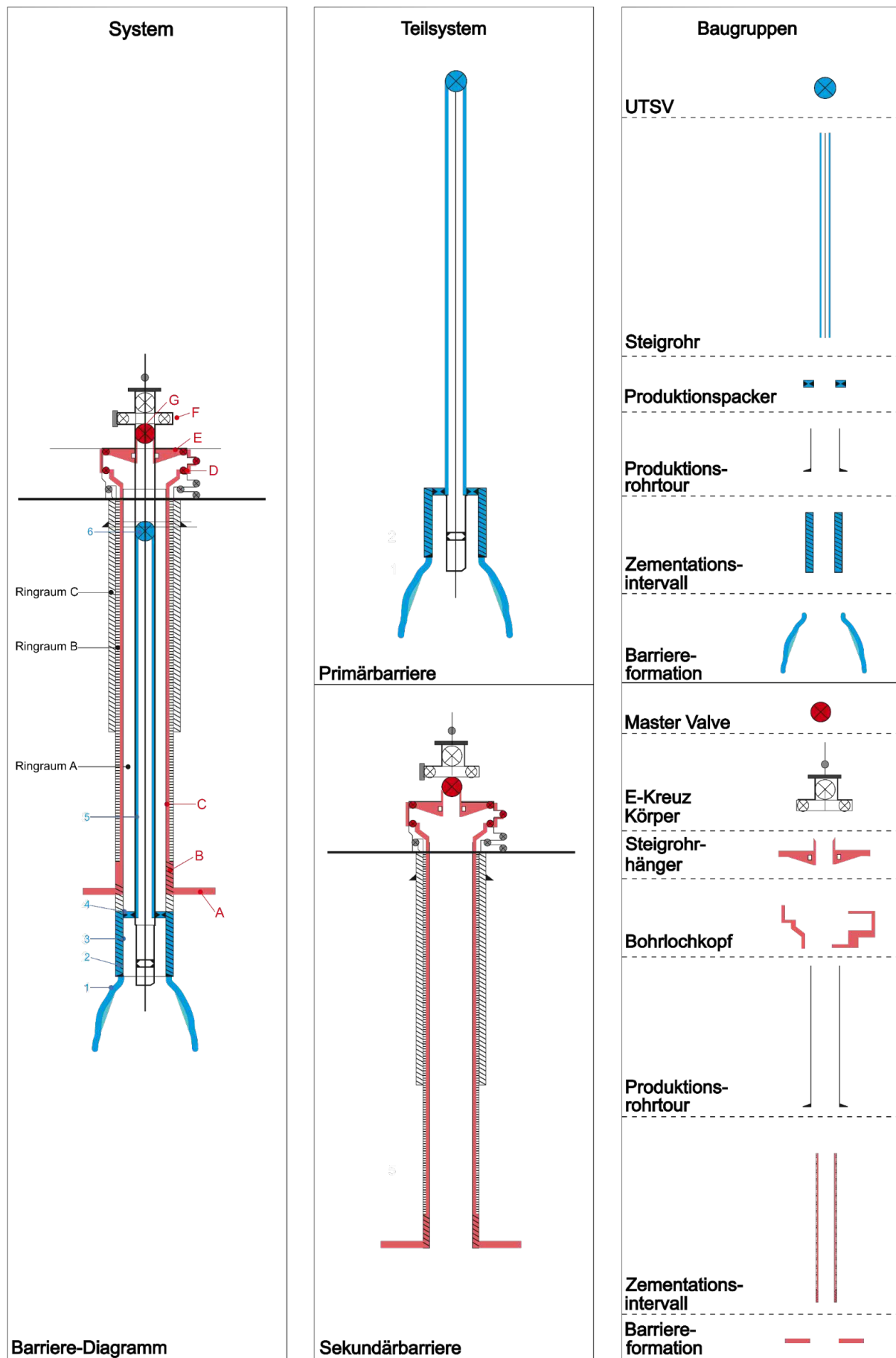


Abbildung 3. Darstellung eines Zwei-Barriersystems von untertägigen Speichern mit den einzelnen Barriereelementen [9].

bedarf es einer umfassenden Untersuchung der Wasserstofftauglichkeit der einzelnen in der Barriere verbauten Materialien; denn auf einer breiten Datengrundlage lässt sich mittels der genannten Risikobewertungsmodelle eine belastbare Integritätsbewertung

erstellen. Diese ist Voraussetzung für die Akzeptanz untertägiger Wasserstoffspeicherprojekte von Seiten der Aufsichtsbehörden und auch der Öffentlichkeit.

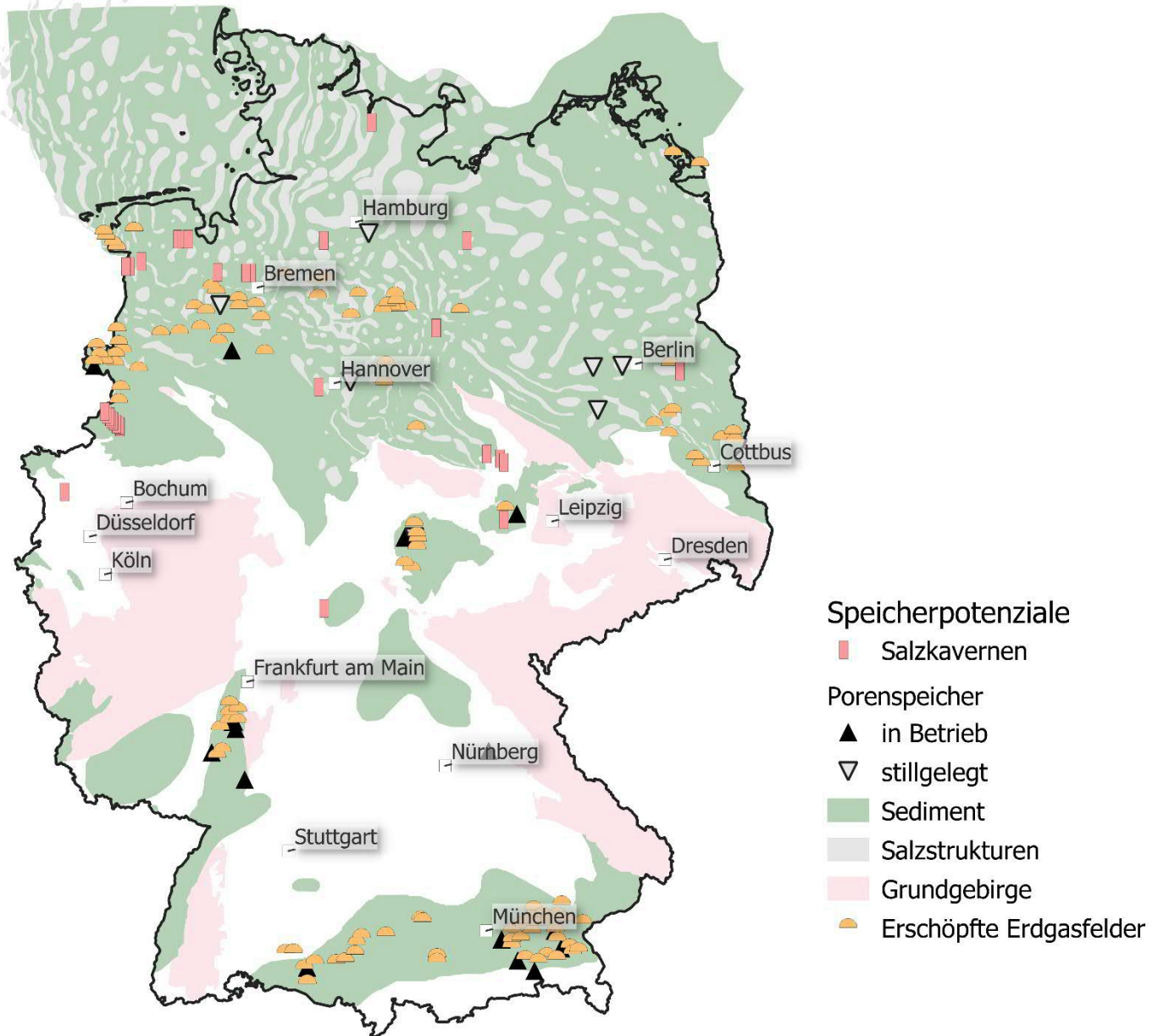


Abbildung 4. Untertägige Wasserstoffspeicherpotenziale in Deutschland: Neben Kavernenspeichern in Salzlagerstätten (graue Flächen) mit einem Speicherpotenzial von bis zu 35,7 PWh könnte Wasserstoff auch in Aquiferen (grüne Flächen) mit einem Speicherpotenzial von 3,2 bis 27,3 PWh gelagert werden. Weitere Speicheroptionen bieten erschöpfte Kohlenwasserstofflagerstätten (Halbkreise). Dort, wo Grundgebirge ist (rosa Fläche) oder Sedimentgesteine in einer nicht ausreichenden Mächtigkeit und Tiefe vorhanden sind (weiße Flächen), ist eine Wasserstoffspeicherung im geologischen Untergrund nicht möglich. Die Kohlenwasserstoffindustrie nutzt den Untergrund bereits zur Speicherung von Erdgas in Salzkavernen (Rechtecke) und Porenspeichern (Dreiecke).

3

Betriebssicherheit: Neue Technologien für die H₂-Leckagedetektion

Wasserstoff ist unter Normalbedingungen ein farbloses, geruchloses und ungiftiges Gas. Gasförmiger Wasserstoff hat nahe Raumtemperatur eine Dichte von 0,09 kg/cm³ und ist etwa 14-mal leichter als Luft. Wird Wasserstoff freigesetzt, steigt er sehr schnell auf und verteilt sich. Freigesetzter Wasserstoff muss schnell, ohne Kontakt zu Zündquellen, abgeführt werden, um Explosionen zu vermeiden. In Gebäuden oder überdeckten Bereichen kann er sich unter ungünstigen architektonischen und Lüftungsbedingungen z. B. unter einer Hallendecke oder in abgeschlossenen Lüftungskanälen ansammeln und dort sehr schnell die untere Explosionsgrenze von 4 Vol.% erreichen. Bei Gasansammlungen von Gemischen im Bereich zwischen der unteren und oberen Explosionsgrenze zu schwerwiegenden Vorfällen kommen. Bei massivem Gasaustritt an einer Leckage können gewaltige Stichflammen entstehen.

Die Detektion von Leckagen ist – neben primären Sicherheitsvorkehrungen wie Odorierung und baulichen Maßnahmen – von entscheidender Bedeutung, wenn es um die sichere Nutzung von Wasserstoff geht:

- **Sicherheit:** Leckagen können aufgrund der Hochentzündlichkeit von Wasserstoff Explosionen oder Brände verursachen. Durch eine frühzeitige Detektion von Leckagen können potenzielle Risiken minimiert und Sicherheitsmaßnahmen rechtzeitig ergriffen werden.
- **Vermeidung von Schäden an der Infrastruktur:** Wasserstofflecks können auch zu Schäden an der Infrastruktur führen, zum Beispiel zu Korrosion an Rohrleitungen oder anderen Komponenten. Durch eine frühzeitige Leckagedetektion können solche Schäden vermieden oder rechtzeitig behoben werden, um die

Integrität der Infrastruktur zu erhalten.

- **Umweltschutz und Effizienz:** Die Detektion von Leckagen verhindert den Austritt und damit unerwünschte und teure Gasverluste.

Angesichts der oben genannten Risiken erfordert der Umgang mit Wasserstoff besondere Sicherheitsvorkehrungen: Dichtigkeitsprüfungen sind unverzichtbar bei Installation, Umbau, Reparatur, Wartung und regelmäßiger Inspektion gastechnischer Anlagen. Alle Komponenten müssen standardmäßig vor dem Einbau geprüft und zugelassen werden. Für die Dichtigkeitsprüfung und Leckagedetektion von Erdgas sind ein umfangreiches Regelwerk der DVGW und entsprechende Prüfgeräte verfügbar. Die konsequente Anwendung und Umsetzung dieser Richtlinien hat dafür gesorgt, dass im deutschen Erdgasnetz bislang nur eine geringe Anzahl von Gasunfällen zu verzeichnen war [10]. Die Mehrheit der Unfälle ist auf mechanische Einwirkungen wie z. B. Baggerschäden zurückzuführen [11,12]. Die für das bestehende Erdgasnetz bewährten Sicherheitskonzepte müssen als Vorlage für die Sicherheit eines zukünftigen Wasserstoffnetzes in Deutschland dienen. Beispielsweise sind in der DVGW-Richtlinie G 465-4 („Gasspür- und Gaskonzentrationsmessgeräte für die Überprüfung von Gasanlagen“) Eigenschaften definiert, die auch für Wasserstoff gelten, aber dafür noch genauer spezifiziert werden sollten [13]. Die Sicherheit des Einsatzes von Wasserstoff, wie auch von Erdgas oder anderen Energieträgern, hängt entscheidend vom professionellen Umgang ab [14].

Wasserstoff bringt neue Herausforderungen für die Leckagedetektion mit sich.

In Gebäuden erfüllt die Odorierung des geruchslosen Erdgases die vielleicht wichtigste Sicherheitsfunktion. Bereits ein kleines Gasleck kann sofort durch den unangenehmen, aber signifikanten Geruch der Odorierung erkannt werden. Eine vergleichbare Odorierung mit organischen Schwefelverbindungen ist für Wasserstoff nur möglich, wenn dieser wie Erdgas verbrannt wird. Eine Verwendung eines gleichartig odorierten Gases in Brennstoffzellen wäre nicht möglich, da die schwefelhaltige Odorierung die Membranen der Brennstoffzelle sofort zerstören würde. Standardmäßig werden Neuinstallationen im Erdgasnetz – z. B. Leitungsabschnitte, Muffen oder Armaturen – mit hohem Gasdruck beaufschlagt, um sie auf einen möglichen Druckabfall zu testen. Kritische Anlagenteile können zusätzlich mit empfindlichen Lecksuchgeräten abgeschnüffelt werden. Die Technik ist von der Dichtigkeitsprüfung mit Helium bekannt und sehr empfindlich. Eine manuelle Prüfung ist bei komplexen Anlagen sehr personal- und zeitaufwändig und wird daher bei Bestandsanlagen nur in festen Intervallen durchgeführt. Mit bildgebender Technik zur Leckagedetektion und -lokalisierung können Anlagen deutlich effektiver inspiziert werden. Bei Methan übernehmen Gaskameras die Leckagedetektion; für die berührungslose Wasserstoff-Leckage-sensorik muss entsprechende Messtechnik erst entwickelt werden. Die kontinuierliche Überwachung von Gasinstallationen im Betrieb erfordert den Einsatz fest installierter H₂-Warnsensoren. Der Messbereich muss dabei zwischen mind. 0,4 % - 1 % H₂ in der Umgebungsluft liegen und ein Anstieg der H₂-Konzentration innerhalb weniger Sekunden sicher nachweisbar sein. Jegliche Sensorik muss sehr zuverlässig, robust, langzeitstabil, wartungsfrei, aber auch preisgünstig sein. Denn zur sicheren Detektion eines Lecks müssen in der Regel mehrere Sensoren als Netzwerk eingesetzt werden. Dabei müssen die Sensoren optimal platziert werden, damit sie auch bei veränderlichen Luftströmungen, z. B. Luftwechsel in einem Gebäude, ansprechen. Zur Vermeidung von Fehlalarmen dürfen die Sensoren kaum Querempfindlichkeiten gegenüber wechselnden Umweltbedingungen, Staub, Luftfeuchte und anderen Gasen wie beispielsweise Dämpfen von Reinigungsmitteln aufweisen. Grundlegende Spezifikationen von Wasserstoffsensoren sind in der Norm ISO 26142:2010 technologieunabhängig beschrieben. Die Sensoren müssen entsprechend der Norm ihre Funktion eigenständig überwachen und beispielsweise eine Verschmutzung oder Degradation von Schlüsselkomponenten erkennen können. Gefordert wird eine technologieunabhängige Redundanz von Sensorelementen in einem Wasserstoffdetektor. Das bedeutet, dass zwei Sensorelemente mit unterschiedlichen physikalischen Wirkprinzipien in einem System kombiniert verwendet werden müssen, um die Funktion auch bei Ausfall eines Sensors zu gewährleisten. Diese Anforderungen zur „funktionalen Sicherheit“ sind in den Normen DIN EN 61508, DIN EN 61511 und ISO 26262 geregelt.

Im Falle eines Lecks verflüchtigt sich Wasserstoff schneller als Methan oder Benzindämpfe. Dadurch verringert sich einerseits das Risiko für die Entstehung entzündlicher Mischungen. Andererseits sorgt der hohe Diffusionskoeffizient auch dafür, dass sich in einem abgeschlossenen Raum rascher zündfähige Konzentrationen ansammeln können. Zudem ist der Konzentrationsbereich für explosive Gemische bei Wasserstoff größer als bei Methan oder Benzindämpfen,

bzw. die Verbrennung benötigt im Vergleich weniger Sauerstoff. Die sehr niedrige Zündenergie von Wasserstoff ist eine signifikante Gefahrenquelle. Bereits ein kleiner Funke, z. B. durch eine elektrostatische Entladung, kann bereits eine Zündung auslösen.

Für das Erdgasnetz hat sich die berührungslose Erkennung und Lokalisierung von Leckagen aus der Entfernung bewährt. Mit modifizierten Wärmebildkameras [15] oder empfindlichen Laserdetektoren [16] können Undichtigkeiten aus bis zu 30 m Entfernung erkannt werden. Zur Überwachung von Gaspipelines kommen Helikoptersysteme zum Einsatz, die ein Aufspüren von Gaslecks aus einer Höhe von mehr als 100 m ermöglichen [17]. Solche Leakage-Screenings können auch automatisch oder von einem Fahrzeug aus erfolgen. Die Ferndetektion von Leckagen ermöglicht somit eine effiziente und gezielte Inspektion von gasführenden Leitungen und Anlagen. Für ein flächendeckendes, weit verzweigtes Wasserstoffnetz ist daher eine ebenso empfindliche und effiziente Ferndetektionstechnik nötig. Physikalische Grundlage der Methan-Ferndetektion ist die Infrarotabsorption von Methan. Da reiner Wasserstoff nicht infrarotaktiv ist, kann die CH₄-Messtechnik nicht einfach auf Wasserstoff übertragen werden. Die Entwicklung geeigneter Messprinzipien ist Gegenstand der Forschung. Neuartige Lösungen sind dringend gefordert.

3.1 Wasserstoffsensoren

Es gibt unterschiedliche Messprinzipien zur Detektion von Wasserstoff – mit jeweils spezifischen Vor- und Nachteilen für bestimmte Einsatzszenarien im Rahmen der Sicherheitsüberwachung einer zukünftigen Wasserstoff-Infrastruktur.

Zur Erkennung von Wasserstoff und Wasserstoffleckagen sind Sensoren am Markt verfügbar, die nach unterschiedlichen Sensorprinzipien arbeiten: Den größten Marktanteil haben Wärmeleitfähigkeitssensoren (WLD), katalytische Gassensoren (Pellistoren), Metalloxidgassensoren (MOX) und gassensitive Feldeffekttransistoren (GASFETs). Diese Sensortypen lassen sich prinzipiell miniaturisiert und kostengünstig herstellen. Eine weitere Möglichkeit ist die Messung der Schallgeschwindigkeit. Die Vor- und Nachteile dieser kommerziell erhältlichen Sensoren, sowie deren typische Einsatzgebiete sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Steigen die Anforderungen in Bezug auf die Empfindlichkeit und Selektivität müssen aufwändigere und teurere optische Messgeräte eingesetzt werden. Im Hinblick auf die Sicherheit der Infrastruktur ist auch eine Leckferndetektion zwingend erforderlich. Die stationäre Detektion mithilfe von festinstallierten Sensoren ermöglicht die kontinuierliche Überwachung kritischer oder fragiler H₂-Infrastrukturen. Mobile Messgeräte werden eingesetzt, um Leckagen punktgenau zu erkennen, entweder aufgrund eines Verdachts oder im Rahmen routinemäßiger Kontrollen. Die Sensoren müssen dabei in Bezug auf Nachweisgrenze, Genauigkeit, Ansprechzeit, Überempfindlichkeiten, Lebensdauer und Stromverbrauch an die Umgebungsbedingungen angepasst werden.

Im Rahmen des TransHyDE-Projekts Sichere Infrastruktur werden neue Sensorkonzepte erprobt und bestehende Sensortechnologien weiterentwickelt, die einen flächendeckenden Einsatz von Sensoren ermöglichen sollen.

Tabelle 1: Übersicht über die Vor- und Nachteile kommerziell verfügbarer H₂-Sensoren, sowie deren Einsatzgebiete.

	WLDs	Pellistoren	MOX
Vorteile	Genauigkeit: Wärmeleitfähigkeitssensoren messen die Wärmeleitfähigkeit von Materialien sehr präzise. Dies ist für in vielen industriellen Anwendungen entscheidend.	Einfacher und robuster Aufbau: Pellistoren zeichnen sich durch ihren einfachen Aufbau und die Robustheit des Platindrahts aus. Dies macht sie kostengünstig in der Herstellung und zuverlässig im Betrieb.	Empfindlichkeit: MOX-Sensoren reagieren mit nahezu allen reduzierenden und oxidierenden Gasen. Dies macht sie vielseitig einsetzbar.
	Breite Anwendbarkeit: WLDs können für die Detektion verschiedener Feststoffe, Flüssigkeiten oder Gase eingesetzt werden. Diese Vielseitigkeit macht sie zu einer gefragten Technologie in den unterschiedlichsten Branchen.	Breite Anwendbarkeit: Prinzipbedingt eignen sich Pellistoren zur Detektion aller brennbaren Gase. Daher sind sie vielseitig einsetzbar.	Herstellung: Der Aufbau von MOX-Sensoren ist vergleichsweise einfach. Die Sensoren können daher kosteneffizient hergestellt werden.
	Echtzeitmessungen: Aufgrund der schnellen Reaktionszeit ermöglichen Wärmeleitfähigkeitssensoren Echtzeitmessungen. Dies ist in vielen Anwendungen der Prozesskontrolle von Vorteil.	Langzeitstabilität: Pellistoren zeichnen sich durch eine gute Langzeitstabilität aus und können über längere Zeiträume hinweg eingesetzt werden.	Reversibilität: Die reversiblen chemisorptiven Prozesse ermöglichen es, den Sensor über längere Zeiträume hinweg zu nutzen.
	Niedriger Energieverbrauch: Wärmeleitfähigkeitssensoren verbrauchen vergleichsweise wenig Energie.		
Nachteile	Empfindlichkeit gegenüber Umgebungsbedingungen: Änderungen in der Umgebungstemperatur oder Luftfeuchtigkeit können die Messungen beeinflussen und erfordern gegebenenfalls eine Kalibrierung.	Heizleistung: Ein Nachteil von Pellistoren liegt in ihrer vergleichsweise hohen Heizleistung von etwa bei 1 Watt. Dies führt zu einem höheren Energieverbrauch im Vergleich zu anderen Gassensoren.	Selektivität: Ein Nachteil von MOX-Sensoren ist ihre geringe Selektivität, da sie nicht spezifisch auf bestimmte Gase reagieren, sondern ein Summensignal für verschiedene Gase liefern.
	Materialabhängigkeit: Die Genauigkeit der Messungen ist stark von den spezifischen Materialeigenschaften abhängig.	Nicht-selektives Messprinzip: Pellistoren liefern ein Gesamtsignal für brennbare Gase und Dämpfe, d. h. sie reagieren bauartbedingt nicht-selektiv auf bestimmte Gase.	Betriebstemperaturen: MOX-Sensoren erfordern Betriebstemperaturen über 150 °C. Dies führt zu einem erhöhten Energieverbrauch.
		Zündquelle: Aufgrund der Betriebstemperaturen von < 500 °C können Pellistoren eine potenzielle Zündquelle für brennbare Gemische darstellen.	Einsatzgebiete: Aufgrund ihrer Betriebstemperatur und der geringen Selektivität nicht für alle Einsatzgebiete geeignet.
Anwendungen	Prozessüberwachung: WLDs werden in industriellen Prozessen eingesetzt, um die Qualität und Konsistenz von Materialien zu überwachen.	Industrielle Sicherheit: Pellistoren werden in industriellen Umgebungen eingesetzt, um potenzielle Gaslecks zu detektieren und so die Sicherheit am Arbeitsplatz zu gewährleisten.	Luftqualitätsüberwachung: MOX-Sensoren detektieren verschiedene Schadstoffe in der Luft.
	Umweltüberwachung: Hier dienen WLDs zur Messung von Bodenfeuchtigkeit, Wassergehalt oder zur Überwachung von Gewässern.	Umweltüberwachung: Pellistoren messen unerwünschte Gasemissionen in der Umwelt und tragen so dazu bei, mögliche Umweltschäden zu vermeiden.	Industrielle Sicherheit: MOX-Sensoren werden in industriellen Umgebungen eingesetzt, um potenzielle Gaslecks oder gefährliche Gaskonzentrationen zu erkennen.
	Medizintechnik: In der Medizintechnik werden diese WLDs zur Überwachung von biologischen Geweben oder Flüssigkeiten eingesetzt.	Heizungs- und Lüftungssysteme: Pellistoren detektieren brennbare Gase in Heizungs- und Lüftungssystemen und lösen bei Bedarf Sicherheitsmechanismen aus.	Automobilindustrie: In Fahrzeugen werden MOX-Sensoren zur Abgasmessung eingesetzt, um einerseits Emissionen zu kontrollieren und andererseits die Fahrzeugleistung zu optimieren.
	Energieeffizienz: In der Gebäudeautomation werden WLDs zur Überwachung von Wärme- und Kälte austauschprozessen eingesetzt, um die Energieeffizienz zu verbessern.		Umweltüberwachung: MOX-Sensoren werden in Umweltüberwachungssystemen eingesetzt, um Gase in Boden, Wasser oder Luft zu überwachen und Umweltauswirkungen zu bewerten.

Tabelle 1: Übersicht über die Vor- und Nachteile kommerziell verfügbarer H₂-Sensoren, sowie deren Einsatzgebiete.

	GASFETs	Ultraschallsensoren
Vorteile	Empfindlichkeit: GASFETs zeichnen sich durch ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Gasen aus, was eine präzise Detektion ermöglicht.	Nicht-kontaktbasierte Messung: Ultraschallsensoren ermöglichen die berührungslose Messung von Entfernungen, was in verschiedenen Anwendungen vorteilhaft ist.
	Reaktionszeit: Im Vergleich zu einigen anderen Gassensoren weisen FETs eine schnelle Reaktionszeit auf. Das macht sie geeignet für Anwendungen in dynamischen Gasumgebungen.	Breites Anwendungsspektrum: Ultraschallsensoren werden in verschiedenen Bereichen eingesetzt, darunter Industrie, Medizin, Automobil, Robotik und Elektronik.
	Energieverbrauch: GASFETs können bei niedriger Betriebsspannung betrieben werden, haben also einen geringeren Energieverbrauch.	Reichweite: Ultraschallsensoren messen im Vergleich zu Infrarotsensoren in der Regel über größere Entfernungen.
	Kompakte Bauform: Der kompakte Aufbau ermöglicht die Integration von GASFETs in kleine und tragbare Geräte.	Störunanfälligkeit: Im Vergleich zu optischen Sensoren sind sie weniger anfällig für Störeinflüsse wie Staub oder Rauch.
Nachteile	Empfindlichkeit gegenüber Umgebungsbedingungen: Änderungen in Temperatur und Luftfeuchtigkeit können die Leistung von GASFETs beeinflussen.	Ungenauigkeiten bei extremen Bedingungen: Bei extremen Temperaturen oder extremer Luftfeuchtigkeit können Ultraschallsensoren ungenau werden.
	Begrenzte Gasspezifität: Je nach Beschichtung des Gate-Bereichs können GASFETs begrenzte Spezifität aufweisen und nur auf eine bestimmte Art von Gasen reagieren.	Schallausbreitungseigenschaften: Schallwellen können von bestimmten Materialien absorbiert, reflektiert oder gestreut werden, was die Genauigkeit beeinträchtigen kann.
	Kalibrierung: GASFETs müssen oft kalibriert werden, um genau und zuverlässig zu messen.	Energieverbrauch: Der Betrieb von US-sensoren erfordert Energie, was in batteriebetriebenen Anwendungen berücksichtigt werden muss.
Anwendungen	Umweltüberwachung: GASFETs überwachen die Luftqualität und potenzielle Schadstoffquellen.	Abstandsmessung: Ultraschallsensoren werden häufig zur präzisen Messung von Abständen in der Industrieautomation, der Robotik und in Fahrzeugen eingesetzt.
	Industrielle Prozesskontrolle: GASFETs werden zur Überwachung von Gasemissionen in Produktionsprozessen eingesetzt.	Hinderniserkennung: In der Robotik, beim autonomen Fahren und in Sicherheitssystemen erfassen Ultraschallsensoren Hindernisse und vermeiden so Kollisionen.
	Sicherheitstechnik: Als Teil von Sicherheitssystemen erkennen GASFETs frühzeitig potenziell gefährliche Gaslecks.	Füllstandsmessung: In Tanks und Behältern werden Ultraschallsensoren eingesetzt, um den Füllstand von Flüssigkeiten oder Feststoffen zu überwachen.
	Automobilindustrie: In Fahrzeugen werden GAS-FETs zur Überwachung von Abgasen verwendet, um die Einhaltung von Umweltauflagen sicherzustellen und die Fahrzeugleistung zu optimieren.	Ultraschallbildgebung in der Medizin: In der Medizintechnik werden US-sensoren für die Bildgebung in der Diagnostik eingesetzt.

3.2 Wärmeleitfähigkeitssensoren

Wärmeleitfähigkeitssensoren sind Messgeräte, die die Wärmeleitfähigkeit (WL) eines Materials oder Mediums erfassen. Die Wärmeleitfähigkeit ist ein spezifischer Parameter. Für Gase lässt sie sich als physikalische Größe aus der kinetischen Gastheorie ableiten und ist bei gegebener Temperatur druckunabhängig [18]. Die kinetische Gastheorie besagt auch, dass leichte Atome und Moleküle im Vergleich zu schwereren eine höhere Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Dies ist der Grund für die um einen Faktor 7 höhere Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff im Vergleich zu anderen Gasen. Nur Helium, mit einer 4-fach höheren Wärmeleitfähigkeit als andere Gase, besitzt eine ähnlich hohe Wärmeleitfähigkeit. Da Helium ausschließlich in der Industrie eingesetzt wird und in der Umgebung praktisch nicht vorkommt, stellt dies aber kaum eine Beschränkung für den Einsatz WL-basierter Wasserstoffsensoren dar. Durch dieses Alleinstellungsmerkmal von Wasserstoff im Vergleich zu anderen Gasen ist die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit eine ideale Grundlage für einen selektiven Wasserstoffsensor.

Aufbau von Wärmeleitfähigkeitssensoren: Das Sensorelement wird über eine integrierte Heizstruktur auf eine definierte Temperatur eingestellt und dem zu messenden Gas- bzw. Gasgemisch ausgesetzt. Im Grundzustand findet ein kontinuierlicher Wärmestrom vom Sensor zur Umgebung statt, der von der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Mediums abhängt. Ändert sich die Gaszusammensetzung, wird der Wärmestrom größer oder kleiner, was als Temperaturänderung im Sensorelement bestimmt werden kann. Standardmäßig werden WLD auf eine konstante Temperatur geregelt, sodass Änderungen der Wärmeleitfähigkeit direkt als Änderung der Heizleistung messbar sind. Bereits geringe H₂-Konzentrationen können somit zuverlässig bestimmt werden. Durch einen zweikanaligen Aufbau und den Einsatz einer zusätzlichen Referenzgaszelle kann die Empfindlichkeit und Genauigkeit weiter gesteigert werden.

Wärmeleitfähigkeitssensoren spielen eine entscheidende Rolle in der Prozessüberwachung und Qualitätssicherung in verschiedenen Branchen. Ihre Fähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit unterschiedlichster Materialien zu messen, macht sie zu einem wertvollen Werkzeug in Forschung, Industrie und Umweltschutz.

3.3 Pellistoren

Pellistoren sind Gassensoren, die auf dem Prinzip der Temperaturänderung basieren und hauptsächlich zur Detektion von brennbaren Gasen verwendet werden. Erste Pellistoren kamen bereits in den frühen 1960er Jahren auf den Markt. Der Name Pellistor setzt sich aus den englischen Begriffen „pellet“ und „resistor“ zusammen.

Aufbau von Pellistoren: Kernstück eines Pellistors ist ein gewickelter Platindraht. Dieser Draht wird in eine keramische Hülle eingebettet, um ihn vor Oxidation und mechanischer Beanspruchung zu schützen. Die äußere Seite der Hülle ist mit einer dünnen, katalytisch aktiven Schicht überzogen. Diese Schicht ermöglicht die Reaktion mit brennbaren Gasen und Sauerstoff bereits bei Temperaturen von etwa 500 °C. Die Reaktion führt zu einer Änderung der Sensortemperatur, die wiederum detektiert werden kann. Klassische Ansätze bestehen aus zwei separaten, in Keramik eingesinterten Heizwendeln. Der „aktive“ Pellistor wird mit einem Katalysator beschichtet. Der unbe-

schichtete „inerte“ Pellistor dient als Referenzsensor. Betreibt man beide Pellistoren in einer Messbrücke, werden Störgrößen wie die Strömung, Temperaturschwankungen in der Umgebung und die Wärmeleitfähigkeit der Luft kompensiert.

Pellistoren sind – ungeachtet der genannten Nachteile – aufgrund ihrer geringen Kosten, ihrer Robustheit und der breiten Anwendbarkeit nach wie vor in verschiedenen Industriezweigen weit verbreitet. Forschung und Entwicklung im Bereich der Sensortechnologie könnten jedoch dazu führen, dass alternative Lösungen wie z. B. MEMS-basierte Sensoraufbauten und alternative katalytische Sensorschichten in Zukunft verstärkt anstelle von Pellistoren eingesetzt werden.

3.4 Metalloxidgassensoren

Metalloxidgassensoren (MOX) sind Gassensoren, die auf der reversiblen Änderung der elektronischen Leitfähigkeit einer Halbleiterschicht basieren. Die MOX-Technologie spielt eine wichtige Rolle in der Gasdetektion und wird auf breiter Basis eingesetzt.

Aufbau von Metalloxidgassensoren: MOX-Sensoren bestehen aus einer mit Metalloxid beschichteten Halbleiterschicht, die aufgeheizt wird. Die Änderung der Leitfähigkeit wird durch Adsorptionsprozesse zwischen der aufgeheizten Sensoroberfläche und der umgebenden Gasatmosphäre hervorgerufen. Die Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasmatrix ist essenziell für den Betrieb dieser Sensoren. Ab Betriebstemperaturen von 150 °C chemisorbiert Sauerstoff reversibel an der Oberfläche, was zu einem Ladungstransfer mit dem Metalloxid führt.

Insgesamt bieten MOX-Sensoren aufgrund ihrer Vielseitigkeit und einfachen Herstellung eine effektive Lösung für die Detektion verschiedener Gase in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten. Fortschritte in der Sensortechnologie könnten jedoch dazu führen, dass spezifischere Sensoren in Zukunft verstärkt erforscht und eingesetzt werden.

3.5 Gassensitive Feldeffekttransistoren

Gassensitive Feldeffekttransistoren (GASFETs) sind spezialisierte Halbleiterbauelemente. Die mögliche Nutzung von FETs als Gassensoren geht auf die Entdeckung einer Reaktion von Gasen mit der Gateoberfläche von FETs zurück. Diese kann durch geeignete Wahl des Gatematerials für die spezifische Detektion von Gasen genutzt werden. Für die Detektion von Wasserstoff können z. B. Gate-Elektroden aus einem katalytischen Metall wie Palladium (Pd) verwendet werden, welches für seine Reaktivität mit Wasserstoff bekannt ist. Wasserstoff aus der Umgebung dissoziiert am Gatematerial zu atomarem Wasserstoff und diffundiert durch das Gate in den Sensor. Dies führt zur Ausbildung einer Dipolschicht, was wiederum eine Änderung der Austrittsarbeit bewirkt. Als Messsignal kann die Verschiebung der Übertragungskennlinie des FETs gemessen werden. Durch die Reaktivität von Palladium und Wasserstoff können bereits geringe H₂-Konzentrationen zuverlässig nachgewiesen werden. Pd-FETs werden daher häufig in Geräten zur Wasserstofflecksuche eingesetzt [19].

Aufbau von gassensitiven Feldeffekttransistoren: Ein gassensitiver Feldeffekttransistor besteht aus einem Halbleitermaterial, das zwischen einem Source-, Gate- und Drain-Kontakt liegt. Der Gate-

Bereich ist mit einem Material beschichtet, das empfindlich auf bestimmte Gase reagiert. Die Wechselwirkung zwischen den gasförmigen Molekülen und dem beschichteten Gate führt zu Änderungen in der elektrischen Leitfähigkeit des Halbleiters, die wiederum als elektrisches Signal gemessen wird.

GASFETs bieten eine vielseitige Lösung für die Detektion verschiedener Gase in einer Vielzahl von Anwendungen. Fortschritte in der Sensortechnologie könnten dazu beitragen, die Leistung und Einsatzmöglichkeiten von GASFETs weiter zu verbessern. Sie sind sehr kostengünstig miniaturisiert herstellbar, langzeitstabil und verbrauchen sehr wenig Energie. Aufgrund des Messprinzips sind Pd-GASFETs nur zur Messung kleiner Konzentrationen geeignet.

3.6 Ultraschallsensoren

Ultraschallsensoren sind Geräte, die Schallwellen mit einer Frequenz oberhalb des für den Menschen hörbaren Bereichs (normalerweise über 20 kHz) verwenden, um Entfernungen zu messen oder Objekte zu erfassen. Die Schallgeschwindigkeit von Wasserstoff unterscheidet sich, im Gegensatz zu den meisten anderen Atmosphärgasen, mit 1280 m/s erheblich von der Schallgeschwindigkeit in Luft (343 m/s, 20 °C). Daher eignen sich Ultraschallsensoren zur Detektion von Wasserstoff. Bereits ein geringer Anteil Wasserstoff erhöht die Schallgeschwindigkeit merklich. Dies kann als quantitativer Messeffekt für die Bestimmung der Konzentration von Wasserstoff ausgenutzt werden. Die Schallgeschwindigkeit kann entweder über ein Laufzeitverfahren oder über ein resonanzbasiertes Verfahren erfasst werden. Die Resonanzfrequenz eines akustischen Resonators ist zur Schallgeschwindigkeit proportional. Entsprechende probennehmende Messgeräte für Wasserstoff sind am Markt verfügbar. Darüber hinaus entsteht allgemein beim Ausströmen von Gas bei

hohem Differenzdruck häufig ein charakteristischer Pfeifton im Ultraschallbereich, der zur Leckortung mit einem Mikrophon genutzt werden kann [28]. Allerdings ist dieses Verfahren nur für größere Leckraten geeignet und versagt bei kleinen oder diffusiven Lecks. Beim Laufzeitverfahren befindet sich das zu vermessende Gas zwischen einem akustischen Sender und einem Empfänger. Je nach Wasserstoffkonzentration verzögert die Gasstrecke den Empfang des gesendeten Signals, was Rückschlüsse auf die Schallgeschwindigkeit erlaubt. Die Bestimmung der Verzögerung kann über die Gruppenlaufzeit eines gesendeten Schallpulses oder auch über die Phasenmessung eines Dauersignals erfolgen. Das resonanzbasierte Verfahren bestimmt die Schallgeschwindigkeit indirekt über die Verstimmung der Eigenmoden eines akustischen Resonators. Dabei befinden sich Schallsender und Schallempfänger in einem akustisch schwingfähigen Gasvolumen wie beispielweise einem geschlossenen Rohr. Über die akustische Anregung und die Messung der Schalldrucküberhöhung im Resonator lässt sich die Frequenz der Eigenmoden bestimmen. Diese Frequenzen hängen wiederum von der Schallgeschwindigkeit ab und erlauben so die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration. Resonanzbasierte Ultraschallsensoren mit ausreichender Genauigkeit und Zuverlässigkeit sind auf dem Markt bisher nicht erhältlich. Abbildung 5 zeigt einen am Fraunhofer IPM entwickelten Ultraschallsensor. Dieser nutzt zur Erzeugung des Ultraschalls Licht, welches von der Resonatorwand absorbiert und über den photoakustischen Effekt in Schallwellen umgewandelt wird. Die Schallerzeugung ist bei diesem Verfahren komplett frei von Transducer-Resonanzen und erlaubt somit eine sehr genaue Bestimmung der Resonanzfrequenz im Resonator. Daneben wird auch das Gasvolumen wirksam von den elektronischen Komponenten getrennt, was Vorteile im Explosionsschutz bietet.

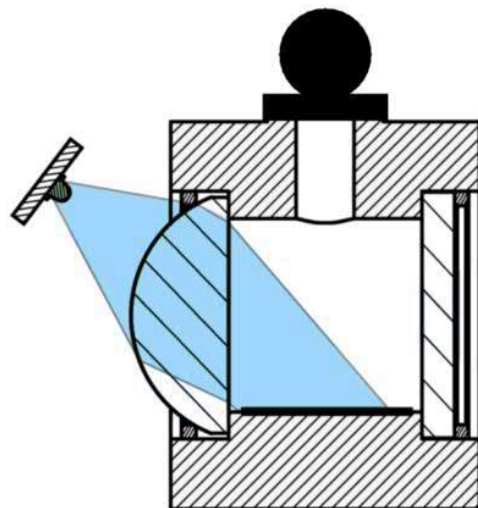
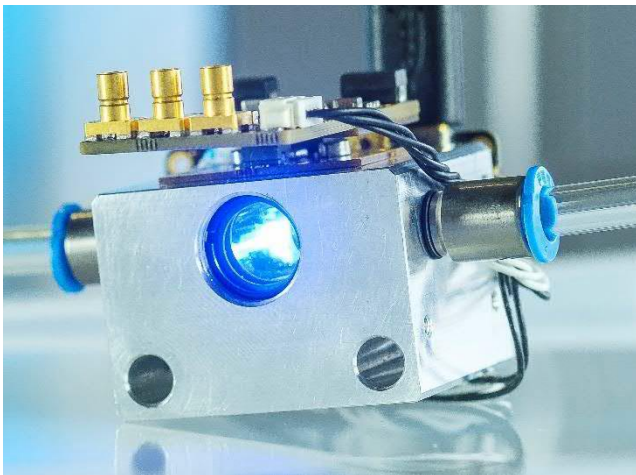


Abbildung 5. links: H₂-Ultraschallsensor von Fraunhofer IPM. Die Wasserstoffkonzentration wird über die Verschiebung der Resonanzfrequenz bestimmt. Das System besteht aus einer zylindrischen Zelle (Durchmesser 10 mm; Länge 20 mm). Der Schall wird von außen optisch über eine LED mit $\lambda=450$ nm angeregt. Die Schallaufnahme erfolgt mit einem MEMS-Mikrofon. Rechts: Schematische Darstellung der Zellanordnung [20].

3.7 Raman-spektroskopische Detektion von Wasserstoff

Die Raman-Spektroskopie ist eine der wenigen Methoden, um Wasserstoff direkt und querempfindlichkeitsfrei nachzuweisen. Der dabei genutzte Raman-Effekt stützt sich – wie auch die etabliertere Infrarot-Absorptions-Spektroskopie – auf die Abfrage der gasspezifischen Schwingungs- und Rotations-Energiestufen eines Moleküls. Im Gegensatz zur Infrarot-Spektroskopie, die bei der Molekül-Wechselwirkung auf ein Dipolmoment des Moleküls angewiesen ist und deshalb homonukleare Gase wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff prinzipiell nicht detektieren kann, koppelt die Raman-Spektroskopie an die Polarisierbarkeit des Moleküls – und ist damit in der Lage, H₂ direkt zu messen. Zur Aufnahme eines Raman-Spektrums wird ein Anregungslaser auf die zu untersuchende Probe fokussiert und das generierte Streulicht analysiert. Neben dem elastischen Streulicht mit der Wellenlänge des Anregungslasers findet sich Wellenlängenverschobenes Licht, das durch Energie-Austausch mit den Schwingungen und Rotationen der Gasmoleküle entsteht und einen Fingerabdruck dieser Moleküle darstellt. Abbildung 6 zeigt exemplarisch ein Wasserstoff-Raman-Spektrum mit charakteristischen, äquidistanten Licht-Emissionen, die auf Rotationsübergänge des Wasserstoffs zurückzuführen sind. Dieses Muster erlaubt die Detektion und Quantifizierung von Wasserstoff auch in komplexen Gasgemischen.

3.8 Berührungslose optische Detektion von Wasserstoff

In vielen Anwendungsfällen ist eine berührungslose Gasdetektion vorteilhaft. „Berührungslos“ heißt, dass zur Detektion keine Gasprobe benötigt wird, die in einer Messzelle analysiert oder chemisch umgesetzt wird. Je nach Empfindlichkeit können berührungslose Messverfahren können auch zur Ferndetektion einer Gaswolke eingesetzt werden. Es können auch sehr große Entfernungen, wie beispielsweise aus einem Flugzeug oder Hubschrauber überwacht wer-

den. Nachteil der berührungslosen Detektion ist, dass die Verteilung in einer Gaswolke in drei Dimensionen unbeständig und eine genaue Konzentrationsbestimmung nicht möglich ist.

Insbesondere zur effizienten Inspektion großer Erdgas-Anlagen und -Leitungsnetze haben sich berührungslose Verfahren zur Detektion und Lokalisierung von Leckagen etabliert. Ein großer Vorteil ist, dass zusätzlich mit einem bildgebenden Messgerät viele mögliche Leckstellen gleichzeitig überprüft werden können. Im Unterschied zu einem gasberührenden Sensor, der in der Nähe eines potenziellen Lecks installiert ist, kann eine Gaswolke mit einem berührungslosen System auch dann beobachtet werden, wenn das ausströmende Leckage-Gas aufgrund von Luftströmungen oder komplexen Einbausituationen nicht an den Gassensor gelangt.

Reiner Wasserstoff lässt sich mit einem Raman-LIDAR-Verfahren aus Entfernungen bis zu 50 m detektieren (LIDAR; „Light Detection and Ranging“). Allerdings muss die Laserleistung aus Gründen der Augensicherheit und des Explosionsschutzes niedrig sein. Auch bei kompakten Geräten reicht die Empfindlichkeit für die Detektion von H₂-Konzentrationen in Luft unterhalb der unteren Explosionsgrenze von 4 % aus [21,22]. Auf Basis der stimulierten Ramanstreuung erscheint auch die Ferndetektion geringerer Wasserstoffkonzentrationen realisierbar [23]. Da die geringen Signalintensitäten lange Integrationszeiten erfordern, sind schnelle Bildwechsel wie bei Infrarotkameras mit der Raman-spektroskopie gegenwärtig nicht möglich.

Eine mögliche Alternative zur spezifischen H₂-Detektion ist die Detektion von Veränderungen in der Sauerstoff-Zusammensetzung der Umgebungsluft. Der Grundgedanke dabei ist, dass bei einem Leck das austretende Gas an der Leckstelle die Luft verdrängt. Dadurch nimmt an der Leckstelle die Konzentration von Sauerstoff ab. In der freien Atmosphäre ist die Sauerstoffkonzentration konstant und beträgt 21,0 %.

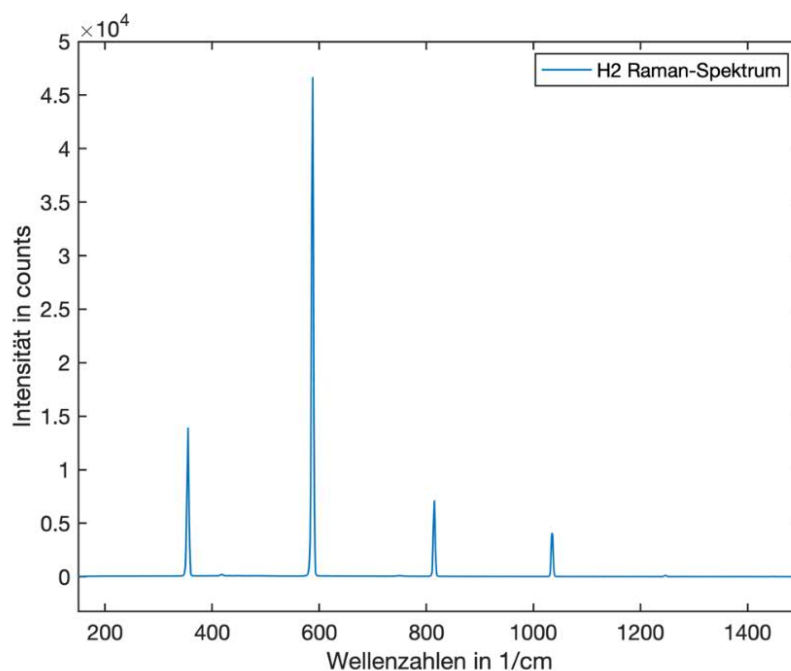


Abbildung 6. Raman-Spektrum von Wasserstoff: Die hier dargestellten reinen Rotationsbanden von Wasserstoff sind charakteristisch für dieses Gas und ermöglichen eine eindeutige Identifizierung und Quantifizierung der Wasserstoffkonzentration selbst in komplexen Gasgemischen.

Wird beispielsweise durch ein Wasserstoffleck Sauerstoff in einem Bereich mit 2 cm Abstand von der Leckstelle komplett verdrängt, ändert sich bei einer Messung aus 2 m Entfernung die mittlere Sauerstoffkonzentration relativ um ein Prozent, d. h. es würde nur eine Konzentration von 20,8 % gemessen. Mit am Markt verfügbaren laseroptischen Sauerstoffmessgeräten wird diese Genauigkeit erreicht. Im Rahmen eines Projekts wurde am Fraunhofer IPM dieses patentierte Prinzip [24] erfolgreich mit Stickstoff als Leckgas demonstriert. Das Verfahren ist gasartunabhängig, außer natürlich für das Hintergrundgas Sauerstoff, und daher grundsätzlich auch für die

Detektion von Wasserstofflecks anwendbar. Aus einer Entfernung von 55 cm konnten mit dem Verfahren N₂-Leckraten von 100 ml/min detektiert werden [40]. Die verwendete Punktdetektion ließe sich auf eine bildgebende Detektion erweitern. Wie in [35] gezeigt, ist die Erkennungswahrscheinlichkeit von Leckagen bei bildgebenden Verfahren höher, weil der Einfluss strömungsbedingter Fluktuationen weniger ins Gewicht fällt. Im Unterschied zur Detektion von CH₄ wird für Sauerstoff keine Infrarotkamera benötigt. Die Sauerstoffkonzentration wird bei einer Wellenlänge von 761 nm, bei der Fraunhoferlinie A, gemessen.

4

Betriebssicherheit: Neue Technologien für die Qualitätsüberwachung bei der Produktion und Verteilung von Wasserstoff

Bis etwa 2050 wird der Großteil an H_2 noch auf Basis fossiler Brennstoffe hergestellt werden, da grüner Wasserstoff auf absehbare Zeit nicht in ausreichender Menge verfügbar sein dürfte. Wasserstoff wird je nach Herkunft mit verschiedenen Farben gekennzeichnet: Grüner Wasserstoff wird ausschließlich aus regenerativen Energieträgern erzeugt. Türkiser Wasserstoff wird durch Methanpyrolyse hergestellt, bei dem Methan in einem thermochemischen Verfahren in festen Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt wird. Grauer Wasserstoff wird aus fossilen Energieträgern gewonnen. Wird das dabei entstehende CO_2 mithilfe der CCS-Technik (Carbon Capture Storage) gespeichert, z. B. in Salzwasseraquiferen oder erschöpften Kohlenwasserstofflagerstätten (Abb. 4), oder in der Industrie weiterverarbeitet, so spricht man von blauem Wasserstoff. Darüber hinaus fällt Wasserstoff in der chemischen Industrie auch als Nebenprodukt an, z. B. bei der Chlor-Herstellung. Neuartige Messtechnik ist notwendig, um die Qualität von Wasserstoff bei der Herstellung, nach der Speicherung und nach bzw. während der Verteilung unabhängig von seiner Herkunft überprüfen zu können.

Je nach Herstellungsverfahren oder Entstehungsprozess können Verunreinigungen die Qualität des Gases beeinflussen. Auch während der Reinigung (z. B. mittels Druckwechseladsorption bzw. Pressure Swing Adsorption – PSA) oder Lagerung (z. B. in Salzwassersquiferen oder erschöpften Kohlenwasserstofflagerstätten) können Verunreinigungen auftreten. Wie sich solche Verunreinigungen auswirken, hängt von der späteren Verwendung des Wasserstoffs ab. So kann vor allem bei der Dampf-reformierung Kohlenmonoxid auftreten. Dies ist insbesondere bei Verwendung des Wasserstoffs als Kraftstoff für PEM-Brennstoffzellen von Bedeutung, da deren Effizienz und

Haltbarkeit stark von Verunreinigungen mit CO beeinflusst wird. Entscheidend für den Einsatz in Brennstoffzellen ist die minimale Reinheit des Wasserstoffs, also die Summe aller verunreinigenden Moleküle. Bei 99,97 % H_2 entspricht das 300 $\mu\text{mol/mol}$ maximale Unreinheiten. Es reicht nicht aus, wenn alle Einzelwerte verschiedener Verunreinigungen unter ihrem jeweiligen Grenzwert liegen.

Die meisten Verunreinigungen (siehe z. B. ISO 14687, ISO 21087 und ISO 19880) können mittels Gaschromatographie quantifiziert werden. Diese ist allerdings nicht zur kontinuierlichen Inline-Analyse geeignet, sondern liefert nur in bestimmten zeitlichen Abständen Messwerte. Zudem ist die Instrumentierung aufwendig und teuer. Zu den Forschungszielen des TransHyDE Teilprojekts Sichere Infrastruktur gehören daher kostengünstigere Technologien, mit denen Wasserstoffreinheit kontinuierlich bestimmen werden kann – ganz gleich ob bei der H_2 -Aufreinigung, in Herstellungsprozessen oder an bestimmten Punkten des zukünftigen H_2 -Netzes.

Verunreinigung von Wasserstoff spielen ebenfalls eine Rolle bei der Quantifizierung des Gases. Bei der Kalibrierung von wasserstofffähigen Gasmengenzählern auf dem H_2 -Loop der Firma RMA in Rheinau wird die Reinheit des Wasserstoffs beispielsweise über Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen mit dem eigens entwickelten UMG- H_2 -SoS-System und einen Wärmeleitfähigkeitssensor bestimmt. Dieses Messprinzip liefert hohe Genauigkeiten, arbeitet nach der Erstkalibrierung stabil und benötigt keine geregelten Nachkalibrierungen, wie dies beispielsweise bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung der Fall ist. Bei jeder Schallgeschwindigkeitsmessung wird mithilfe digitaler Signalübertragung die Qualität des Wasserstoffs dokumentiert.

4.1 Einsatz von Wasserstoff als Kraftstoff für Brennstoffzellen

Kohlenmonoxid verursacht Katalysatorvergiftungen, die die Leistung von Brennstoffzellen beeinträchtigen. CO bindet sich stark an den Pt-Katalysator und verringert so die effektive Oberfläche, die für die H_2 -Adsorption und -Oxidation zur Verfügung steht. Die Vergiftungswirkung korreliert mit der CO-Konzentration, der Expositionszeit, der Betriebstemperatur der Zelle und der Art des Anodenkatalysators. Obwohl die Auswirkungen von CO auf die Brennstoffzelle u. a. durch die Materialauswahl der Membran-Elektroden-Einheit, das Systemdesign und den Betrieb abgemildert werden können, verkürzt eine CO-Vergiftung die Lebensdauer von Brennstoffzellen erheblich. Aus Kostengründen sind Katalysatorbeladungen in Brennstoffzellen möglichst niedrig ausgelegt und die Wasserstoffschutzzeiten möglichst lang. Dies begünstigt den Vergiftungseffekt, weshalb der CO-Gehalt im Wasserstoffkraftstoff möglichst niedrig sein sollte.

Wasser ist ein Problem für Wasserstoffabgabesysteme: Im Fahrzeugtanksystem oder in den Komponenten der Brennstoffzelle kann es zur Eisbildung kommen. Zudem kann Wasser Korrosion an metallischen Bauteilen verursachen. Schon geringe Mengen können zu schweren Beeinträchtigungen der Bauelemente führen. Wasser bietet zudem einen Transportmechanismus für wasserlösliche Verunreinigungen, insbesondere als Lösungsmittel für Kationen wie Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cs^+ und NH_4^+ , wenn es als Aerosol vorliegt. Die Kationen absorbieren und blockieren die funktionellen Gruppen des Ionomers und verringern so die Protonenleitfähigkeit der Membran.

Die Verunreinigung mit Ammoniak führt zu einer irreversiblen Verschlechterung der Brennstoffzellenleistung, indem sie die Protonenleitfähigkeit des Ionomers verringert. NH_3 wandert in die Membran und reagiert mit Protonen zu NH_4^+ , das dann an den funktionellen Gruppen des Ionomers absorbiert und diese blockiert. Der Grad der Verschlechterung hängt sowohl von der NH_3 -Konzentration als auch von der Expositionszeit ab. Der Leistungsabfall wird auch auf die Adsorption von Ammoniak an der Katalysatoroberfläche zurückgeführt, wodurch die aktiven Stellen blockiert werden.

4.2 Abtrennung durch Adsorption

Die Technologie der Druckwechseladsorption (PSA) basiert auf einer physikalischen Bindung von Gasmolekülen an das Adsorptionsmittel [25]. Dabei sind die Kräfte zwischen den Gasmolekülen und dem Adsorptionsmittel abhängig von der spezifischen Gaskomponente und der Art des Adsorptionsmaterials. Die Trennwirkung basiert auf diesen Unterschieden der Bindungskräfte des Gases an das jeweilige Adsorptionsmittel. Stark flüchtige Komponenten mit geringer Polarität, wie z. B. Wasserstoff, sind praktisch nicht adsorbierbar. Moleküle wie N_2 , CO, CO_2 , Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf adsorbieren hingegen. Folglich können diese Verunreinigungen aus einem wasserstoffhaltigen Gasstrom adsorbiert und hochreiner Wasserstoff zurückgewonnen werden.

Bei der Gewinnung von H_2 durch Dampfreformierung und Reinigung mittels Druckwechseladsorption kann CO als Indikator für die Gesamtverunreinigung dienen. Kohlenmonoxid besitzt die höchste Wahrscheinlichkeit im gereinigten H_2 zu verbleiben (niedrige Adsorptionsneigung von CO). Liegt der CO-Gehalt unter dem angegebenen Grenzwert, ist dies also ein guter Indikator dafür, dass auch alle anderen Verunreinigungen unterhalb der geltenden Grenzwerte liegen.

Die Inline-Überwachung von CO in Echtzeit ist daher eine wichtige Strategie, um die Wasserstoffreinheit zu gewährleisten. Für das CO-Monitoring können z. B. handelsübliche Infrarot-CO-Analysatoren oder Gaschromatographen verwendet werden. Tabelle 1 gibt einen Überblick über Standardmethoden zur Bestimmung von Verunreinigungen in Wasserstoff. Allerdings sind die meisten der genannten Technologien relativ teuer – sowohl in der Anschaffung als auch im Unterhalt. Im Rahmen von TransHyDE wurden kostengünstigere Technologien auf Basis der photoakustischen Spektroskopie entwickelt, die es ermöglichen, insgesamt drei Leitverunreinigungen kontinuierlich online in einer H_2 -Matrix zu detektieren.

Tabelle 2: Technologien zur Detektion von Verunreinigungen in Wasserstoff

Verunreinigung	mögliche Quelle	Grenzwert in H ₂ als Kraftstoff (μmol/mol) [26]	mögliche Analyseverfahren	Bemerkung
Wasser (H ₂ O)	• Wasserelektrolyse • Transport • Lagerung • Synthesegas	5	• Taupunktspiegel • QMB • CRDS • Kapazitiv • GC • FTIR • PAS	Relevant für PEM und UHS
Kohlenstoffe (THC, ausgenommen CH ₄)	• Herstellungsmethoden auf Basis fossiler Brennstoffe: • Dampfpreformierung • Katalytische Reformierung • Partielle Oxidation • Autotherme Reformierung • Kohlevergasung	2	• FTR	Relevant für PEM
Sauerstoff (O ₂)	• Lufteinlass (Leck)	5	• EC • GC • CRDS	
Helium (He)	• Alle H₂-Herstellungsmethoden, die Erdgas als Ausgangsbasis haben	300	• GC	
Argon (Ar)	• Alle Herstellungsmethoden	300	• GC	
Stickstoff (N ₂)	• Lufteinlass (Leck) • Spülgas	300	• GC	
Kohlenmonoxid (CO)	• Dampfpreformierung	0,2	• GC • FTIR • CRDS • PAS	Relevant für PE, M und UHS
Kohlendioxid (CO ₂)	• Synthesegas	2	• GC • FTIR • CRDS	Relevant für PEM erst bei hohen Konzentrationen, Relevant für UHS
Gesamt-Schwefel (H ₂ S, sowie COS, CS ₂ , Mercaptane)	• Dampfpreformierung • Autotherme Reformierung • Kohlevergasung • Odoriermittel	0,004	• GC	Relevant für PEM und UHS
Formaldehyd (CH ₂ O)	• Synthesegas	0,2	• GC • CRDS • HPLC • FTIR	Relevant für PEM
Formiersäure (HCOOH)	• Synthesegas	0,2	• FTIR • IC	Relevant für PEM
Ammoniak (NH ₃)	• Biogasreformierung • Kohlevergasung • NH₃-hydrid Methode	0,1	• GC • FTIR • IC • CRDS • PAS	Relevant für PEM
Halogene	• Chloralkali Prozess • Wasserelektrolyse	0,05	• IC • GC	

GC=Gaschromatographie (alle Varianten), EC=Elektrochemische Sensoren, FTIR=Fourier Transform Infrared Spectroscopy, IC=Ionenchromatographie, CRDS=Cavity Ring Down Spectroscopy (alle Varianten), PAS=Photoakustische Spektroskopie, PEM=Polymerelektrolyt Brennstoffzellen, UHS=Untertagespeicher.

5

Made By TransHyDE-Projekt Sichere Infrastruktur

5.1 Preisgünstiges Raman-Spektrometer für die selektive Wasserstoffdetektion

Abbildung 7 zeigt den schematischen Aufbau eines modernen Raman-Spektrometers. Die Faserkopplung des Lichts zur Laseranregung und zur Detektion des Streulichts wird durch eine Strahlentrennung in der Messsonde ermöglicht. Die Messsonde fokussiert das Anregungslicht in das Probenmedium, sammelt das Streulicht in Rückstreuungseometrie und leitet es in den Spektrographen zur Analyse. Da

der Raman-Effekt generell sehr unwahrscheinlich ist, muss ein Raman-Spektrometer sehr effektiv und mit hohem Aufwand Licht auffangen und analysieren; daher sind Raman-Spektrometer vergleichsweise teuer. Ziel der Forschenden im Rahmen von TransHyDE ist es, preiswerte, aber dennoch selektive Raman-basierte Sensoren für die Wasserstoffdetektion zu entwickeln, um Wasserstoff quersensitivitätsfrei zu quantifizieren.

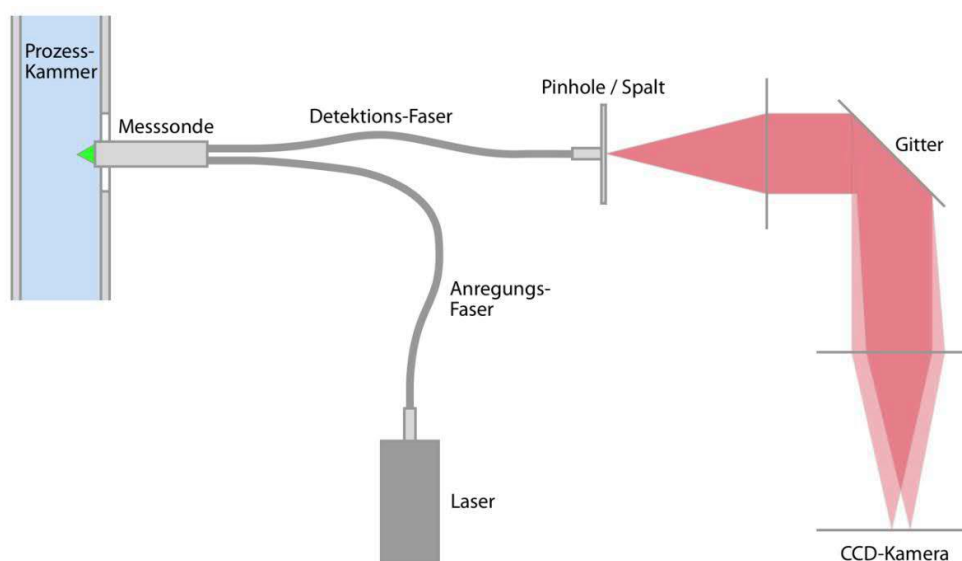


Abbildung 7. Aufbau eines modernen Prozess-Raman-Spektrometers. Das Anregungslicht wird über eine Faser und mit Hilfe der Messsonde in das Probenmedium fokussiert. Das Raman-Streulicht wird in Rückstreuungseometrie gesammelt und über eine zweite Faser in den Spektrographen geleitet. Dieser analysiert das Streulicht spektral und gibt ein Raman-Spektrum aus.

5.2 Photoakustischer Wasserstoffreinheitssensors

Mit der photoakustischen Spektroskopie (PAS) lassen sich Gase sehr genau und selektiv nachweisen. Das grundlegende Messprinzip wurde 1880 von Alexander Graham Bell beschrieben. Wenn die zu untersuchende Gasprobe von einer gepulsten Lichtquelle in einer Messzelle beleuchtet wird, absorbieren die Gasmoleküle das Licht und erwärmen sich dadurch. Bei konstanter Volumengröße der Messzelle wird eine Schallwelle mit einer Frequenz erzeugt, die der Modulationsfrequenz der Lichtquelle entspricht. Diese akustischen Wellen bzw. optoakustischen Signale werden an akustische Wandler (z. B. handelsübliche MEMS-Mikrofone) übertragen. Die Signalampli-

tude korreliert mit der Absorptionsstärke und gibt Aufschluss über die Gaskonzentration in der Messzelle. Ein photoakustischer Sensor für Reinheitsmessungen von Wasserstoff wurde als Prototyp aufgebaut.

Basierend auf diesem Messprinzip hat der TransHyDE-Projektpartner Endress + Hauser den Prototypen eines Wasserstoffreinheitssensors entwickelt. Dieser kann jeweils zwei Fremdgase in Wasserstoff detektieren, neben H_2O auch CO oder NH_3 . Der Prototyp ist druckfest gekapselt, sodass er im Falle einer Leckage keine Zündquelle entsteht. Der PAS-Sensor ist in der Lage, autark "Online"-Messungen durchzuführen.

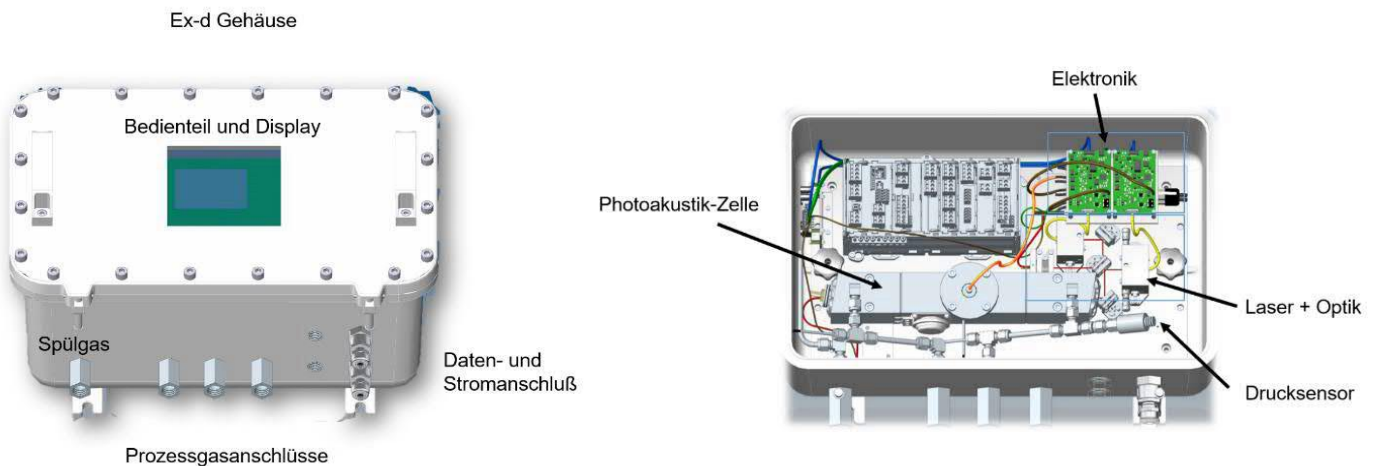


Abbildung 8. Prototyp des photoakustischen Sensors zur Messung von Verunreinigungen in Wasserstoff.

Tabelle 3: Zielspezifikation des Prototyps des photoakustischen H_2 -Reinheitssensors

Zielgase	CO , NH_3 und H_2O
Trärgas	Wasserstoff H_2
Messprinzip	Photoakustische Spektroskopie (PAS)
Messbereiche	CO : 0-100 ppmv H_2O : 0,05-5000 ppmv
Reproduzierbarkeit	CO : ± 5 ppbv oder ± 1 % des Messwerts H_2O : ± 15 ppbv oder ± 1 % des Messwerts
Nachweisgrenze (3σ)	CO : 20 ppbv H_2O : 100 ppbv

Vorteile des photoakustischen H_2 -Reinheitssensors auf einen Blick:

- Präzise, wiederholbare und schnelle Messungen,
- Geringer Wartungsaufwand,
- Zuverlässig, auch in rauen Umgebungen,
- Echtzeitmessungen mit Kleinstmengen,
- Keine Querempfindlichkeit,
- Gleichzeitige Messung von zwei Fremdgasen mit einem Messgerät.

5.3 RMA-H₂-Loop: weltweit größter Wasserstoffprüfstand für Gasmengenzähler seiner Art

Gasmengen müssen präzise und zuverlässig bestimmt werden. Gasmengenzähler müssen daher justiert und kalibriert werden. Dies gilt auch für Gasmengenzähler einer zukünftigen Wasserstoffwirtschaft. Der im Rahmen von TransHyDE Sichere Infrastruktur entwickelte Wasserstoffprüfstand der Firma RMA Rheinau ist als Kreislaufsystem (Loop) konzipiert, in dem der Wasserstoff kontrolliert im Kreis geführt wird. Zudem wird die Reinheit des Wasserstoffs beim Durchfluss durch den Prüfstand mittels Ultraschallsensorik permanent bestimmt. Die Funktion des H₂-Loops beruht auf einem Vergleich der Messwerte der Prüflinge bei unterschiedlichen Durchflüssen und Drücken mit den Messwerten der Referenzzähler. Vorhandene Abweichungen werden über dieses Verfahren ermittelt. Sehr stabile Prozessbedingungen sowie die Korrektur bekannter Einflussfaktoren sind Voraussetzung für eine hochpräzise Kalibrierung.

Das Funktionsprinzip

Nach der Generierung und Stabilisierung des Wasserstoffdurchflusses im Hochleistungsgebläse, welches sich aus Sicherheitsgründen in einer Überdruckkabine befindet, wird der Wasserstoff zuerst durch

die Referenzzähler (mit den Arbeitsnormalen) und anschließend durch die Prüflinge geleitet, bevor er zurück ins Gebläse geführt wird. Die Arbeitsnormale befinden sich in vier parallelen Messstrecken und sind jeweils als Reihenschaltung aus einem mechanischen Hauptzähler und einem Wirkdruckmessgerät als Kontrollgerät ausgeführt. Der Wasserstoff-Prüfstand wird – ähnlich wie der Erdgas-Prüfstand der Firma RMA Rheinau – über einen Gasvorratsspeicher versorgt. Dieser besteht im Fall des H₂-Loops aus Bündeln von Wasserstoffdruckbehältern. Bei Druckerhöhung bzw. Befüllung des H₂-Loops wird der Wasserstoff aus dem Vorratsspeicher in den Prüfstand geleitet. Umgekehrt wird der Wasserstoff bei Druckabsenkung mittels eines Verdichters zurück in die zylindrischen Wasserstoffdruckbehälter gepresst.

Technische Daten

Die beiden Prüflingsmessstrecken sind jeweils 11 Meter lang. Auf dem H₂-Loop können Gasmengenzähler mit Nennweiten von DN 50 bis DN 300 kalibriert werden. Wasserstoff-Durchflussmengen von 5 bis 6.500 Kubikmetern pro Stunde sind möglich, sowie Drücke von 8 bis 51 bar absolut. Die Messunsicherheit bewegt sich im Rahmen von 0,2 bis 0,3 Prozent.

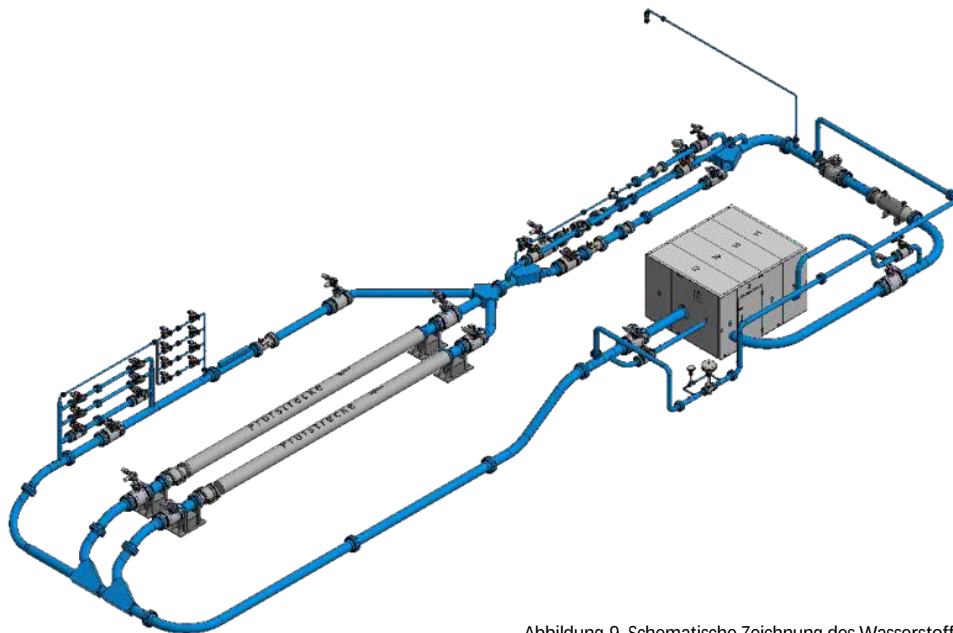


Abbildung 9. Schematische Zeichnung des Wasserstoffprüfstands der Firma RMA Rheinau, Bild © RMA Rheinau.



Abbildung 10. Der H₂-Loop der Firma RMA in Rheinau. Bild © WD GmbH – Werbung & Design

5.4 H2Direkt: 100 Prozent Wasserstoff in einem bestehenden Gasverteilnetz

Im Teilprojekt H2Direkt von TransHyDE Sichere Infrastruktur zeigen die Energie Südbayern GmbH (ESB), die Energienetze Bayern GmbH & Co. KG und die Thüga AG, dass bestehende Gasnetze mit 100 Prozent Wasserstoff betrieben werden können.

Dafür wurde ein Teil eines bestehenden Erdgasverteilnetzes der Energienetze Bayern im Markt Hohenwart (Landkreis Pfaffenhofen a. d. Ilm) auf 100 Prozent Wasserstoff umgestellt. Seit September 2023 werden hierüber zehn private Haushalte sowie ein Gewerbekunde für zunächst 18 Monate mit grüner Wärme versorgt.

Der benötigte grüne Wasserstoff wird in Trailern per LKW nach Hohenwart angeliefert. Über die bestehenden Leitungen des Netzabschnitts wird der Wasserstoff zu den teilnehmenden Kunden transportiert und gelangt zu den neuen 100 %-H₂-tauglichen Endgeräten des Kooperationspartners Vaillant.

Projektziele

- Zukünftige Nutzung der Gasverteilnetze als Teil einer leistungsfähigen H₂-Infrastruktur,
- Demonstration einer Wärmeversorgung mit erneuerbarer Energie aus 100 % H₂,
- Nachweis der Sicherheit und Zuverlässigkeit des technischen Konzepts,
- Erarbeitung eines Leitfadens als Basis zur Skalierung.

Alle technischen und organisatorischen Prozesse werden in einem Leitfaden gebündelt, der den Umstellungspfad eines Verteilnetzes auf Wasserstoff festhält.

Netz und Einspeiseanlage

In einem ersten Schritt wurde ein Netzabschnitt der Energienetze Bayern ausgewählt, welcher aufgrund der Netztopologie und Altersstruktur geeignete Bedingungen für die Umsetzung des Feldtests bietet. Der Netzabschnitt wurde dann – nach umfangreichen Vorarbeiten – vom bestehenden Erdgasnetz abgetrennt und wird seit Sep-

tember 2023 als Inselnetz mit 100 Prozent Wasserstoff versorgt.

Erfreulich: Die DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des KIT (DVGW-EBI) hat grünes Licht für alle dort im Verteilnetzbereich verbauten Komponenten gegeben. Sie sind für den Betrieb mit 100 Prozent Wasserstoff geeignet.

Die H₂-Bereitstellungs- und Einspeiseanlage wurde auf einem Grundstück in der Nähe des umgestellten Verteilnetzes errichtet und beinhaltet die Trailerstandorte, eine stufenweise Druckregelung sowie eine Odorieranlage. Mit der Druckregelung wird der Druck des gelieferten Wasserstoffs reduziert, anschließend wird er mit ca. 250 Millibar in den entsprechenden Netzabschnitt eingespeist. Wie bei der konventionellen Gasversorgung wird dem ansonsten geruchlosen Wasserstoff das identische Odoriermittel beigesetzt, sodass das Gas bei einem eventuellen Gasaustritt über den Geruch wahrnehmbar ist.

Komponenten im Heizungsraum

100 %-H₂-tauglich bestätigt sind beim Projekt H2Direkt auch alle bestehenden Komponenten in der gasführenden Hausinstallation der Kunden, wie zum Beispiel die Leitungen inkl. Verbindungen oder der Gasströmungswächter. Sogar die vorhandenen Gaszähler sind in puncto Material und Messrichtigkeit für Wasserstoff geeignet. Wegen des größeren Volumenstroms von Wasserstoff wurden sie trotzdem durch handelsübliche, aber eine Stufe größer dimensionierte Zähler ersetzt.

Die 100 %-H₂-fähigen Brennwertthermen wurden vom Kooperationspartner Vaillant geliefert.

Bei H2Direkt werden von der Vaillant Group entwickelte, 100 %-H₂-fähige Brennwertthermen eingesetzt. Die Funktions- und Bedienarchitektur der Wasserstoffthermen basiert auf bestehenden Erdgasgeräten, auch die Abmessungen sind identisch. So werden größere Umstellungen bei Installation und Wartung vermieden. Die 100 %-H₂-Therme ist wandhängend, stößt dank Wasserstoffbetrieb keine CO₂-Emissionen aus und erreicht einen ähnlichen hohen Wirkungsgrad wie heutige Erdgas-Geräte.

Die H₂-Brennertechnologie wurde in diesem Prozess neu erforscht



Abbildung 11. links: H₂-Einspeiseanlage von innen inkl. Druckregelung; rechts: Außenansicht der H₂-Einspeiseanlage

und entwickelt. Die Eigenschaften von Wasserstoff unterscheiden sich elementar von denen von Erdgas (z. B. höhere Flammgeschwindigkeit), was die Neigung zum Flammenrückschlag deutlich erhöht. Mit dem entwickelten Brenner wurde ein effizientes, sicheres und robustes Verbrennungssystem aufgebaut. Dieses System ist bzgl. Wirkungsgrad und Verbrennungs-Geräuschlevel vergleichbar mit dem heutigen Erdgasstandard.

Die Flammenüberwachung basiert auf den Prinzipien der UV-Sensorik aus der Öl- oder Gasverbrennung. Dadurch ist der 100 %-Wasserstoffheizbetrieb genauso sicher wie der von Erdgasheizgeräten.

Sicherheit

Sicherheit steht in der Gasversorgung an erster Stelle – so auch bei H2Direkt. Im Grundsatz wird ein Wasserstoffnetz genauso betrieben wie ein Erdgasnetz. Auch bei der Versorgung mit Wasserstoff kommen die allgemein anerkannten und bewährten Maßnahmen wie Odorierung und Rohrnetzbegehung zum Einsatz. Zur Ermittlung etwaiger zusätzlicher wasserstoffspezifischer Herausforderungen wurde auf Grundlage einer umfassenden Analyse bestehender Normen und technischer Regelwerke zusammen mit dem DVGW-EBI und dem Ingenieurbüro keep it green, eine umfangreiche Risikoanalyse durchgeführt. Die dort abgeleiteten Sicherheitsmaßnahmen wie z. B. die Beschaffung von funkenarmem Werkzeug oder die Erstellung eines

Brandschutzkonzepts für die H₂-Einspeiseanlage wurden in einem Sicherheitskonzept zusammengefasst. Dieses wiederum stellte eine Grundlage für die H₂-Readiness des technischen Betriebs dar – denn nicht nur alle Komponenten und Bauteile müssen H₂-ready sein, sondern auch die operativ tätigen Mitarbeiter. So wurden Gefährdungsbeurteilungen und Betriebsanweisungen auf Wasserstoff angepasst und sowohl die Mitarbeiter der ENB geschult und unterwiesen als auch alle weiteren Beteiligten wie z. B. Installateure, Schornsteinfeger und die ansässige Feuerwehr eingewiesen.

Nicht zuletzt wurden in H2Direkt frühzeitig Sachverständige des DVGW einbezogen, die vor Inbetriebnahme die Gewährleistung der technischen Sicherheit und die Beachtung der allgemein anerkannten Regeln der Technik prüften und bescheinigten.

Fazit

Das Projekt H2Direkt ist schon jetzt ein voller Erfolg, denn es demonstriert eindrucksvoll die Zukunftsfähigkeit des bestehenden Gasverteilnetzes. Mit Blick auf die Versorgung von Millionen Privat-, Gewerbe- und Industriekunden, die derzeit am Gasverteilnetz angeschlossen sind, wird ein richtungsweisender Schritt hin zur erfolgreichen Netztransformation geschaffen. Ein Erfolgsfaktor und Alleinstellungsmerkmal für regionale EVU: Die enge Zusammenarbeit mit regionalen Partnern und kommunalen Stakeholdern.

6

Schlussbemerkungen

Wasserstoff wird ein fester Bestandteil der Energiewende sein. Das Einhalten der hohen Sicherheitsstandards ist dabei stets die Maxime aller Forschungsaktivitäten – insbesondere bei Entwicklung und Verwendung von Materialien und Komponenten. Die derzeit vorhandenen Normen und Regulatorien gilt es jetzt dahingehend weiter zu schärfen und praxisnah auszugestalten. So gehören zu einer zukunftsfähigen Wasserstoffinfrastruktur z.B. sichere Lagerstätten, geeignete Materialien und Komponenten für den Transport und die Verteilung, anwendungsfreundliche Leckagedetektionssysteme, Regelungen zur Umstellung vorhandener Infrastrukturen auf Wasserstoff und spezifische Wasserstoffschulung des operativen Personals.

Eine umfassende und gut durchdachte Sicherheitsinfrastruktur minimiert potenzielle Risiken der Wasserstoffnutzung und fördert die Ak-

zeptanz und Nutzung von Wasserstoff als Energieträger der Zukunft. Es sind bereits geeignete Sensoren und Technologien vorhanden. Diese müssen für die hohen Anforderungen optimiert und in geeignete Messgeräte transferiert und somit dem Markt verfügbar gemacht werden. Die optische Ferndetektion von H₂-Leckagen ist weiterhin Gegenstand der Forschung. Größte Gefahrenpotentiale für Leckagen entstehen bei Verschleißteilen (Ventilen, Dichtungen, etc.). Hier wird eine regelmäßige Überwachung als sinnvoll angesehen.

Ein realistisches Szenario ist die schrittweise Erhöhung des H₂-Anteils im Erdgas. Dies erfordert die Bewertung und Einschätzung der H₂-Tauglichkeit bereits verbauter, z.B. viele Jahrzehnte alter Erdgasinfrastrukturen. Bei Verbrennung von variablen H₂/CH₄-Mischungen müssen zur Verbrauchsabrechnung exakte Brennwertmessgeräte nachgerüstet werden.

Literatur

- [1] DVGW, Gashochdruckleitungen aus Stahlrohren für einen Auslegungsdruck von mehr als 16 bar, Planung und Errichtung (G463), <https://www.dvgw.de/themen/sicherheit/technische-sicherheit-gas/leitungstechnik/>.
- [2] "DVGW e.V.: G 202006 H2-Tauglichkeit von Stählen," <https://www.dvgw.de/themen/forschung-und-innovation/forschungsprojekte/dvgw-forschungsprojekt-h2-tauglichkeit-von-staehlen>.
- [3] Anne Westhues, Speicherung von Wasserstoff im Untergrund – Geologisches Potential in Deutschland (2023).
- [4] D. Zivar, S. Kumar, and J. Foroozesh, "Underground hydrogen storage: A comprehensive review," International Journal of Hydrogen Energy 46, 23436–23462 (2021).
- [5] U. Herrmann, N. Pieton, B. Pfluger, K. Alms, T. M. Kneiske, C. Voglstätter, B. Klaaßen, R. Burlacu, A. Martin, and B. O. Gerloff, "Wasserstoffinfrastrukturen – Netze und Speicher," in Wasserstofftechnologien, R. Neugebauer, ed. (Springer Vieweg, 2022), pp. 175–206.
- [6] D. G. Caglayan, N. Weber, H. U. Heinrichs, J. Linßen, M. Robinius, P. A. Kukla, and D. Stolten, "Technical potential of salt caverns for hydrogen storage in Europe," International Journal of Hydrogen Energy 45, 6793–6805 (2020).
- [7] K. Alms, M. Berndsen, A. Groeneweg, M. Graf, M. Nehler, and B. Ahrens, "Underground Hydrogen Storage in the Bunter Sandstone Formation in the North German Basin: Capacity Assessment and Geochemical Modeling," Energy Tech (2023).
- [8] K. Alms, B. Ahrens, M. Graf, and M. Nehler, "Linking geological and infrastructural requirements for large-scale underground hydrogen storage in Germany," Front. Energy Res. 11 (2023).
- [9] M. Altmann, "BVEG Leitfaden Bohrungsintegrität," Bundesverband Erdgas, Erdöl und Geoenergie e.V. (BVEG) (2021).
- [10] VNG, Gasinfrastruktur, <https://vng.de/de/erdgas-kann-mehr-wir-auch/gasinfrastruktur>.
- [11] "DVGW e.V.: Technische Sicherheit Gas," <https://www.dvgw.de/themen/sicherheit/technische-sicherheit-gas>.
- [12] "energie-wasser-praxis-dvgw-bestands-ereignisdatenerfassung-gas,"
- [13] wvgw Shop, "G 465-4 Merkblatt 05/2019," <https://shop.wvgw.de/G-465-4-Merkblatt-05-2019/310546>.
- [14] M. Dadashzadeh, S. Kashkarov, D. Makarov, and V. Molkov, "Risk assessment methodology for onboard hydrogen storage," International Journal of Hydrogen Energy 43, 6462–6475 (2018).
- [15] "GF 320 - Kohlenwasserstoffe GF 320 - Kohlenwasserstoffe aus sicherer Distanz orten," <https://www.flir-infrarot.de/gasdetektion/flir-gf320/>.
- [16] "Laser MethanMini," <https://dev.crowcon.halmacloud.com/products/portables/lmm-gen-2/#description>.
- [17] OGE, "The faster way to find pipeline leaks. And it works like a CHARM®," <https://oge.net/en/natural-gas-biogas/services/technical-services/integrity-and-safety/charm>.
- [18] "Wiley-VCH - Physikalische Chemie," <https://www.wiley-vch.de/de/fachgebiete/naturwissenschaften/physikalische-chemie-978-3-527-34550-2>.

Literatur

- [19] Inficon, "Sensistor® Sentrac®,"
<https://www.inficon.com/de/produkte/lecksuchgeraete/sensistor-sentrac>.
- [20] "VERFAHREN ZUM BESTIMMEN EINER EIGENSCHAFT EINES PROBENFLUIDS ODER EINER RESONANZFREQUENZ EINER RESONATORZELLE - European Patent Office - EP 4006506 A1,"
- [21] H. Ninomiya, "Raman lidar system for hydrogen gas detection," Opt. Eng 46, 94301 (2007).
- [22] B. Djeddar, Ionizing Radiation Effects and Applications (IntechOpen, 2018).
- [23] N. J. Vasa, A. Hatada, S. Nakazono, Y. Oki, and M. Maeda, "Feasibility of nonlinear Ra-man lidar based on stimulated Raman gain spectroscopy without a tunable laser," Appl. Opt. 41, 2328–2332 (2002).
- [24] Armin Lambrecht, Vorrichtung und Verfahren zur Ferndetektion eines nicht infrarotaktiven Zielgases, DE 10 2013 101 610 B4.
- [25] Wikipedia, "Druckwechsel-Adsorption,"
<https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Druckwechsel-Adsorption&oldid=221371917>.