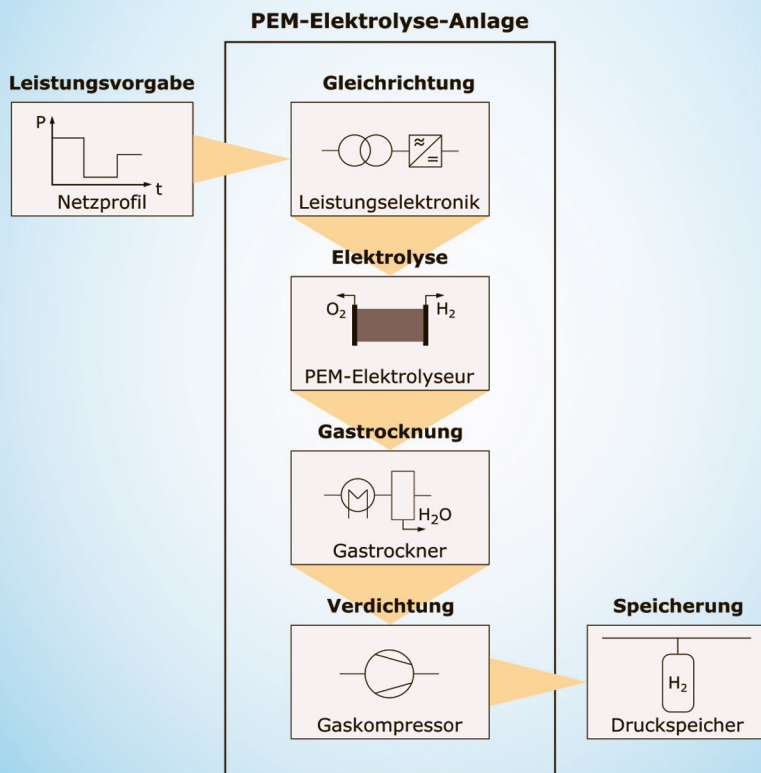


PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen

Geert Tjarks



PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen

PEM-Electrolysis-Systems for the Integration in Power-to-Gas Applications

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule
Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Geert Hauke Tjarks

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Matthias Wessling

Tag der mündlichen Prüfung: 12.01.2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen

Geert Tjarks

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 366

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-217-7

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2017

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 366

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2017)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-217-7

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen

Kurzfassung

Wasserstoff kann mit den Technologien der Wasserelektrolyse emissionsfrei aus elektrischer Energie hergestellt werden. Neben der alkalischen Elektrolyse wird seit einigen Jahren auch die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Elektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff in Power-To-Gas Anlagen genutzt. Für einen wirtschaftlichen Einsatz der Technologie sind insbesondere hohe Wirkungsgrade des Elektrolyseurs und der Gesamtanlage notwendig.

Gegenstand der Arbeit ist die energetische Betrachtung eines PEM-Elektrolyseurs für die Anwendung in einer Power-to-Gas Anlage. Dabei wird zunächst ein Gesamtmodell erstellt, welches durch Einzelzellmessungen parametrisiert wird. Mit dem erstellten Modell werden die Wirkzusammenhänge zwischen den Betriebsparametern und den spezifischen Verlusten des Elektrolyseurs identifiziert. Dabei zeigt sich, dass insbesondere das Thermomanagement deutlich durch die Betriebsparameter beeinflusst wird. So muss bei atmosphärischem Betrieb und maximal möglichen Temperaturen von 80° C über 50 Prozent der Verluste für die Heizung des Stacks aufgebracht werden. Diese Verluste ergeben sich aus den hohen Wasserdampfanteilen in den Produktgasen. Auf Grundlage der Ergebnisse wird eine optimierte Betriebsweise des Elektrolyseurs abgeleitet. Neben den Parametern der Betriebstemperatur und der Betriebsdrücke wird auch die Membrandicke als Auslegungsparameter berücksichtigt. Zur Reduzierung der Heizverluste ergibt sich eine Druckerhöhung um wenige bar für einen effizienten Betrieb des Elektrolyseurs bei Stromdichten unterhalb von 1 A cm⁻². Die Temperaturen sollten zur Reduzierung der Stackverluste aus Überspannungen auf die maximal möglichen 80° C eingestellt werden. Die optimale Membrandicke ergibt sich durch den Einfluss der Permeationsverluste und der ionischen Verluste. Bei Stromdichten oberhalb 1,5 A cm⁻² sollten für Drücke bis 50 bar Membranen mit einer Dicke kleiner 100 µm gewählt werden. Für Betriebsbereiche unterhalb von 1 A cm⁻² und Drücken bis zu 50 bar ergeben sich optimale Membrandicken von bis zu 300 µm.

Mit der Wahl einer optimierten Auslegung des Elektrolyseurs wird eine energetische Untersuchung der gesamten Anlage durchgeführt. Dabei wird insbesondere ein optimales Druckniveau des Elektrolyseurs für einen effizienten Betrieb im Anlagenkontext ermittelt. Zur Bewertung der Optimierungsmaßnahmen werden die Ergebnisse mit zwei Referenzprozessen nach dem aktuellen Stand der Technik verglichen. Abhängig vom Betriebsfall ergeben sich optimale Druckniveaus des Elektrolyseurs zwischen 2 und 10 bar. Dabei zeigt sich, dass der Elektrolyseur im Anlagenkontext mit einem relativen Anteil von bis zu 94 Prozent den größten Verbraucher darstellt. Dagegen liegt der Anteil der Gaskompression bei maximal 5 Prozent und der Anteil der Gastrocknung bei unter einem Prozent. Durch die gewonnenen Ergebnisse wird eine Potentialanalyse für den Betrieb zukünftiger PEM-Elektrolyse-Anlagen zur großtechnischen Produktion von Wasserstoff durchgeführt. Es kann gezeigt werden, dass durch Entwicklungen auf Zellebene zukünftig Wirkungsgrade der Gesamtanlage von 68 bis 72 Prozent bezogen auf den unteren Heizwert möglich sind.

PEM-Electrolysis-Systems for the Integration in Power-to-Gas Applications

Abstract

Hydrogen can be produced emission free from electric energy by the technology of water electrolysis. In addition to alkaline electrolysis also polymer-electrolyte-membrane (PEM) electrolysis is used for hydrogen production in power-to-gas applications for several years. For an economical use of the technology high efficiencies of the electrolyser and the complete plant are required.

Subject of this work is an energetic investigation of PEM-electrolysers for the integration in power-to-gas applications. Therefore, a model of the complete plant is described, which can be initialized by single cell measurements. With the provided model correlations between operating parameters and specific losses of the electrolyser are identified. It can be shown that the operating parameters have a significant influence on the thermal management of the stack. Thus, for operating at atmospheric pressure and temperature of 80° C over 50 percent of the system losses are required for heating energy. These heating losses result from high content of water vapor in the product gases. With these results an optimized operating strategy for the electrolyser is derived. In addition to the parameters of temperature and pressure, the thickness of the membrane is investigated. To reduce the heating losses at current densities lower 1 A cm⁻² the pressure of the product gases can be increased by just a few bar. For low stack losses, the temperature should be maintained at 80° C. The optimal thickness of the membrane depends on the permeation losses and the ohmic losses of ion conduction. For current densities over 1.5 A cm⁻² and pressures up to 50 bar membranes with a thickness smaller 100 µm should be used. For an operating range under 1.5 A cm⁻² and pressures up to 50 bar optimal membranes should have a thickness up to 300 µm.

By the definition of an optimal operating strategy for the electrolyser an energetic consideration of the complete plant can be made. Particularly, the optimal operating pressure of the electrolyser under consideration of the gas compression and the gas drying is determined. To evaluate the optimization, the results are compared with two reference processes of current state of the art electrolysers. In dependence on the operation mode, optimal pressure levels between 2 and 10 bar results. In the power-to-gas plant, the electrolyser has the highest energy consumption with a percentage of up to 94 percent. For the gas compression a percentage of up to 5 percent is required. The gas drying with a percentage of under 1 percent has a very low impact on the total efficiency of the plant. With the obtained results, the potential of power-to-gas applications for a future production of hydrogen is estimated. By developments on the cell area, future power-to-gas plants can achieve efficiencies between 68 and 72 percent in relation the lower heating value. This includes the losses for power conditioning, hydrogen production, gas drying and gas compression.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation.....	2
1.2	Zielsetzung und Aufbau der Arbeit	3
2	Grundlagen	5
2.1	Grundlagen der PEM-Elektrolysezelle	5
2.1.1	Aufbau und allgemeines Funktionsprinzip einer PEM Elektrolysezelle	6
2.1.2	Thermodynamik der PEM-Elektrolyse	8
2.1.3	Verlustmechanismen der PEM-Elektrolyse.....	9
2.1.4	Polarisationskurven und Betriebsbereich von PEM-Elektrolysezellen.....	12
2.2	Aufbau einer PEM-Elektrolyse-Anlage	16
2.2.1	PEM-Elektrolyseur	17
2.2.2	Leistungselektronik	19
2.2.3	Gastrocknung.....	21
2.2.4	Gaskompression	23
2.3	Stand der Technik	26
3	Modellierung der Elektrolyseanlage.....	29
3.1	Modellierung des Elektrolyseurs.....	30
3.1.1	Elektrochemisches Modell eines Flächenelements	30
3.1.2	Thermomanagement.....	39
3.1.3	Peripherer Verbrauch	48
3.2	Leistungselektronik	49
3.3	Gastrocknung.....	50
3.4	Gaskompression	52
3.5	Zusammenfassung.....	54
4	Energetische Untersuchung des Elektrolyseurs	55
4.1	Temperatureinfluss auf die Verluste des Elektrolyseurs mit idealer Membran .	55
4.1.1	Spezifische elektrische Arbeit des Stacks	56
4.1.2	Spezifische Heizarbeit.....	57
4.1.3	Spezifische Pumparbeit.....	60
4.1.4	Optimales Temperaturniveau des Elektrolyseurs mit idealer Membran	61
4.2	Druckeinfluss auf die Verluste des Elektrolyseurs mit idealer Membran	63

4.2.1	Spezifische elektrische Arbeit des Stacks	63
4.2.2	Spezifische Heizarbeit	66
4.2.3	Spezifische Pumparbeit	67
4.2.4	Druckabhängigkeit des idealen Elektrolyseurs	68
4.3	Temperatur- und Druckeinfluss auf den Elektrolyseur mit realer Membran	72
4.3.1	Einfluss der Betriebsparameter auf die Überspannung der Ionenleitung ..	72
4.3.2	Einfluss der Betriebsparameter auf die Permeationsverluste	74
4.3.3	Optimale Betriebsparameter des Elektrolyseurs mit realer Membran	76
4.4	Zusammenfassung	79
5	Energetische Betrachtung der Gesamtanlage	81
5.1	Spezifischer Energiebedarf der Prozessschritte	81
5.1.1	PEM-Elektrolyse	81
5.1.2	Leistungselektronik	86
5.1.3	Gastrocknung	88
5.1.4	Gaskompression	90
5.2	Druckniveau für einen effizienten Betrieb der Elektrolyseanlage	91
5.2.1	Druckniveau für einen effizienten Betrieb der Referenzprozesse	91
5.2.2	Druckniveau für einen effizienten Betrieb mit optimiertem Elektrolyseur ..	96
5.3	Abschätzung des Potenzials zukünftiger Power-to-Gas Anwendungen	100
5.3.1	Potenzial durch Erhöhung des Spannungswirkungsgrads	100
5.3.2	Potenzial durch Erhöhung des faradayschen Wirkungsgrads	103
5.3.3	Gesamtpotenzial durch Erhöhung des Zellwirkungsgrads	104
5.4	Zusammenfassung	106
6	Diskussion	107
6.1	Energetische Betrachtung des Elektrolyseurs	107
6.2	Energetische Betrachtung der Gesamtanlage	108
6.3	Auslegung für einen effizienten Betrieb der Gesamtanlage	109
7	Zusammenfassung	111
8	Literaturangaben	115
9	Anhang	121
9.1	Parameter des Wärmedurchgangs des Stacks	121
9.2	Parameter des Wärmedurchgangs des Systems	123

9.3	Abbildungsverzeichnis.....	129
9.4	Tabellenverzeichnis	135

1 Einleitung

Der Klimaschutz ist eine der zentralen Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Im Vordergrund steht dabei die Reduktion des anthropogenen Treibhauseffekts und der daraus resultierenden globalen Erwärmung. Ein bedeutendes Treibhausgas anthropogenen Ursprungs ist Kohlenstoffdioxid, welches bei der Verbrennung fossiler Energieträger entsteht [1]. Eine entscheidende Maßnahme zum Erreichen der Klimaschutzziele ist damit der langfristige Verzicht auf die Nutzung fossiler Energieträger und deren Substitution durch erneuerbare Energien.

Die Ziele und Maßnahmen des Klimaschutzes sind politisch in verschiedenen nationalen und internationalen Abkommen festgehalten. Auf internationaler Ebene werden die Abkommen im Rahmen der UN-Klimakonferenzen von den Partnern der UNFCCC (engl.: *United Nations Framework Convention on Climate Change*) getroffen. Zentrales Ziel der Abkommen ist, die Erderwärmung unter der 2-Grad-Grenze zu halten [2]. Die dazu notwendige Reduktion der Treibhausgase wurde erstmalig durch das Kyoto-Protokoll für nur wenige Industriestaaten völkerrechtlich bindend [3]. Mit dem Abkommen der 21. UN-Klimakonferenz in Paris im Dezember 2015 haben sich alle der derzeit 194 Mitgliedsstaaten verpflichtet, nationale Ziele für die Reduktion der Treibhausgase festzulegen [4]. Damit soll eine globale Kohlenstoffdioxid-Neutralität ab dem Jahr 2050 erreicht werden.

Die deutsche Klimapolitik hat bereits 2010 ein umfassendes Energiekonzept beschlossen, welches unter anderem Ziele für die Reduktion der Treibhausgase und den Ausbau der Erneuerbaren Energien festlegt [5]. Das deutsche Energiekonzept sieht bis zum Jahr 2050 eine gestufte Reduktion der Treibhausgase um 80 bis 95 Prozent im Vergleich zu 1990 vor. Zum Erreichen des Ziels soll beispielsweise der Bruttostromverbrauch bis 2050 zu 80 Prozent aus erneuerbaren Energien bezogen werden.

Die im Energiekonzept festgelegte Substitution der konventionellen Energieerzeugung soll hauptsächlich durch den Ausbau von Wind- und Solarenergieanlagen erreicht werden. Ein wesentlicher Nachteil dieser regenerativen Energiequellen ist die volatile und fluktuierende Leistungsabgabe. Durch die erhöhte Einspeisung derartiger Leistungen wird eine Sicherstellung der Netzstabilität erschwert [6]. Um kurzfristige sowie saisonale Überproduktionen auszugleichen, sind Energiespeicherlösungen notwendig [7]. Aufgrund der erreichbaren Energiedichten ist dabei insbesondere die Druckspeicherung von Wasserstoff als großtechnische Energiespeicherlösung interessant. Der Prozess zur Erzeugung des Wasserstoffs aus einer primären elektrischen Energiequelle wird als Power-to-Gas bezeichnet [8]. Die regenerative und emissionsfreie Erzeugung des Wasserstoffs in Power-to-Gas-Anlagen lässt sich mit Wasserelektrolyseuren erreichen. Die Betrachtung eines Elektrolyseurs im Kontext einer Power-to-Gas-Anlage ist Gegenstand dieser Arbeit.

1.1 Motivation

Die wirtschaftliche Erzeugung von Wasserstoff stellt verschiedene technische und ökonomische Anforderungen an den Elektrolyseur einer Power-to-Gas Anlage. Neben den Investitionskosten nehmen dabei die Betriebskosten eine wesentliche Rolle ein [9]. Aus technischer Sicht werden die Betriebskosten maßgeblich durch den Wirkungsgrad des Elektrolyseurs beeinflusst. Die Investitionskosten ergeben sich zu einem wesentlichen Teil aus den erreichbaren Leistungsdichten der verwendeten Elektrolyseure. Für die Auswahl einer Elektrolyseurtechnologie stellen somit der Systemwirkungsgrad und die erreichbare Leistungsdichte bedeutende technische Parameter dar.

Drei bekannte Technologien stehen bei der Auswahl des Elektrolyseurs zur Verfügung: die alkalische Elektrolyse, die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Elektrolyse und die Festoxid-Elektrolyse (SOE, engl.: Solid Oxide Electrolysis). Für die großtechnische Nutzung in Power-to-Gas Anlagen wird aufgrund der erreichbaren Leistungsdichten seit einigen Jahren insbesondere die PEM-Elektrolyse diskutiert. Kommerzielle PEM-Elektrolysesysteme erreichen auf dem heutigen Stand der Technik Leistungsdichten von bis zu $4,4 \text{ W cm}^{-2}$ [10]. In Laboranwendungen können auf Zellebene bereits Leistungsdichten von 25 W cm^{-2} erreicht werden [11]. Kommerzielle Systeme der alkalischen Elektrolyse erreichen zum Vergleich Leistungsdichten von bis zu 1 W cm^{-2} [10].

Die Angaben zum Wirkungsgrad von PEM-Elektrolyseuren bezogen auf den unteren Heizwert von Wasserstoff bewegen sich zwischen 40 und 70 Prozent [10]. Diese Spanne ergibt sich aus der Abhängigkeit der Systemeffizienz von den Betriebsparametern und der Auslegung des Elektrolyseurs. Zur Identifikation eines optimalen Betriebs müssen die Wirkzusammenhänge zwischen den Parametern und der spezifischen Arbeit zur Produktion des Wasserstoffs bekannt sein. Zur technischen Anwendung von Elektrolyseuren müssen dabei neben dem Zellstapel (engl.: *Stack*) ebenfalls die peripheren Verbraucher des Elektrolyseurs betrachtet werden. Diese Verluste, insbesondere die Verluste des Thermomanagements, sind in der Literatur nicht ausreichend dargestellt.

Der Elektrolyseur kann Wasserstoff mit einem vorgegebenen Druckniveau produzieren. Dieser Druckbetrieb wird als Möglichkeit diskutiert, die Verlustarbeit zur anschließenden Verdichtung auf den Speicherdruck zu reduzieren. Kommerzielle Elektrolyseure werden daher mit Druckniveaus bis 80 bar angeboten [12]. Eine energetische Bewertung des Druckbetriebs kann nur im Kontext der gesamten Power-to-Gas Anlage erfolgen. Zudem müssen ein optimaler Betrieb und eine optimale Auslegung bei der Einbindung des Elektrolyseurs vorausgesetzt werden. Erst durch diese Ergebnisse kann eine Potentialabschätzung der PEM-Elektrolyse für die Anwendung in Power-to-Gas Anlagen erfolgen. Die umfassende Untersuchung von PEM-Elektrolyseuren im Kontext der Gesamtanlage mit vorhergehender Optimierung des Elektrolyseurs ist in der Literatur bisher nicht erfolgt.

1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Gegenstand der Arbeit ist die energetische Betrachtung eines PEM-Elektrolyseurs für die Anwendung in einer Power-to-Gas Anlage. Ziel ist es, die Wirkzusammenhänge zwischen den Betriebsparametern und den spezifischen Verlusten des Elektrolyseurs zu identifizieren. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse soll eine optimale Betriebsweise des Elektrolyseurs abgeleitet werden. Neben den Parametern der Betriebstemperatur und der Betriebsdrücke soll dabei auch die Membrandicke als Auslegungsparameter betrachtet werden. Mit der Wahl einer optimalen Auslegung des Elektrolyseurs kann eine energetische Untersuchung der gesamten Anlage durchgeführt werden. Dabei soll insbesondere ein optimales Druckniveau des Elektrolyseurs im Anlagenkontext ermittelt werden. Durch die gewonnenen Ergebnisse kann eine Potentialanalyse für die Auslegung zukünftiger PEM-Elektrolyse-Anlagen zur großtechnischen Produktion von Wasserstoff gegeben werden. Aus den aufgeführten Zielen ergibt sich folgender Aufbau der Arbeit:

In Kapitel 2 werden die notwendigen Grundlagen und der aktuelle Literaturstand beschrieben. Dazu werden zunächst die Funktionsweise und die physikalischen Grundlagen der PEM-Elektrolyse dargestellt, die für eine energetische Betrachtung notwendig sind. Weiterhin werden der Aufbau und die Komponenten einer Power-to-Gas Anlage aufgezeigt. Mit der Betrachtung des aktuellen Stands der Technik schließt das Kapitel.

Die Modellierung der gesamten Prozesskette wird in Kapitel 3 vorgestellt. Zunächst wird ein Modell des Elektrolyseurs entwickelt und mit realen Parametern aus Einzelzellmessungen parametrisiert. Das Modell basiert auf der Abbildung eines Flächenelements, welches um die spezifischen Verluste der Systemkomponenten erweitert wird. Zur Abbildung des Elektrolyseurs im Anlagenkontext werden die Prozessschritte der Leistungskonditionierung, der Gastrocknung und der Gaskompression modellhaft abgebildet. Bei der Modellierung können bereits erste Wirkzusammenhänge abgeleitet und dargestellt werden.

Die energetische Betrachtung des Elektrolyseurs wird in Kapitel 4 vorgenommen. Zur Ermittlung der Wirkzusammenhänge wird zunächst ein Elektrolyseur mit idealer Membran definiert und energetisch untersucht. Durch die anschließende Betrachtung des Elektrolyseurs mit realer Membran können die Verlustanteile aufgezeigt und bewertet werden. Für beide Betriebsprozesse werden die optimalen Betriebsparameter der Temperatur und des Drucks ermittelt.

Das Kapitel 5 betrachtet den Elektrolyseur im Anlagenkontext. Für die Einbindung werden die Ergebnisse zu den optimalen Betriebsparametern aus Kapitel 4 genutzt. Weiterhin werden zwei Vergleichsprozesse nach dem aktuellen Stand der Technik definiert, um eine Bewertung der Maßnahmen vornehmen zu können. Ziel ist die Identifikation eines optimalen Druckniveaus in Abhängigkeit vom Speicherdruck. Abschließend wird eine Potentialanalyse mit Polarisationskurven der Literatur durchgeführt. Somit können

Systemwirkungsgrade und Optimierungspotentiale zukünftiger Anlagen abgeleitet werden.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse abschließend anhand des aktuellen Literaturstands diskutiert. Kapitel 7 fasst die Ergebnisse abschließend zusammen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die zum Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen vorgestellt und die relevante Literatur eingeführt. In Abschnitt 2.1 werden zunächst die Grundlagen einer PEM-Elektrolysezelle besprochen. Dazu zählen der Aufbau und die Funktionsweise einer Einzelzelle, die thermodynamischen Zusammenhänge zur Berechnung der idealen Zellspannung und die Verlustmechanismen zur Ermittlung der realen Zellspannung. Der Abschnitt schließt mit der Übersicht aktueller Polarisationskurven von PEM-Elektrolysezellen. Abschnitt 2.2 stellt den Aufbau einer Power-to-Gas Anlage mit der Verwendung eines PEM-Elektrolyseurs vor. Dazu wird zunächst auf den Aufbau und die Funktionsweise des Elektrolyseurs eingegangen. Anschließend werden die zur Einbindung des Elektrolyseurs in eine Gesamtanlage notwendigen Systemkomponenten erläutert. Diese sind die Leistungsversorgung des Elektrolyseurs sowie die Komponenten zur Gastrocknung und Gaskompression. Abschließend wird in Abschnitt 2.3 der Stand der Technik von PEM-Elektrolyseuren für die Anwendung in Power-to-Gas Anlagen anhand der relevanten Literatur diskutiert.

2.1 Grundlagen der PEM-Elektrolysezelle

Die Elektrolyse bezeichnet den Prozess der elektrochemischen Zerlegung eines Stoffes durch die Zufuhr eines elektrischen Stroms [13]. Die Zerlegung wird durch eine Redoxreaktion erreicht, welche durch den aufgebrachten Strom erzwungen wird. Bei der Wasserelektrolyse wird dieses Prinzip auf die Zerlegung von Wasser angewendet. Bei der Oxidation an der Anode wird elementarer Sauerstoff gebildet. Die Reduktion an der Kathode führt zur Bildung von elementarem Wasserstoff. Es liegt die allgemeine Reaktionsgleichung 2.1 zu Grunde.



Die Reaktionsräume von Anode und Kathode müssen räumlich und elektrisch getrennt werden, um die Redoxreaktion kontrolliert durchführen zu können. Dennoch muss für den vollständigen Ablauf der Reaktion eine Ionenbewegung zwischen dem Anoden- und Kathodenraum möglich sein. Diese Ionenleitung erfolgt innerhalb eines Elektrolyten, welcher isolierende Eigenschaften für Elektronen aufweist. Die Elektrolyse von Wasser kann mit drei ionischen Ladungsträgern durchgeführt werden. Diese sind Hydroxidionen, Oxidionen und einfach geladene Protonen [14]. Positiv geladene Ionen (Kationen) bewegen sich von der positiv geladenen zur negativ geladenen Elektrode, während die negativ geladenen Ionen (Anionen) auf entgegengesetztem Weg transportiert werden. Durch die Beschaffenheit des verwendeten Elektrolyten wird die Art des Ionentransports festgelegt. In Abbildung 2.1 sind die drei möglichen Elektrolyseprozesse dargestellt.

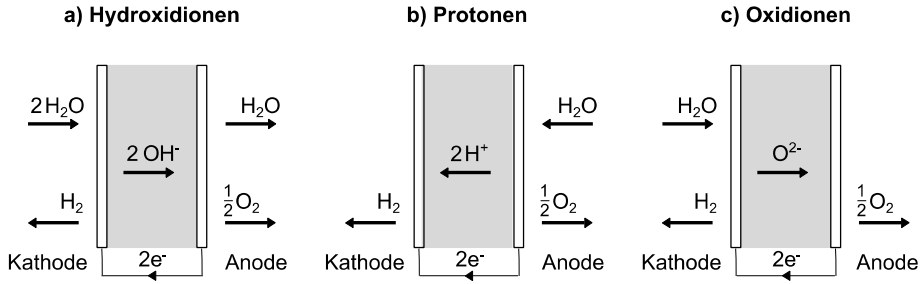


Abbildung 2.1: Ladungsträger in der alkalischen Elektrolyse (a), der PEM-Elektrolyse (b) und der Festoxid-Elektrolyse (c)

Die technischen Verfahren der Wasserelektrolyse beruhen auf den drei in Abbildung 2.1 gezeigten Ladungsträgern. Die klassische alkalische Elektrolyse nutzt Hydroxidionen als Ladungsträger. Als Elektrolyt wird üblicherweise eine alkalische Flüssigkeit eingesetzt [15]. Die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Elektrolyse beruht auf dem Ladungstransport von Protonen. Der Elektrolyt besteht aus einer ionenleitfähigen Polymermembran [16]. Der Transport von Oxidionen wird in der Hochtemperatur-Elektrolyse genutzt. Für den Elektrolyten wird Yttrium-stabilisiertes Zirconiumoxid (YSZ) verwendet [17].

Gegenstand dieser Arbeit ist gemäß Abschnitt 1.1 die PEM-Elektrolyse. Die im Rahmen der Arbeit verwendeten Begriffe Elektrolyse und Elektrolyseur beziehen sich somit im Folgenden auf die PEM-Elektrolyse und ihre technische Anwendung.

2.1.1 Aufbau und allgemeines Funktionsprinzip einer PEM Elektrolysezelle

Der allgemeine Aufbau einer PEM-Elektrolysezelle resultiert aus der Nutzung der Protonen als Ladungsträger der Reaktion. Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Aufbau einer PEM-Elektrolysezelle.

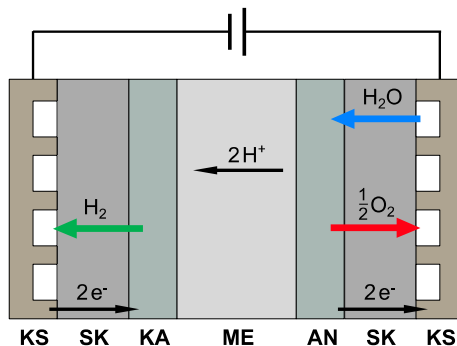


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer PEM-Elektrolysezelle mit den Komponenten Membran (ME), Anoden (AN), Kathode (KA), Stromkollektoren (SK) und der Kanalstruktur (KS)

Zentrales Element ist die polymere Membran (ME). Die Protonenleitfähigkeit wird durch sulfonierte Seitengruppen eines tetrafluorethylen-basierten Polymers (PTFE), auch als Ionomer bezeichnet, erreicht. Der Ionentransport erfolgt über den Grotthusmechanismus entlang von wassergefüllten Kanälen [18]. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ergibt sich durch die Dissoziation der Sulfonsäure bei Kontakt mit Wasser. Durch den hohen pK_s -Wert der Sulfonsäure von -6 ergibt sich eine hohe Konzentration an beweglichen Ladungsträgern [19]. Technisch wird üblicherweise eine Membran mit einer Dicke zwischen 150 und 250 μm verwendet [18].

Die in Gleichung 2.1 beschriebene Reaktion erfolgt an den Oberflächen der verwendeten Katalysatoren in der Anode (AN) und der Kathode (KA). Die an der Reaktion beteiligten Protonen und Elektronen müssen somit durch die Elektroden-schicht transportiert werden. Der Ionentransport wird durch die Zumischung von Ionomer in die Elektroden-schicht erreicht. Zum Transport der Elektronen wird die elektrische Leitfähigkeit des Katalysatormaterials genutzt. Die sauren Eigenschaften des Ionomers und die auftretenden Potentiale stellen hohe Anforderungen an die Beständigkeit der verwendeten Katalysatoren. Es müssen daher Platinmetalle als Katalysatormaterialien verwendet werden. Für die kathodische Wasserstoffentwicklung wird üblicherweise Platin mit einer Beladung von 0,5 bis 2,0 mg cm^{-2} verwendet [16]. Zur Reduzierung der Platinbeladung wird das Platin auf Kohlenstoffpartikel geträgert. Die anodische Sauerstoffentwicklung wird in aktuellen Anwendungen mit Iridiumoxid (IrO_2) mit einer Beladung zwischen 2 und 6 mg cm^{-2} realisiert [16]. Neben der Stabilität in saurer Umgebung zeichnet sich IrO_2 durch eine hohe Aktivität bei der Sauerstoffentwicklungsreaktion aus [20].

Die elektrische Kontaktierung der Elektroden-schichten erfolgt durch die Stromkollektoren (SK). Neben dem sauren Milieu der Elektroden ergeben sich auch aus den elektrischen Potentialen der Halbzellen hohe Anforderungen an die Stabilität der verwendeten Materialien. Dabei liegt das Potential der Sauerstoffentwicklungsreaktion mit $> 1,4 \text{ V}$ deutlich über dem geringfügig negativen Potential der Wasserstoffentwicklungsreaktion [21]. Entsprechend müssen für die anodenseitigen Stromkollektoren edle Metalle, wie beispielsweise Titan, verwendet werden. Durch die geringen Potentiale der Wasserstoffentwicklungsreaktion können auf der Kathodenseite kohlenstoffbasierte Materialien verwendet werden. Über die Stromkollektoren erfolgen zudem die Versorgung mit Wasser und der Abtransport der Produktgase. Sie werden daher in der Regel als poröse Medien ausgeführt. Für die titanbasierten Stromkollektoren der Anodenseite werden üblicherweise Sintermaterialien oder Streckmetalle verwendet. Die Stromkollektoren der Kathodenseite werden als Kohlefaservliese ausgeführt.

Nach dem Austritt aus den Stromkollektoren werden die Produktgase in Kanalstrukturen (KS) gesammelt und aus der Zelle ausgetragen. Für eine Stackbauweise werden, analog zur Brennstoffzellentechnik, Bipolarplatten verwendet, welche die Rückseite der Kanalstruktur für die Nachbarzelle nutzen. Auch an die Bauteile mit der eingebrachten Kanalstruktur bestehen hohe Anforderungen an die Stabilität und elektrische Leitfähigkeit.

Diese Eigenschaften können ebenfalls mit Edelmetallen, wie beispielsweise Titan oder Gold, erreicht werden. Zur Reduktion des Materialeinsatzes werden üblicherweise Trägermaterialien mit Beschichtungen aus den genannten Edelmetallen versehen [22].

2.1.2 Thermodynamik der PEM-Elektrolyse

Die energetische Bewertung einer Elektrolysezelle erfordert die Kenntnis des idealen Energieumsatzes der in Gleichung 2.1 beschriebenen Reaktion. Dies lässt sich thermodynamisch durch die Reaktionsenthalpie ΔH beschreiben. Die Reaktionsenthalpie ergibt sich nach Gleichung 2.2 aus der Differenz zwischen den Bildungsenthalpien $\Delta_B H_k$ der Produkte k und Edukte m der Reaktion [23]. Bei einem positiven Energieumsatz nimmt das System bei der Reaktion Energie auf. Es handelt sich in diesem Fall um eine endotherme Reaktion. Eine exotherme Reaktion ist durch eine negative Reaktionsenthalpie und somit eine Energieabgabe gekennzeichnet.

$$\Delta H = \sum \Delta_B H_k - \sum \Delta_B H_m \quad (2.2)$$

Die Wasserelektrolyse verläuft endotherm. Die Reaktionsenthalpie der Wasserelektrolyse beschreibt damit die benötigte Energie zur Spaltung von Wasser. Diese Energiemenge muss zu einem Teil aus elektrischer Energie und zu einem anderen Teil aus Wärme bereitgestellt werden. Die benötigte elektrische Energie entspricht der Änderung der Gibbs-Energie ΔG . Die Differenz zwischen der Reaktionsenthalpie und der Gibbs-Energie muss nach Gleichung 2.3 als Wärmemenge $T\Delta S$ aufgebracht werden [16]. Darin bezeichnet ΔS die Änderung der Entropie.

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G \quad (2.3)$$

Die Reaktionsenthalpie und die Änderung der Gibbs-Energie sind abhängig von den intensiven Zustandsgrößen Temperatur und Druck. Die temperaturabhängigen Werte der Reaktionsenthalpie und Gibbs-Energie von Wasser können der Literatur entnommen werden [24]. In Abbildung 2.3 sind die Verläufe der Reaktionsenthalpie und Gibbs-Energie zwischen 25° und 100° C abgebildet.

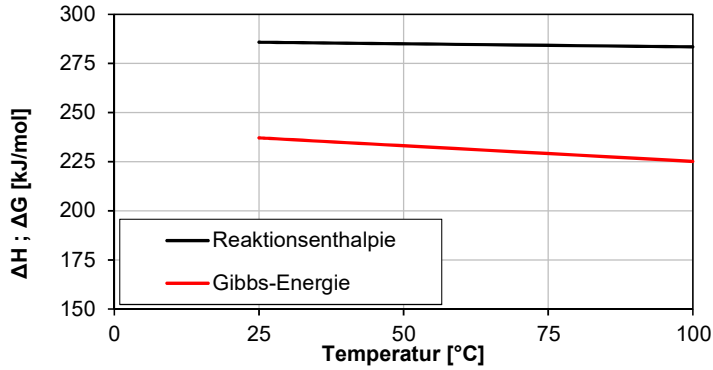


Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie und Gibbs-Energie von Wasser für den relevanten Temperaturbereich der PEM-Elektrolyse [24]

Die Druckabhängigkeit der Gibbs-Energie kann durch die Berücksichtigung der Volumenänderungsarbeit ermittelt werden [23]. Für die Gibbs-Energie ergibt sich Gleichung 2.4. Dabei wird der Druck p_k bezogen auf den Standarddruck p_0 der an der Reaktion beteiligten Komponenten k berücksichtigt [25]. Der Stöchiometriefaktor der Komponenten ist mit ν_k bezeichnet.

$$\Delta G(T, p) = \Delta G(T) + RT \ln \left\{ \prod \left(\frac{p_k}{p_0} \right)^{\nu_k} \right\} \quad (2.4)$$

In der Elektrochemie werden Reaktionsenthalpien und Gibbs-Energien üblicherweise durch elektrische Potentiale ausgedrückt, da diese direkt messbar sind. Die Korrelation der Größen erfolgt mit dem faradayschen Gesetz und der Faradaykonstante F nach Gleichung 2.5.

$$E = \frac{\Delta H(T, p)}{2F} \quad (2.5)$$

Wird das elektrische Potential aus der Gibbs-Energie nach Gleichung 2.5 berechnet, ergibt sich die notwendige Zellspannung für einen verlustfreien Prozess. Dieses Potential wird als Nernstspannung bezeichnet. Eine Anwendung der Gleichung 2.5 auf die Reaktionsenthalpie ergibt die thermoneutrale Zellspannung. Ein Betrieb der Zelle bei diesem Potential führt dazu, dass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Die für die Reaktion benötigte Wärme wird innerhalb des Systems durch die im folgenden Abschnitt dargestellten elektrochemischen Verluste aufgebracht.

2.1.3 Verlustmechanismen der PEM-Elektrolyse

Die im vorherigen Abschnitt vorgestellte Nernstspannung stellt sich für einen verlustfreien Prozess ein. Wird die Elektrolysezelle mit einer definierten Stromstärke i betrieben, treten verschiedene Verlustmechanismen auf. Die Verluste können in elektrochemische Verluste und Massenverluste unterschieden werden. Die elektrochemischen Verluste werden in der Elektrochemie als Überspannungen bezeichnet. Sie werden zur Berechnung des

Spannungswirkungsgrads η_U einer Elektrolysezelle verwendet. Die Massenverluste werden durch Diffusionsvorgänge in der Zelle verursacht. Sie ergeben den Stromwirkungsgrad η_I . Das Produkt des Spannungs- und Stromwirkungsgrads ergibt den Zellwirkungsgrad η_{zelle} nach Gleichung 2.6 [26].

$$\eta_{zelle} = \eta_U \cdot \eta_I = \frac{U_{rev}}{U_{zelle}} \cdot \frac{i - i_{loss}}{i} \quad (2.6)$$

Darin bezeichnet U_{rev} die reversible Zellspannung, die sich nach Gleichung 2.4 für Standardbedingungen einstellt. Die Verlustmechanismen, die zur Zellspannung U_{zelle} und zu dem Verluststrom i_{loss} führen, werden im Folgenden näher erläutert.

Elektrochemische Verluste

Die Zellspannung einer Elektrolysezelle ergibt sich nach Gleichung 2.7 aus der Nernstspannung und den elektrochemischen Überspannungen ΔU_k . In der Anwendung der Elektrolysetechnik sind drei Arten der Überspannungen bekannt. Dies sind Aktivierungsverluste ΔU_{akt} , ohmsche Verluste ΔU_{ohm} und Konzentrationsüberspannungen ΔU_{kon} .

$$U_{zelle} = U_{nernst} + \Delta U_{akt} + \Delta U_{ohm} + \Delta U_{kon} \quad (2.7)$$

Die Nernstspannung ergibt sich aus der Nernstgleichung, welche für die Elektrolysereaktion in Gleichung 2.8 dargestellt ist.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H_2} \cdot a_{O_2}^{0.5}}{a_{H_2O}} \right) \quad (2.8)$$

Die Aktivitäten a_k verhalten sich für verdünnte Lösungen und ideale Gase nach Gleichung 2.9 linear zu den Konzentrationen der Reaktionskomponenten. Darin bezeichnet c_k^0 eine Referenzkonzentration [27].

$$a_k = \frac{c_k}{c_k^0} \quad (2.9)$$

Eine Erhöhung der Produktgaskonzentration in den Elektrodenschichten führt bei gleichbleibender Eduktkonzentration zu einem Anstieg der Nernstspannung. Im Betrieb der Elektrolysezelle tritt dieser Effekt bei einer Druckerhöhung der Produktgase auf. Der Anstieg der Nernstspannung repräsentiert dabei die notwendige Volumenänderungsarbeit zur Produktion der Gase. Diese Erhöhung tritt auch bei lokalem Druckanstieg durch gehemmten Stofftransport an den Elektroden auf. Eine detaillierte Betrachtung der Transportprozesse erfolgt in Abschnitt 3.1.1.1.

Die Aktivierungsverluste ergeben sich aus der notwendigen Aktivierungsenergie und der Reaktionskinetik. Es ergeben sich unterschiedliche Anteile der Aktivierungsverluste für die Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklungsreaktion. Die in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Katalysatoren der Wasserstoffentwicklung weisen im Vergleich zu den Katalysatoren der

Sauerstoffentwicklung geringere Aktivierungsverluste auf [16]. Beispielsweise liegen die Aktivierungsüberspannungen nach [28] bei einem Betriebspunkt von 1 A cm^{-2} an den Platinkatalysatoren bei etwa 0,06 V. Die Überspannungen der Iridiumoxidkatalysatoren liegen bei diesem Betriebspunkt bei etwa 0,32 V.

Die ohmschen Verluste werden durch ionische und elektronische Widerstände des in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Zellaufbaus verursacht. Zudem müssen die Kontaktwiderstände R_{kont} zwischen den Komponenten berücksichtigt werden, da diese ebenfalls zu den ohmschen Verlusten beitragen [25]. Die Berechnung kann nach Gleichung 2.10 mit dem ohmschen Gesetz erfolgen [29].

$$\Delta U_{\text{ohm}} = (R_{\text{ion}}(T) + R_{\text{ele}} + R_{\text{kont}}) \cdot i \quad (2.10)$$

Die ionischen Widerstände R_{ion} weisen eine Temperaturabhängigkeit auf, wohingegen die elektrischen Widerstände R_{ele} in dem relevanten Temperaturbereich als konstant angesehen werden können [29]. Bei konstanter Betriebstemperatur verhalten sich die ohmschen Verluste daher mit steigender Stromdichte i linear. Die ionischen Widerstände treten in der Membran und den Elektrodenschichten auf. Die Protonenleitfähigkeit von Nafion beträgt bei 80° C und einer Befeuchtung der Membran von $22 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{SO}_3}^{-1}$ etwa 190 mS cm^{-1} [18]. Die elektrischen Widerstände sind in den Elektrodenschichten und den Komponenten zur Kontaktierung der Zelle lokalisiert. Der sich ergebende elektrische Widerstand ist somit abhängig vom Aufbau der Zelle und von der Geometrie der verwendeten Komponenten zur Kontaktierung. Üblicherweise werden die ohmschen Verluste von den ionischen Widerständen dominiert. Mit der Leitfähigkeit nach [18] ergibt sich für eine Nafion-117-Membran ein Widerstand von $0,1 \Omega \text{ cm}^{-2}$. Nach [25] ergibt sich für den elektrische Widerstand der in der Veröffentlichung beschriebenen Konfiguration ein um den Faktor 3 kleinerer Wert. Dabei betragen die Kontaktwiderstände $25 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-2}$ und die weiteren elektrischen Widerstände der Zelle $5 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-2}$.

Konzentrationsüberspannungen treten in den Elektrodenschichten und den Stromkollektoren durch limitierende Faktoren des Stofftransports auf. Diese Faktoren können unterschieden werden in gehemmte Transportprozesse der Edukte und Produkte der Reaktion. Insbesondere eine Reduktion der Wasserkonzentration führt zu einem deutlichen Anstieg der Zellspannung. Eine Wasserverarmung kann zudem zu einer Schädigung der Zellkomponenten führen. Elektrolysezellen werden daher üblicherweise so ausgelegt, dass in dem Betriebsbereich keine Wasserverarmung auftritt.

Massenverluste

Neben den beschriebenen elektrochemischen Verlusten treten Massenverluste des produzierten Wasserstoffs auf. Diese ergeben sich hauptsächlich durch Permeationsvorgänge durch die Membran. In der PEM-Elektrolyse sind die Permeationsvorgänge durch Diffusion gekennzeichnet. Zur Berechnung der

Permeationsströme $\dot{n}_k^{per}$ kann das Ficksche Gesetz nach Gleichung 2.11 verwendet werden.

$$\dot{n}_k^{per} = \varepsilon_k^{diff} \frac{\Delta c_k}{\delta_{mem}} \quad (2.11)$$

Darin bezeichnen Δc_k die Konzentrationsdifferenz über die Membran, ε_k^{diff} den Diffusionskoeffizienten und δ_{mem} die Membrandicke. Die Wasserstoffpermeation durch die Membran stellt einen direkten Massenverlust dar. Durch die Sauerstoffpermeation auf die Kathodenseite tritt ein weiterer indirekter Massenverlust auf, da die Annahme getroffen werden kann, dass der permeierte Sauerstoff mit produziertem Wasserstoff katalytisch verbrannt wird [27]. Unter Verwendung des faradayschen Gesetzes kann der Verluststrom durch Permeationsvorgänge mit Gleichung 2.12 berechnet werden.

$$i_{loss} = 2F(\dot{n}_{H_2}^{per} + 2\dot{n}_{O_2}^{per}) \quad (2.12)$$

2.1.4 Polarisationskurven und Betriebsbereich von PEM-Elektrolysezellen

Zur Berechnung des Spannungswirkungsgrads nach Gleichung 2.6 wird die reale Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte benötigt. Dieser für einen Zellaufbau charakteristische Zusammenhang wird als Polarisationskurve bezeichnet. Mit der idealen Zellspannung nach Abschnitt 2.1.2 und den Überspannungen nach Abschnitt 2.1.3 ergibt sich die Polarisationskurve nach Gleichung 2.7. Die Polarisationskurve ist stark abhängig von den gewählten Komponenten und den Betriebsbedingungen der Elektrolysezelle. Zur Erhöhung der Zelleffizienz für einen gegebenen Betriebspunkt muss die reale Zellspannung bei gleichbleibender Stromdichte reduziert werden. Ziel der Forschung ist es daher, den Anstieg der Polarisationskurven für steigende Stromdichten zu reduzieren [30]. Soll eine Kostenoptimierung erreicht werden, muss der Materialeinsatz bei gleichem Kurvenverlauf verringert werden [31].

Der in Abbildung 2.4 grau eingefärbte Bereich gibt nach [16] den Literaturstand von Polarisationskurven unter Laborbedingungen zwischen 2010 und 2012 bei einer Betriebstemperatur von 80° C wieder. Zudem ist eine Polarisationskurve eines kommerziellen Elektrolyseherstellers bei einer Betriebstemperatur von 50° C gezeigt [32].

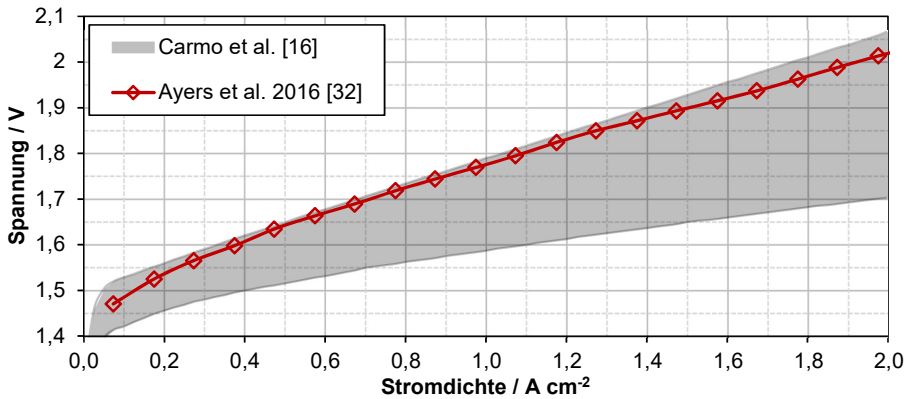


Abbildung 2.4: Bereich aktueller Polarisationskurven von PEM-Elektrolysezellen und Polarisationskurve einer kommerziellen PEM-Elektrolysezelle [32] [16]

Es wird deutlich, dass sich kommerzielle PEM-Elektrolysezellen im Vergleich zu Labormessungen am oberen Rand des aktuellen Leistungsbereichs bewegen. Dies lässt sich mit wirtschaftlichen Aspekten, wie Lebensdauer und Kostenreduktion, begründen. Die in dieser Arbeit verwendeten Polarisationskurven werden in Abschnitt 3.1.1.2 vorgestellt. Für eine abschließende Potentialanalyse in Abschnitt 5.3 wird die in Abbildung 2.4 gezeigte untere Grenze des aktuellen Leistungsbereiches von Polarisationskurven verwendet.

Mit den Polarisationskurven wird der Betriebsbereich des Elektrolyseurs festgelegt, da jeder Stromdichte eine entsprechende Leistungsdichte des Elektrolyseurs P_{EL}^{spez} zugeordnet werden kann. Mit der aktiven Gesamtfläche der verwendeten Stacks A_{ges} ergibt sich nach Gleichung 2.13 die Leistung des Stacks P_{EL} in Abhängigkeit von der Stromdichte i .

$$P_{EL}(i) = P_{EL}^{spez}(i) \cdot A_{ges} = U_{zelle}(i) \cdot i \cdot A_{ges} \quad (2.13)$$

Die Begrenzung des Betriebsbereichs erfolgt durch technische Vorgaben, wie beispielsweise dem Betrieb in einem vorgegebenen Wirkungsgradbereich, einer erforderlichen Lebensdauer oder einer einzuhaltenden Gasreinheit. Zu hohen Stromdichten wird der Betriebsbereich vornehmlich durch den einzuhaltenden Wirkungsgrad und die erwartete Lebensdauer beschränkt. Durch steigende Verluste des Stacks mit steigender Stromdichte reduziert sich der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs. Ebenso steigt die Spannung, wodurch eine erhöhte Korrosionsgefahr und damit eine reduzierte Lebensdauer zu erwarten ist. Daher werden die Zellspannungen üblicherweise auf 2 bis 2,2 Volt limitiert. Für die in Abschnitt 3.1.1.2 ermittelten Polarisationskurven ergeben sich Stromdichten von bis zu 3 A cm^{-2} bei einer Spannung von 2,2 Volt. Der obere Betriebspunkt wird im Rahmen der Arbeit daher auf 3 A cm^{-2} begrenzt.

Für die Festlegung der unteren Grenze des Betriebsbereichs kann neben dem Wirkungsgrad die Gasreinheit der Anodenseite verwendet werden. Die Berücksichtigung

der Gasreinheit beruht auf sicherheitstechnischen Überlegungen, da sich durch die Permeation von Wasserstoff auf die Sauerstoffseite oberhalb von 4 Volumenprozent ein explosionsfähiges Gemisch einstellt. Durch die betriebspunktabhängige Produktionsrate ergibt sich für die Gasreinheit ebenfalls eine Abhängigkeit vom Betriebspunkt. Abbildung 2.5 zeigt die gemessene Gasreinheit eines 6-bar-Gleichdruckbetriebs und eine berechnete Gasreinheit für einen 30-bar-Gleichdruckbetrieb. Zusätzlich ist mit Rot die technische Grenzkonzentration eingezeichnet, die einen Sicherheitsfaktor von 2 berücksichtigt.

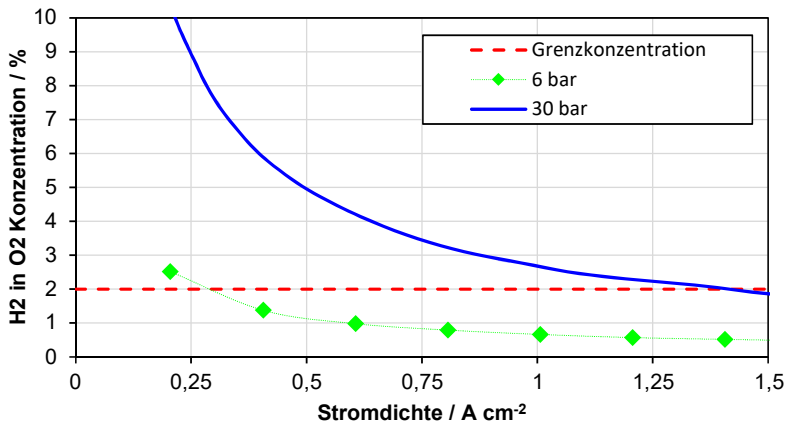


Abbildung 2.5: Gemessene H₂-in-O₂-Konzentration für 6 bar Gleichdruckbetrieb und berechnete H₂-in-O₂-Konzentration für 30 bar Gleichdruckbetrieb mit technischer Grenzkonzentration von 2 Prozent [27]

Wird ein Sicherheitsfaktor von zwei berücksichtigt, ergibt sich für einen Druckbetrieb bei 6 bar ein unterer Betriebspunkt von 0,25 A cm⁻². Die Darstellung bezieht sich dabei auf eine Membrandicke von 200 µm. Durch eine Druckerhöhung wird die Permeation gefördert, sodass sich der untere Betriebspunkt zu größeren Stromdichten verschiebt. So liegt der untere Betriebspunkt für einen Betrieb bei 30 bar bei etwa 1,4 A cm⁻².

In [33] werden technische Maßnahmen diskutiert, die zu einer Reduzierung der Wasserstoffkonzentration auf der Sauerstoffseite führen. Dabei wird insbesondere eine Rekombination des Wasserstoffs mit dem vorhandenen Sauerstoff angeführt. Dies kann beispielsweise durch die direkte Einbringung von Platin auf der Anodenseite erfolgen. Auch können auf der Anodenseite zusätzliche Komponenten vorgesehen werden, die eine Rekombination vornehmen. Durch die Reduzierung der Wasserstoffkonzentration kann somit der Betriebsbereich nach unten erweitert werden. In [33] konnte der Betriebsbereich für einen Betrieb bei 6 bar durch platinisierte Anodenkollektoren auf 0 A cm⁻² erweitert werden.

Für die energetischen Betrachtungen im Rahmen der Arbeit soll der Betriebsbereich bis einschließlich 0 A cm⁻² betrachtet werden. Es werden daher technische Maßnahmen

vorausgesetzt, die einen sicheren Betrieb des Elektrolyseurs über den gesamten Betriebsbereich von 0 bis 3 A cm^{-2} erlauben.

2.2 Aufbau einer PEM-Elektrolyse-Anlage

Die Produktion von Wasserstoff in Power-to-Gas Anwendungen umfasst verschiedene Prozessschritte, die in diesem Abschnitt erläutert werden. Abbildung 2.6 zeigt die Prozessschritte und die zugehörigen Systemkomponenten. Im Rahmen der Arbeit wird der in Abbildung 2.6 gezeigte Aufbau als PEM-Elektrolyse-Anlage bezeichnet.

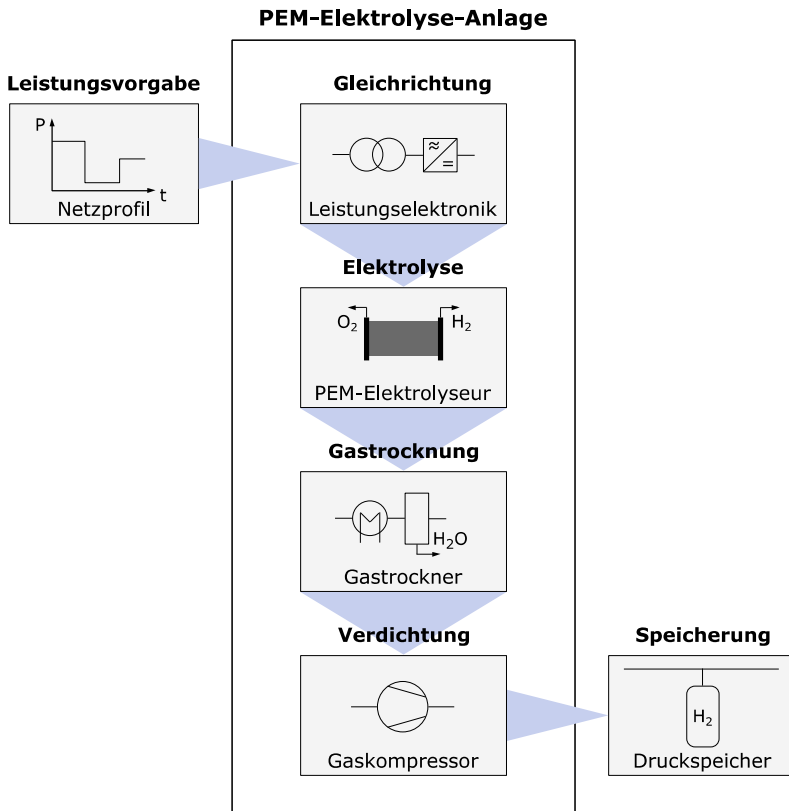


Abbildung 2.6: Prozessschritte und Systemkomponenten der PEM-Elektrolyse

Die zentrale Systemkomponente ist der Elektrolyseur zur Produktion des Wasserstoffs. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise wird in Abschnitt 2.2.1 gegeben. Die elektrische Versorgung wird mit einer Leistungselektronik auf die Anforderungen des Elektrolyseurs angepasst. Abschnitt 2.2.2 zeigt den aktuellen Stand der Leistungselektronik für eine Elektrolyseanwendung. Die Produktgase verlassen den Elektrolyseur mit einem Wasserdampfanteil, welcher maßgeblich durch den Sättigungsdampfdruck des Wassers bei den jeweiligen Betriebsparametern bestimmt wird. Durch eine Gastrocknung wird der Wasseranteil für die weiteren Prozessschritte reduziert. Die notwendigen Grundlagen der Wasserstofftrocknung sind in Abschnitt 2.2.3 gezeigt. Abschließend wird das Produktgas mechanisch auf den Speicherdruck

komprimiert. Die thermodynamischen Grundlagen der Kompression von Wasserstoff können Abschnitt 2.2.4 entnommen werden.

2.2.1 PEM-Elektrolyseur

Der Elektrolyseur stellt die zentrale Systemkomponente einer Power-to-Gas Anlage dar. Das verfahrenstechnische Fließbild eines PEM-Elektrolyseurs ist Abbildung 2.7 gegeben.

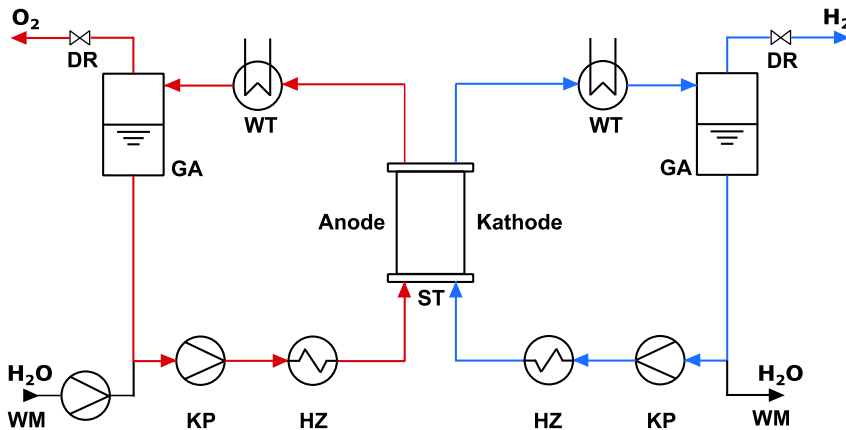


Abbildung 2.7: Verfahrenstechnisches Fließbild eines PEM-Elektrolyseurs mit den Komponenten: Stack (ST), Wärmetauscher (WT), Heizung (HZ), Kühpumpen (KP), Gasabscheider (GA), Druckregelung (DR) und Wassermanagement (WM)

Die wesentliche Komponente des Elektrolyseurs ist der Stack (ST). In diesem werden Einzelzellen durch eine Stapeltechnik (engl.: *stack*) zu einer Einheit zusammengefasst. Diese Reihenschaltung von Einzelzellflächen erhöht die aktive Zellfläche des Gesamtsystems und damit die maximale Leistungsaufnahme. Der Aufbau einer Einzelzelle entspricht der schematischen Darstellung in Abbildung 2.2. Durch die Stapeltechnik können die Kanalstrukturen zweier benachbarter Zellen in einem Bauteil zusammengefasst werden. Dieses bipolare Design reduziert die Bauteilanzahl und damit die Zellbreite. Eine entscheidende Größe bei der Auslegung der sogenannten Bipolarplatte ist der bei der Durchströmung der Kanalstruktur entstehende Druckverlust. Durch die auftretenden Druckverluste werden die Pumpleistungen maßgeblich beeinflusst. In Abschnitt 3.1.3 wird daher eine Abschätzung des Druckverlusts und die Auswirkung auf die Pumpleistung vorgenommen.

Die weitere Peripherie des Elektrolyseurs ist für das Thermomanagement, die Versorgung des Stacks mit Reaktionswasser und den Abtransport der Produktgase vorgesehen. Dazu werden PEM-Elektrolyseure üblicherweise mit zwei Wasserkreisen für die Anodenseite (rot) und die Kathodenseite (blau) ausgeführt. Das Wasser der Kreisläufe dient dabei sowohl zur Versorgung als auch zur Temperierung des Stacks. Die vom Betriebspunkt abhängige Kühl- bzw. Heizwassermenge überschreitet die Menge des Eduktwassers nach

[34] um den Faktor 50 bis 300. Eine detaillierte Betrachtung des Thermomanagements wird in Abschnitt 3.1.2 vorgenommen.

Systemarchitekturen mit lediglich einem anodenseitigen Kühlkreis sind möglich. Die Kühl- bzw. Heizleistung wird dann entsprechend in diesem Kreislauf zusammengefasst. Die energetische Bilanzierung wird somit nicht beeinflusst. Weiterhin wird in [34] gezeigt, dass eine veränderte Durchflussrate der Kathodenseite einen vernachlässigbaren Effekt auf die Polarisationskurve der Einzelzelle hat. Diese Arbeit beschränkt sich daher auf die Betrachtung der Systemausführung mit zwei Kühlkreisläufen.

Der Wassertransport innerhalb der Kühlkreisläufe wird von Kühlpumpen (KP) übernommen. Diese müssen den notwendigen Durchfluss bereitstellen und dabei den entsprechenden Druckabfall der Stacks und der durchströmten Systemkomponenten überwinden. Für Elektrolyseure in Leistungsklassen größer 0,1 MW werden üblicherweise Kreispumpen verwendet. Der notwendige Durchfluss ergibt sich aus der Vorgabe für die maximale Temperaturdifferenz zwischen der Ein- und Austrittstemperatur des Kühlwassers am Stack. Die absolute Temperatur von 90° C sollte dabei nicht überschritten werden. Dies ist in dem optimalen Betriebsbereich von Nafionmembranen in Bezug auf Leitfähigkeit und Stabilität zwischen 50 und 90° C begründet [35]. Kommerzielle Elektrolyseure werden üblicherweise in einem Temperaturbereich zwischen 50° und 80° C betrieben. Die Verlustwärme wird durch Wärmetauscher (WT) aus den Kühlkreisläufen ausgekoppelt. Befindet sich der Elektrolyseur unterhalb der thermoneutralen Spannung, wird die benötigte Heizleistung über Heizelemente (HZ) in die Kreisläufe eingebracht.

Die Trennung der Wasser- und Gasphase erfolgt in Gasabscheidern (GA). Diese werden üblicherweise als Schwerkraftabscheider aufgebaut, sodass die Wasserphase unten und die Gasphase oben abgenommen werden kann. Die Wassersäule innerhalb der Abscheider dient zudem als Pufferspeicher bei wechselnden Lastvorgaben. An der Phasengrenze in den Gasabscheidern findet ein Medienaustausch statt. Für den stationären Zustand wird angenommen, dass die Gasphase der Produktgase vollständig mit Wasserdampf gesättigt vorliegt.

Die Komponenten des Wassermanagements (WM) regulieren den Füllstand der Gasabscheider. Dabei muss eine Wasserpermeation $\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{per}}$ über die Membran berücksichtigt werden. Durch den als Elektroosmose bekannten Effekt werden Wassermoleküle durch die Protonenbewegung $\dot{N}_{\text{H}^+}$ auf die Kathodenseite transportiert [36]. Die Beschreibung des Effekts für die Anwendung in PEM-Elektrolysezellen erfolgt nach Gleichung 2.14 [29].

$$\dot{N}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{per}} = \varepsilon_d \frac{I}{F} = \varepsilon_d \dot{N}_{\text{H}^+} \quad (2.14)$$

Der Koeffizient ε_d beträgt für Nafionmembranen etwa $0,27 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{H}^+}^{-1}$ [37]. Da kathodenseitig keine elektrochemische Reduktion des Wassers stattfindet, muss das permeierte Wasser dort abgeführt werden. Anodenseitig muss eine entsprechende

Frischwasserversorgung erfolgen. Wird die Anode oberhalb des atmosphärischen Drucks betrieben, ist eine Pumpe notwendig, um den Systemdruck zu erreichen.

PEM-Elektrolyseure können mit einem vorgegebenen Druck der Produktgase betrieben werden. Der Druckbetrieb eines Elektrolyseurs wird als Möglichkeit diskutiert, um die spezifische Arbeit der gesamten Prozesskette zu reduzieren [38]. Die Untersuchung der Effizienzsteigerung durch den Druckbetrieb des Elektrolyseurs ist Gegenstand dieser Arbeit und wird in Abschnitt 5.2 dargestellt. Verfahrenstechnisch wird die Regelung des Systemdrucks mit Druckregelventilen (DR) am Produktgasaustritt durchgeführt. Damit ist eine entsprechende Druckauslegung der vorgelagerten Systemkomponenten, wie beispielsweise Stack, Wärmetauscher und Gasabscheider, notwendig.

Der Druckbetrieb von kommerziellen PEM-Elektrolyseuren kann neben dem drucklosen Betrieb (atmosphärischer Betrieb) in Gleich- und Differenzdruck unterschieden werden [34]. Abbildung 2.8 zeigt schematisch die Betriebsarten von PEM-Elektrolyseuren.

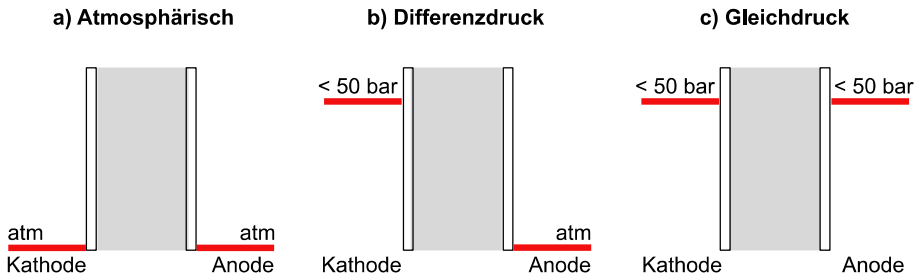


Abbildung 2.8: Schematische Betriebsweise eines Elektrolyseurs im atmosphärischen Betrieb (a), Differenzdruckbetrieb (b) und Gleichdruckbetrieb (c)

Beim Gleichdruckbetrieb (c) werden Anoden- und Kathodenraum auf das gleiche Druckniveau gebracht. Der atmosphärische Betrieb (a) stellt daher einen Fall des Gleichdruckbetriebs dar. Durch die Verwendung der Polymermembran ist ein Betrieb mit einem Differenzdruck (b) über der Membran möglich. Üblicherweise liegt dabei der Kathodendruck oberhalb des Anodendrucks. Ein Betrieb mit Druckniveaus der Anodenseite oberhalb der Kathodenseite ist aber technisch möglich. In Kapitel 4 wird der Anodendruck somit als ein unabhängiger Parameter betrachtet und für den Betrieb optimiert. Die Untersuchungen in dieser Arbeit beschränken sich auf die Betrachtung von Druckniveaus unterhalb von 50 bar. Weiterhin sind alle Druckangaben als relative Angaben in Bezug auf atmosphärischen Druck zu verstehen.

2.2.2 Leistungselektronik

Als erster Schritt der Prozesskette ist nach Abbildung 2.6 die Anpassung der Versorgungsleistung auf die elektrischen Anforderungen des Elektrolyseurs notwendig. Die Konditionierung der elektrischen Leistung beinhaltet die Anpassung der Strom- und

Spannungswerte sowie eine Gleichrichtung des Stroms. Leistungselektroniken mit vergleichbaren Anforderungen werden bereits für den Betrieb von anderen Elektrolyseverfahren eingesetzt, wie beispielsweise der Aluminiumherstellung [39] oder der Chlor-Alkali-Elektrolyse [40]. Dabei sind Systeme im Megawattbereich mit Strömen bis zu 220 kA möglich [41]. Die grundlegende Topologie zur elektrischen Versorgung eines Elektrolysestacks ist in Abbildung 2.9 gezeigt und besteht aus der Kombination eines Transformators und eines Gleichrichters [42].

Die eingesetzte Topologie der Leistungselektronik ergibt sich aus den Anforderungen an die elektrischen Parameter und die Qualität der Gleichrichtung. Parametervorgaben sind die Stackspannung U_{Stack} und der Stackstrom I_{Stack} sowie die Regelungsfähigkeit der beiden Größen. Die Qualität der Gleichrichtung bezieht sich auf den Wirkungsgrad der Leistungswandlung und die Restwelligkeit nach der Gleichrichtung.

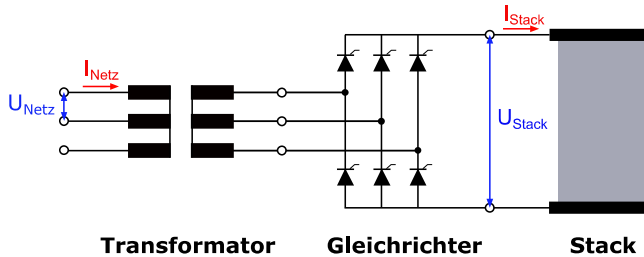


Abbildung 2.9: Topologie einer Leistungselektronik zur Versorgung eines PEM-Elektrolyseurs mit einer thyristorbasierten B6-Brückenschaltung nach [43]

Wirkungsgrade oberhalb von 95 Prozent werden mit schaltenden Gleichrichtern erreicht. Die Funktionsweise schaltender Gleichrichter beruht auf dem Einsatz der drei Halbleiterbauelemente Halbleiterdioden, Thyristoren und Transistoren [43]. Es kann zwischen ungesteuerten und gesteuerten Gleichrichtern unterschieden werden. Ungesteuerte Gleichrichter ergeben sich durch den Einsatz von Halbleiterdioden, da sich der Schaltzustand der Dioden nicht kontrollieren lässt. Eine Leistungsregelung der Ausgangsseite ist damit nicht möglich und ihr Einsatz für die Elektrolysetechnik damit uninteressant.

Die Verwendung von Thyristoren und Transistoren führen zu der Klasse der gesteuerten Gleichrichter. Diese erlauben durch eine Steuerspannung ein kontrolliertes Schalten der Halbleiterelemente und damit eine Leistungsregelung der Ausgangsseite. Im Vergleich zu Transistoren können Thyristoren lediglich kontrolliert eingeschaltet werden. Die Schaltfrequenz ist daher weiterhin an die Netzfrequenz gekoppelt, wodurch eine Restwelligkeit auf der Ausgangsseite vorhanden ist. Wegen der niedrigen Verluste im

geschalteten Zustand und der etablierten Technik werden thyristorbasierte Gleichrichter üblicherweise für Elektrolyseanwendungen eingesetzt [44].

Durch die freie Wählbarkeit des Schaltzustands von Transistoren (MOSFETs, IGBTs und GTOs) können transistorbasierte Systeme mit Frequenzen über der Netzfrequenz arbeiten. Die Restwelligkeit und damit die Signalqualität können auf diese Weise wesentlich verbessert werden. Durch Entwicklungen der letzten Jahre konnten die Schaltverluste und die Kosten der Systeme deutlich reduziert werden. Sie bieten damit Potential für die zukünftige Anwendung in der Elektrolysetechnik [42].

Der Einfluss der Signalqualität auf die Funktionsweise der PEM-Elektrolyse ist in der Literatur nicht untersucht. Im Rahmen der Arbeit wird die Restwelligkeit der Leistungselektronik als vernachlässigbar klein angenommen, was durch die Verwendung von transistorbasierten Systemen möglich ist.

2.2.3 Gastrocknung

Die Produktgase verlassen den Elektrolyseur vollständig mit Wasserdampf gesättigt. Die Wasserdampfmenge ergibt sich aus dem Sättigungsdampfdruck von Wasser in Wasserstoff beziehungsweise Sauerstoff. Dieser ist abhängig von den Zustandsgrößen Druck und Temperatur des Produktgases. Zur Ermittlung des Dampfanteils können Stoffdaten der Literatur verwendet werden [45]. In Abbildung 2.10 ist die relative Feuchte von Wasserstoff in Abhängigkeit des Drucks für verschiedene Temperaturen dargestellt.

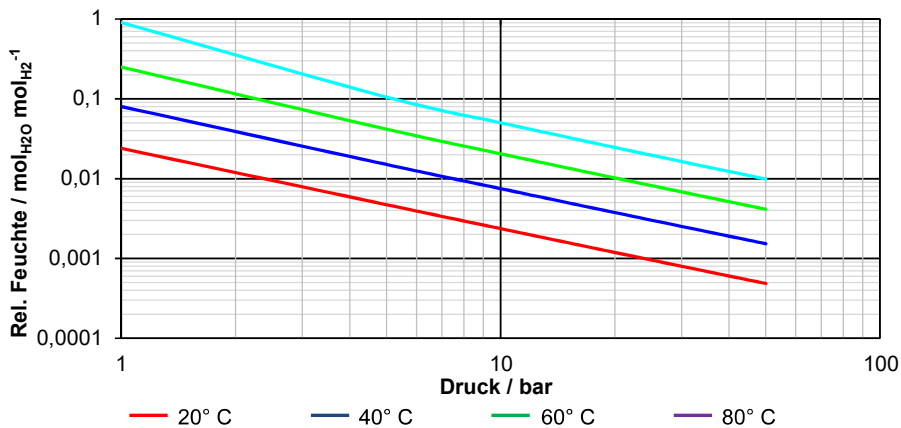


Abbildung 2.10: Relative Feuchte von Wasserstoff ermittelt durch den Sättigungsdampfdruck von Wasser in Wasserstoff nach [45]

Die abgebildeten Isothermen machen die starke Temperatur- und Druckabhängigkeit des Wasserdampfanteils deutlich. So beträgt der Wasserdampfanteil bei atmosphärischen Bedingungen und 80° C Gastemperatur etwa $0,9 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{H}_2}^{-1}$. Dies ist eine um den Faktor 37 höhere Beladung als bei 20° C mit $0,024 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{H}_2}^{-1}$. Ebenso kann durch eine Druckerhöhung eine deutliche Reduktion des Wasserdampfanteils erreicht werden. Wird

der Absolutdruck bei 80° C von 1 auf 5 bar erhöht, sinkt der Wasserdampfanteil um den Faktor 9 auf $0,1 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{H}_2}^{-1}$.

Der enthaltende Dampfanteil muss für die nachfolgenden Prozessschritte reduziert werden. Dies wird nach Abbildung 2.6 mit einer Gastrocknungsanlage erreicht, welche zwischen dem Elektrolyseur und der Verdichteranlage angeordnet ist. Die zulässige Restfeuchte ist dabei von der jeweiligen Anwendung abhängig. Zur Bereitstellung des Wasserstoffs für Brennstoffzellenfahrzeuge muss der Wasserstoff nach Norm ISO 14687-2 eine Restfeuchte < 5 ppm aufweisen [46]. Dies stellt die höchste Reinheitsanforderung in Bezug auf den Wassergehalt dar. Beispielsweise für die Pipeline-Anwendungen ist die zulässige Restfeuchte nach [47] mit etwa 62 ppm deutlich höher. Der Einfluss auf die Leistungsverluste durch die Gastrocknung für unterschiedliche Restfeuchten wird in Abschnitt 3.3 untersucht.

Die erste Stufe der Trocknungsanlage kann durch eine Gaskühlung realisiert werden. Durch die Kühlung des Gases kondensiert nach Abbildung 2.10 ein großer Anteil der vorhandenen Dampfmenge aus. Zudem ist eine Gaskühlung gegen die Umgebungstemperatur mit relativ geringem energetischem Aufwand verbunden, da üblicherweise nur die Druckverluste der Kühleinheit berücksichtigt werden müssen. Wird gegen die Umgebung gekühlt, sind je nach Umgebungstemperatur Gastemperaturen zwischen 20 und 40° C möglich.

Die weitere Trocknung und damit Reduzierung des Wasserdampfanteils kann durch Adsorptionstrocknungsanlagen realisiert werden. Diese Anlagen beruhen auf dem Prinzip der Adsorption des Wassers an Molsieben oder Kieselgel [48]. Beim Durchströmen des Trockenbetts wird das Wasser durch die Adsorption an das Trockenmittel gebunden und kann damit vom Produktgasstrom getrennt werden. Ist die Oberfläche vollständig beladen, ist keine Trockenleistung mehr vorhanden und das Trockenmittel muss regeneriert werden. Die Regeneration erfolgt durch Desorption mit einem trockenen Gasstrom. Die Desorption des kondensierten Wassers wird durch eine Temperaturerhöhung oder durch eine Druckreduzierung des trockenen Gasstroms erreicht. Durch die hohen Reinheitsanforderungen an den produzierten Wasserstoff wird als Regenerationsgas ebenfalls Wasserstoff eingesetzt, um eine Fremdgas-kontamination zu vermeiden. Dazu wird ein Teil des trockenen Gasstroms zur Regeneration des zweiten Trockenbetts verwendet. Durch eine Rückführung kann der Desorptionsgasstrom wieder auf die Eingangsseite des Trockners zurückgeführt werden und gilt somit nicht als Verlust.

Der Regenerationsprozess verhindert einen kontinuierlichen Betrieb eines Trockenbetts. Die Systeme werden daher als Wechseladsorptionsanlagen (engl.: swing adsorption dryer) mit zwei Trockenbetten aufgebaut. Abhängig von der gewählten Zustandsänderung wird zwischen der Temperatur-Wechseladsorption (TSA, engl.: temperatur swing adsorption) und der Druck-Wechseladsorption (PSA, engl.: pressure swing adsorption) unterschieden [49]. Abbildung 2.11 zeigt den schematischen Aufbau einer TSA-Anlage.

Der grün eingezeichnete Pfad beschreibt die Trockenstrecke, während der rote Pfad die Regenerationsstrecke verdeutlicht.

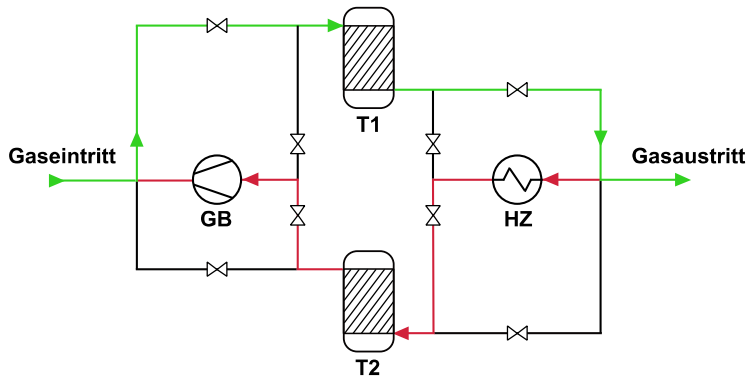


Abbildung 2.11: Verfahrensfliessbild einer TSA-Anlage mit den Komponenten T1: erstes Trockenbett, T2: zweites Trockenbett, HZ: Heizung, GB: Gebläse

Während das erste Trockenbett (T1) zur Trocknung genutzt wird, befindet sich das zweite Bett (T2) in der Regenerationsphase. Für diesen Fall durchläuft das zu trocknende Gas den grünen Pfad, während die Regeneration entlang des roten Pfades durchgeführt wird. In einer TSA-Anlage wird der trockene Gasstrom in einem Heizer (HZ) auf die Regenerationstemperatur gebracht. Mittels eines Gebläses (GB) wird der Regenerationsstrom auf die Eingangsseite des feuchten Gases zurückgeführt. Bei vollständiger Beladung des ersten Betts erfolgt ein Umschalten der Trockenbetten. Eine detaillierte Modellierung einer TSA-Anlage wird in Abschnitt 3.3 vorgenommen.

2.2.4 Gaskompression

Als letzter Prozessschritt ist nach Abbildung 2.6 eine mechanische Verdichtung des Wasserstoffs auf den geforderten Speicherdruck notwendig. Der maximale Speicherdruck ist abhängig von der jeweiligen Anwendung der Elektrolyse-Anlage. Die Versorgung einer Pipeline erfordert Drücke zwischen 50 und 100 bar [50]. Tankstellenanwendungen erfordern Druckniveaus bis zu 850 bar [51]. Für die in dieser Arbeit behandelte großtechnische Speicherung von Wasserstoff werden üblicherweise Kavernenspeicher verwendet, die bis zu einem Druck von 200 bar beschickt werden können [52].

Für die mechanische Kompression von Wasserstoff zur Speicherung in Kavernen werden üblicherweise Kolbenverdichter eingesetzt. Großtechnische Anlagen können in Maßstäben mit Durchflüssen bis $100000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ und Druckniveaus von bis 400 bar realisiert werden [53]. Vergleichbare Anlagen werden bereits für die Erdgasspeicherung verwendet. Für Druckniveaus oberhalb von 400 bar können beispielsweise Membrankompressoren eingesetzt werden. Durch das abgeschlossene Hubvolumen

ergeben sich auch für hohe Drücke nur kleine Leckraten und damit geringe Verluste des Wasserstoffs [54].

Zur energetischen Bewertung des Verdichtungsprozesses vom Ausgangsdruck p_1 auf den Enddruck p_2 kann die spezifische technische Arbeit w_t des Prozesses ermittelt werden [55]. Diese ergibt sich thermodynamisch aus der Volumenänderungsarbeit nach Gleichung 2.15. Wird die technische Arbeit einer isothermen Zustandsänderung w_t^{isotherm} für ein reales Gas betrachtet, ergibt die Integration der Volumenänderungsarbeit Gleichung 2.16 [56].

$$w_t = \int_{p_1}^{p_2} v \, dp \quad (2.15)$$

$$w_t^{\text{isotherm}} = R_m T_1 \bar{Z} \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (2.16)$$

Darin bezeichnet R_m die allgemeine Gaskonstante und T_1 die Anfangstemperatur. Das Realgasverhalten wird mit dem über den Prozess gemittelten Realgasfaktor $\bar{Z}$ berücksichtigt. Der druck- und temperaturabhängige Realgasfaktor von Wasserstoff kann der Literatur entnommen werden [57]. Eine isotherme Zustandsänderung zeichnet sich durch eine kontinuierliche Wärmeabgabe aus, sodass die Temperatur während des Prozesses konstant bleibt. Damit stellt sie einen thermodynamischen Grenzfall dar, welcher die Verdichtung mit einem idealen Wirkungsgrad beschreibt. Dem gegenüber steht eine isentrope Zustandsänderung mit konstanter Entropie und damit ohne Wärmeabgabe. Die technische Arbeit ergibt sich damit zu Gleichung 2.17 [56].

$$w_t^{\text{isentrop}} = \frac{\bar{\kappa}}{\bar{\kappa} - 1} R_m T_1 Z_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\bar{\kappa}-1}{\bar{\kappa}}} - 1 \right] \quad (2.17)$$

Darin bezeichnet $\bar{\kappa}$ den über den Prozess gemittelten Isentropenexponenten. Die Werte des Isentropenexponenten von Wasserstoff können der Literatur entnommen werden [57]. Abbildung 2.12 zeigt die technische Verdichterarbeit eines isothermen und eines isentropen Prozesses für Wasserstoff von atmosphärischem Druck auf 50 bar.

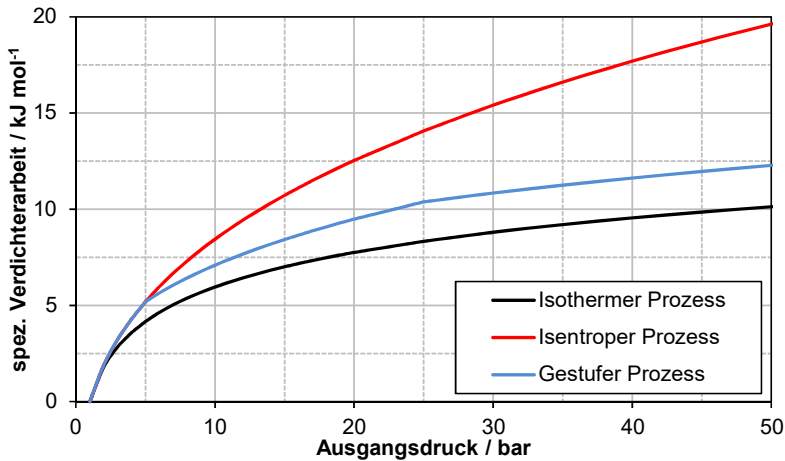


Abbildung 2.12: Spezifische Verdichterarbeit für die Verdichtung von Wasserstoff für einen isothermen und isentropen Prozess und einen isentropen Prozess mit Zwischenkühlung bei 5 und 25 bar

Es wird deutlich, dass der isotherme Prozess weniger Verdichterarbeit als der isentrope Prozess erfordert. Die spezifische Verdichterarbeit von atmosphärischem Druck auf 50 bar liegt mit etwa 20 kJ mol^{-1} nahezu 50 Prozent über der notwendigen Arbeit für den isothermen Prozess. Diese Energiemenge entspricht etwa 8 Prozent des unteren Heizwerts von Wasserstoff. Durch den Wärmedurchgang bei realen Verdichtern ergibt sich für technische Anwendungen eine Verdichterarbeit zwischen den beiden gezeigten Grenzfällen.

Eine Verringerung der Verdichterarbeit des isentropen Prozesses kann technisch durch Zwischenkühler erfolgen. Die blaue Kennlinie zeigt die Verdichterarbeit mit einer Zwischenkühlung nach einem Verdichtungsverhältnis von 5 (bei 5 und 25 bar). Für die Verdichterarbeit auf 50 bar liegt der gestufte isentrope Prozess in Bezug auf die notwendige Arbeit nur noch etwa 21 Prozent über dem isothermen Vergleichsprozess.

Die Verdichtung des produzierten Wasserstoffs im Elektrolyseur kann durch die kontinuierliche Wärmeabfuhr mit einem isothermen Verdichtungsprozess verglichen werden. Die Darstellung des Verdichtungsprozesses im Elektrolyseur wird in Abschnitt 4.1.4 gegeben. Mechanische Kompressoren sind durch einen weitestgehend isentropen Prozess gekennzeichnet. Durch die erhöhten Wirkungsgrade der Verdichtung im Elektrolyseur können sich Wirkungsgradvorteile für die gesamte Prozesskette ergeben. Die Bewertung des Elektrolysedrucks auf die Effizienz der Gesamtanlage wird in Abschnitt 5.2 durchgeführt.

2.3 Stand der Technik

Die für die Arbeit relevante Literatur sowie der aktuelle Stand der Technik können in drei Bereiche eingeteilt werden. Diese ergeben sich aus der Struktur der Arbeit. Im Folgenden wird daher zunächst die Literatur zur Modellierung von PEM-Elektrolyseuren vorgestellt. Anschließend werden der aktuelle Literaturstand und der Stand der Technik von PEM-Elektrolyseuren besprochen. Der letzte Bereich diskutiert den Literaturstand von Power-to-Gas Anlagen mit PEM-Elektrolyseuren.

Modellierung eines PEM-Elektrolyseurs

Die Modellierung eines PEM-Elektrolyseurs basiert auf der Abbildung einer Einzelzelle. Modelle für Einzelzellen werden in der Literatur an verschiedenen Stellen vorgestellt. Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Polarisationskurve und der idealen Stoffströme wird in [28] gegeben. Die Parametrierung des Modells wird mit Literaturwerten vorgenommen und die Einflüsse der Überspannungen werden diskutiert. Das Modell wird in [29] um die Modellierung der elektrischen Widerstände der Zelle erweitert. Weiterhin erlaubt das in [29] vorgestellte Modell eine Abbildung der Druckabhängigkeit der Polarisationskurve. Allerdings werden keine faradayschen Verluste berücksichtigt, sodass das Modell für eine energetische Betrachtung nicht geeignet ist. Das Modell in [25] berücksichtigt die faradayschen Verluste durch die Einbindung der Permeation über die Membran. Die Zusammenhänge zur Beschreibung der Permeation sind [27] und [33] entnommen. In [58] wird das dynamische Verhalten einer Einzelzelle abgebildet. Dabei konnte keine Verzögerung zwischen einer Änderung der Lastvorgabe und der Änderung der Wasserstoffproduktionsrate festgestellt werden. Für die energetische Bewertung im Rahmen dieser Arbeit wird ein dynamischer Effekt auf Zellebene somit ausgeschlossen.

Zur Einbindung der beschriebenen Modelle in den Kontext eines Elektrolyseurs ist eine thermodynamische Betrachtung des Wärmehaushalts einer Einzelzelle notwendig. Das Thermomanagement einer PEM-Elektrolysezelle mit der Berücksichtigung aller Wärmeanteile wird in der Literatur nicht diskutiert. Die Betrachtungen aus [59] für eine alkalische Elektrolysezelle können aber teilweise auf die PEM-Elektrolyse übertragen werden. Dabei werden Wärmeanteile aus der Frischwasserversorgung, der Reaktionswärme, der Verdampfungsenthalpie von Wasser und die Verlustwärme durch Wärmedurchgang an einem Zellelement betrachtet. Es ergeben sich daraus die thermoneutralen Spannungen eines alkalischen Elektrolyseurs in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur.

Die Peripherie des Elektrolyseurs, wie beispielsweise Kühlpumpen, basiert auf Standardkomponenten. Die modellhafte Abbildung im Rahmen der Arbeit erfolgt auf Grundlage entsprechender Fachliteratur, auf die an den jeweiligen Stellen verwiesen wird. Entsprechendes gilt für die Literatur zur Abbildung der Prozessschritte der PEM-Elektrolyse Anlage.

PEM-Elektrolyseur

PEM-Elektrolyseure werden bereits seit einigen Jahren kommerziell für Nischenanwendungen mit kleinen Produktionsraten angeboten. Die Firma Proton Onsite bietet beispielsweise Systeme zur Produktion von Wasserstoff für Laboranwendungen und zur Verwendung als Prozessgas an. Die Produktionsraten reichen dabei von $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ bis zu $30 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ [60]. Durch das gesteigerte Interesse an Power-to-Gas Anlagen für große Leistungsbereiche sind in den vergangenen Jahren von verschiedenen Herstellern Module bis in den Megawattbereich mit Produktionsraten bis zu $225 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ entwickelt worden. Die Betriebsdrücke reichen bis 80 bar. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick der aktuellen Module und ihrer wesentlichen Spezifikationen.

Tabelle 2.1: PEM-Elektrolyseur-Module und die wesentlichen Spezifikationen (Stand: 03.2016)

Hersteller	Modul	Leistung [kW]	Spez. Systemarbeit [MJ/kg]	Betriebsdruck [bar]
Siemens [61]	Silyzer 200	1250	222,5	35
Proton Onsite [62]	M200	1000	200,2	30
ITM Power [12]	HGas1000	1030	192,7	80
H-Tec [63]	EL30	18	200,2	30
Hydrogenics [64]	Hylyzer 2	13,4	268,3	8

Zur energetischen Bewertung der Systeme kann die angegebene spezifische Systemarbeit verwendet werden. Diese bezieht sich bei den Angaben der Hersteller in der Regel auf die Nennlast. Nach [10] liegt die spezifische Arbeit aktueller PEM-Elektrolyseure zwischen 168 und 224 MJ kg^{-2} . Bezogen auf den unteren Heizwert ergeben sich Wirkungsgrade zwischen 53 und 71 Prozent. Ein Zusammenhang zwischen dem Betriebspunkt und dem Wirkungsgrad geht aus diesen Angaben nicht hervor.

In [65] wird eine energetische Untersuchung eines 1-kW-Elektrolyseurs vorgestellt. Dabei wird die Verteilung der notwendigen Leistung auf die Systemkomponenten aufgezeigt und eine optimale Betriebstemperatur ermittelt. Diese liegt nach [65] bei 40° C , da für höhere Temperaturen mehr Heizarbeit notwendig ist. Es wird dabei nicht diskutiert, welche Effekte zum Anstieg der Heizleistung führen. Ebenso wird der Einfluss des Druckniveaus der Anodenseite nicht untersucht.

Eine allgemeine Betrachtung des Wirkungsgrads eines PEM-Elektrolyseurs wird in [66] vorgenommen. Es werden verschiedene Ansätze zur Bestimmung des Wirkungsgrads verglichen und ein geeigneter Ansatz ausgewählt. Dieser beinhaltet die Berücksichtigung der notwendigen Heizarbeit für die Reaktion und die Frischwasserversorgung. Weitere Heizanteile werden nicht berücksichtigt. Die anschließende Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des Wirkungsgrads wird lediglich für Temperaturen oberhalb von 500° C durchgeführt. Dennoch zeigt sich, dass der Elektrolyseur in drei Betriebsbereichen

betrieben werden kann. Für den ersten Bereich wird eine zusätzliche Heizarbeit notwendig, wohingegen für den zweiten Bereich ein Gleichgewicht vorliegt, sodass weder Heiz- noch Kühlarbeit notwendig ist. Der letzte Bereich benötigt eine Kühlarbeit zur Temperaturhaltung des Systems.

Die energetische Untersuchung eines 2-kW-Stacks wird in [67] vorgenommen. Dabei wird der Temperatureinfluss auf den Wirkungsgrad des Stacks untersucht. Die erreichten Stackwirkungsgrade liegen zwischen 74 und 87 Prozent bezogen auf den unteren Heizwert von Wasserstoff. Die Systemperipherie wird dabei nicht berücksichtigt.

Power-to-Gas Anlage mit PEM-Elektrolyseur

Power-to-Gas Anlagen mit PEM-Elektrolyseuren werden bereits in verschiedenen Projekten demonstriert. In [68] wird ein Überblick der aktuellen Power-to-Gas Anlagen gegeben. Dabei wird auch die Effizienz der Gesamtanlagen angegeben, wobei eine Verteilung der spezifischen Arbeit auf die Prozessschritte nicht angegeben ist.

Die Beschreibung der Prozessschritte kann der Literatur zur Systemanalyse entnommen werden. So werden in [69] die Prozessschritte dargestellt und typische Werte für die Systemgröße sowie die Systemeffizienz angegeben.

In [70] wird ein Modell einer Power-to-Gas Anlage unter Berücksichtigung des Elektrolyseurs, der Gastrocknung und der Gaskompression erstellt. Anschließend wird das Modell für eine energetische Betrachtung verschiedener Anlagentopologien genutzt. Ebenfalls wird ein optimales Druckniveau des Elektrolyseurs ermittelt. Es zeigt sich, dass die Gastrocknung zwischen dem Elektrolyseur und der Verdichtung einen deutlichen Anteil an den Verlusten der gesamten Anlage hat. Dadurch ergibt sich ein optimales Druckniveau des Elektrolyseurs bei etwa 55 bar. Durch eine Anordnung der Trocknung nach der Kompression kann der Verlust reduziert werden, sodass sich das Optimum bei einem Druck von 10 bar einstellt. Die Abbildung des Elektrolyseurs erfolgt dabei bei einem konstanten Betriebspunkt. Die Betriebsparameter Temperatur und Druck werden ebenfalls konstant angenommen. In [71] wird ebenfalls ein deutlicher Einfluss der Trocknungsverluste auf den Prozess beschrieben. Dabei beträgt der Verlustanteil der Trocknung bei Druckniveaus kleiner 5 bar bis zu 42 Prozent der gesamten Verlustanteile.

3 Modellierung der Elektrolyseanlage

Die in Abschnitt 1.2 definierten Fragestellungen werden mit einem Modell der PEM-Elektrolyse Anlage untersucht. Die Modellierung umfasst die in Abbildung 2.6 gezeigten Prozessschritte. Daraus ergibt sich die in Abbildung 3.1 gezeigte Modellstruktur mit den Parametern der jeweiligen Prozessschritte.

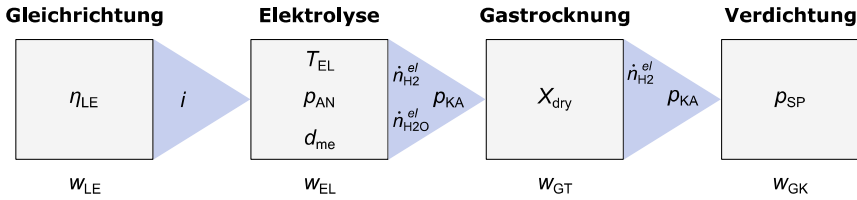


Abbildung 3.1: Modellstruktur mit den Parametern der jeweiligen Prozessschritte

Zur dimensionslosen Betrachtung des Prozesses werden die Energieverbräuche durch die spezifische technische Arbeit der Prozessschritte w_k ausgedrückt. Diese ergibt sich nach Gleichung 3.2 aus der jeweiligen Leistung P_k und der realen Produktionsrate der gesamten Anlage $\dot{n}_{H_2}$.

$$w_k = \frac{\int P_k dt}{\int \dot{n}_{H_2} dt} \quad (3.1)$$

Die Leistungselektronik wird durch einen lastpunktabhängigen Wirkungsgrad η_{LE} abgebildet. Die Modellierung der Leistungselektronik wird in Abschnitt 3.2 dargestellt. Durch die Leistungskonditionierung wird dem Elektrolyseur eine Stromdichte i vorgegeben.

Das Modell des Elektrolyseurs basiert auf den im vorherigen Abschnitt aufgeführten Modellen von Einzelzellen. Diese werden für die energetischen Betrachtungen erweitert und auf die gewählte Methodik angepasst. Durch eine Skalierung der Einzelzelle und eine Abbildung der Systemperipherie kann somit ein Modell des gesamten Elektrolyseurs erstellt werden. Zur Ermittlung der spezifischen Arbeit des Elektrolyseurs ist die Vorgabe einer Betriebstemperatur T , eines Anodendrucks p_{an} und einer Membrandicke δ_{me} notwendig. Die Modellierung des Elektrolyseurs wird in Abschnitt 3.1 vorgenommen. Dabei wird auch auf die Parametrierung des Modells mit Messdaten aus Einzelzellmessungen eingegangen.

Die spezifische Arbeit der Gastrocknung wird durch die Vorgabe der erforderlichen Restfeuchte X_{dry} und den Ausgangsparametern der Elektrolyse bestimmt. Dazu zählen die Produktionsrate von Wasserstoff $\dot{n}_{H_2}^{el}$, der Wasserdampfanteil $\dot{n}_{H_2O}^{el}$ und der Kathodendruck p_{ka} . Die Modellierung der Gastrocknung wird in Abschnitt 3.3 vorgenommen.

Die abschließende Verdichtung auf den vorgegebenen Speicherdruck ist durch die spezifische Arbeit w_{gk} gekennzeichnet. Diese wird durch den Eingangsdruck p_{ka} und dem Speicherdruck p_{st} bestimmt. Die Modellierung der Verdichtung erfolgt in Abschnitt 3.4. Die Implementierung des Modells und die anschließende Simulation erfolgt mit Matlab/Simulink.

3.1 Modellierung des Elektrolyseurs

Die Modellierung des Elektrolyseurs basiert auf dem in Abbildung 2.7 gezeigten Verfahrensfließbild. Durch die spezifische Darstellung des Prozesses kann die energetische Betrachtung des Stacks durch ein Flächenelement erfolgen. Dazu wird zunächst ein elektrochemisches Modell eines Flächenelements erstellt. Der periphere Verbrauch wird maßgeblich durch das Thermomanagement bestimmt. Daher wird eine Modellierung des Thermomanagements für das Flächenelement, den Stack und das gesamte System vorgenommen. Abschließend können die Komponenten der Peripherie abgebildet werden.

3.1.1 Elektrochemisches Modell eines Flächenelements

3.1.1.1 Partialdruck in der Elektrode

Zur Berechnung der Nernstspannung nach Gleichung 2.8 und der Permeationsströme nach Gleichung 2.11 werden die Partialdrücke der Produktgase in den Elektrodenschichten benötigt. Diese ergeben sich aus den Partialdrücken der Gasgemische in den Kanälen der Anoden- und Kathodenseite. Die Absolutdrücke in dem Anodenkanal p_{AK} und dem Kathodenkanal p_{KK} entsprechen dabei dem vorgegebenen Elektrolyseurdruck der jeweiligen Seite. Die Berechnung der Partialdrücke in den Elektrodenschichten erfolgt mit den in Abbildung 3.2 gezeigten Parametern.

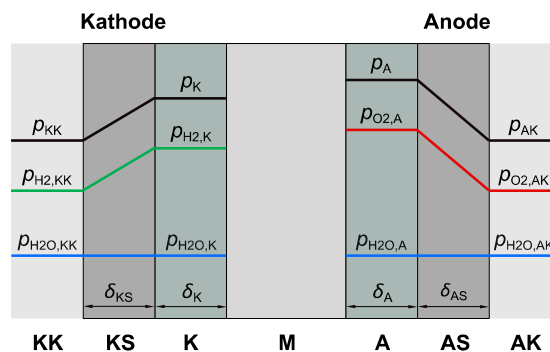


Abbildung 3.2: Parameter zur Berechnung der Partialdrücke in den Elektrodenschichten für einen Betriebszustand mit M: Membran; A: Anode; K: Kathode; AS: Anoden-Stromkollektor; KS: Kathoden-Stromkollektor; AK: Anodenkanal; KK: Kathodenkanal

Die Gasgemische innerhalb der Kanäle setzen sich aus den Produktgasen ($p_{\text{O2,AK}}$; $p_{\text{H2,KK}}$) und einem Wasserdampfanteil ($p_{\text{H2O,AK}}$; $p_{\text{H2O,KK}}$) zusammen. Die

Partialdrücke der permeierten Produktgase werden zur Vereinfachung der Rechnung nicht berücksichtigt. Begründet wird diese Vereinfachung damit, dass per Definition nach Abschnitt 2.1.4 der Wasserstoffanteil im Sauerstoff während des Betriebs kleiner zwei Prozent sein muss. Für den permeierten Sauerstoffanteil wird angenommen, dass dieser an dem Platinkatalysator der Kathode mit Produktwasserstoff umgesetzt wird [27]. Der Einfluss auf die Permeation und die Nernstspannung ist für diese Annahme kleiner ein Prozent.

Die Partialdrücke der Gasgemische in den Kanalstrukturen können für die Anodenseite nach Gleichung 3.2 und für die Kathodenseite nach Gleichung 3.3 berechnet werden.

$$p_{AK} = p_{O_2,AK} + p_{H_2O,AK} \quad (3.2)$$

$$p_{KK} = p_{H_2,KK} + p_{H_2O,KK} \quad (3.3)$$

Die Wasserdampfanteile $p_{H_2O,AK}$ und $p_{H_2O,KK}$ ergeben sich entsprechend Abschnitt 2.2.3 aus den Sättigungsdampfdrücken von Wasser in den Produktgasen. Auch hier können zur Ermittlung des Wasserdampfpartialdrucks Literaturdaten verwendet werden [45]. Es wird deutlich, dass der Wasserdampfpartialdruck bei Änderung des Absolutdrucks annäherungsweise konstant bleibt. So beträgt der Wasserdampfpartialdruck in Wasserstoff bei 80° C und atmosphärischem Absolutdruck etwas 0,474 bar. Wird der Absolutdruck auf 50 bar erhöht, steigt der Wasserdruckanteil lediglich um 0,015 bar auf 0,489 bar.

Zur Berechnung der Partialdrücke in den Elektroden-schichten aus den Druckzuständen in den Kanalstrukturen kann zwischen dem stromlosen Zustand und einem Betriebszustand mit definierter Stromdichte unterschieden werden. Für den stromlosen Fall ergibt sich ein Druckausgleich zwischen den Elektroden-schichten und der Kanalstruktur. Die Druckzustände sind für diesen Fall in der Elektroden-schicht und der Kanalstruktur identisch. Wird das Zellelement mit einem Strom beaufschlagt und damit eine Produktion von Wasserstoff ermöglicht, stellt sich eine Druckdifferenz des Wasserstoffs zwischen der Elektrode und der Kanalstruktur ein. Diese Druckdifferenz $\Delta p_{H_2}^{KK-KS}$ kann mit einem gehemmten Stofftransport $\dot{n}_{H_2}^{KS}$ innerhalb der Elektroden-schicht und der Gasdiffusionslage begründet werden. Die zugrundeliegenden Mechanismen sind Diffusions- sowie Konvektionsprozesse [29]. Mit dem Gesetz von Darcy und dem Fick'schen Gesetz kann für den Stofftransport $\dot{n}_{H_2}^{KS}$ der Zusammenhang nach Gleichung 3.4 hergestellt werden.

$$\dot{n}_{H_2}^{KS} = \frac{\varepsilon_{diff}^{KS}}{\delta_{KS}} \Delta p_{H_2}^{KK-KS} + \frac{k_f^{KS}}{\delta_{KS}} \Delta p_{H_2}^{KK-KS} \quad (3.4)$$

Dabei werden mit ε_{diff}^{KS} und k_f^{KS} der Diffusionskoeffizient und die hydraulische Leitfähigkeit bezeichnet. δ_{KS} gibt die Dicke des Stromkollektors wieder. Alle drei Größen werden als konstant betrachtet. Für einen stationären Zustand entspricht der Stoffstrom über den Stromkollektor $\dot{n}_{H_2}^{KS}$ der Produktionsrate von Wasserstoff $\dot{n}_{H_2}^{prod}$. Es ergibt sich mit dem Faraday'schen Gesetz Gleichung 3.5.

$$\dot{n}_{H_2}^{KS} = \dot{n}_{H_2}^{prod} = \frac{i}{2F} = \Delta p_{H_2} \left(\frac{\varepsilon_{diff}^{KS} + k_f^{KS}}{\delta_{KS}} \right) \quad (3.5)$$

Durch Umstellen kann mit Gleichung 3.6 ein direkter Zusammenhang zwischen der Stromdichte i und der Druckerhöhung $\Delta p_{H_2}^{KK-KS}$ gefunden werden. Die Konstanten können durch den Faktor A_{KS} ersetzt werden. Damit ergibt sich der in [27] beschriebene lineare Zusammenhang zwischen der Druckerhöhung $\Delta p_{H_2}^{KK-KS}$ und der Stromdichte i . Für die Anodenseite kann ein analoger Zusammenhang aufgestellt werden.

$$\Delta p_{H_2}^{KK-KS} = \frac{\delta_{KS}}{2F(\varepsilon_{diff}^{KS} + k_f^{KS})} \cdot i = A_{KS} \cdot i \quad (3.6)$$

Die Konstanten A_{KS} für die Kathodenseite und A_{AS} für die Anodenseite sind abhängig von der Beschaffenheit der Stromkollektoren. Sie sind für jeden Zellaufbau charakteristisch und können aus experimentellen Daten der im Betrieb erreichten Gasreinheit ermittelt werden. Für diese Arbeit werden die Daten von [27] verwendet. Darin wird A_{KS} mit 2,4 bar cm² A⁻¹ und A_{AS} mit 2,8 bar cm² A⁻¹ angegeben.

Zusammengefasst ergeben sich für die Partialdrücke der Produktgase in den Elektroden die Gleichungen 3.7 und 3.8.

$$p_{H_2,K} = p_{H_2,KK} + iA_{KS} = p_{KK} - p_{H_2O,KK} + iA_{KK} \quad (3.7)$$

$$p_{O_2,A} = p_{O_2,AK} + iA_{AS} = p_{AK} - p_{H_2O,AK} + iA_{AK} \quad (3.8)$$

Für die Kathodenseite ergeben sich die in Abbildung 3.3 dargestellten Druckverläufe. Der absolute Druck des Kanals wird dabei mit 1 bar (links) bzw. 4 bar (rechts) als konstant vorgeben.

Es wird deutlich, dass eine Erhöhung des Absolutdrucks im Kanal eine direkte Erhöhung des Wasserstoffdrucks in der Elektrodenschicht zur Folge hat. Die Druckerhöhung durch gehemmten Stofftransport ist unabhängig vom Absolutdruck. Damit sinkt der Einfluss der Druckerhöhung $\Delta p_{H_2}^{KK-KS}$ mit steigendem Druckniveau des Elektrolyseurs. Bei einem atmosphärischen Betrieb mit einer Stromdichte von 2 A cm⁻² beträgt der Anteil der Druckerhöhung $\Delta p_{H_2}^{KK-KS}$ etwa 90 Prozent. Wird der Druck auf 4 bar erhöht, sinkt der Anteil von $\Delta p_{H_2}^{KK-KS}$ auf etwa 58 Prozent.

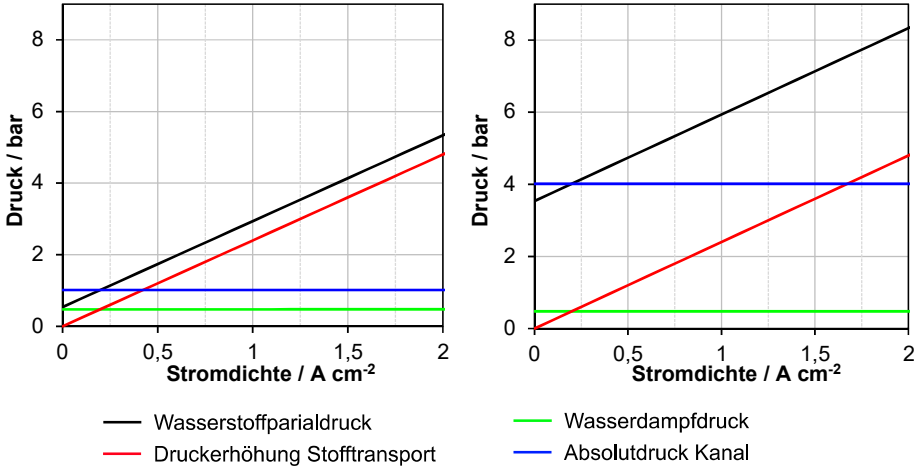


Abbildung 3.3: Partialdruckanteile der Kathodenseite für die konstanten Absolutdrücke links: 1 bar und rechts: 4 bar aufgetragen über der Stromdichte

3.1.1.2 Polarisationskurve

Die Polarisationskurve gibt die Zellspannung U_{zelle} in Abhängigkeit von der Stromdichte i wieder (Abschnitt 2.1.4). Sie wird nach Gleichung 2.6 benötigt, um den Spannungswirkungsgrad der Elektrolysezelle zu berechnen. Dabei muss die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Polarisationskurve berücksichtigt werden. In Abschnitt 2.1.4 wurde mit Gleichung 2.7 bereits gezeigt, dass sich die Zellspannung additiv aus der Nernstspannung und den Überspannungen der Zelle ergibt. Zur Modellierung der Polarisationskurve werden die drei in Abschnitt 2.1.3 erläuterten Überspannungen verwendet [29].

Nernstspannung

Die Nernstspannung ergibt sich aus den lokalen Partialdrücken der Produktgase an den Elektroden. Dabei müssen ebenfalls die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Druckerhöhungen infolge von gehemmten Stofftransport über die Stromkollektoren berücksichtigt werden. Es wird die Annahme getroffen, dass durch konstruktive Maßnahmen über den Betriebsbereich eine ausreichende Wasserversorgung sichergestellt werden kann. Die Aktivität des Eduktwassers $a_{\text{H}_2\text{O}}$ kann damit zu eins gesetzt werden. Mit dieser Annahme und Gleichung 2.8 ergibt sich Gleichung 3.9.

$$U_{\text{nernst}} = \frac{\Delta G^0}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^{\text{ref}}}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^{\text{ref}}} \right) \quad (3.9)$$

Durch die enthaltenen Partialdrücke p_{O_2} und p_{H_2} wird die Druckabhängigkeit der Polarisationskurve ausgedrückt. Abbildung 3.4 zeigt die Nernstspannungen für verschiedene Elektrolyseurdrücke bei 20° C.

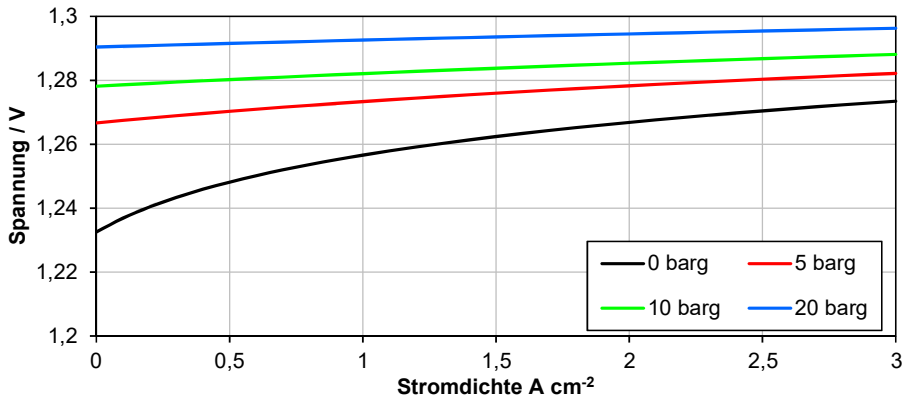


Abbildung 3.4: Nernstspannung für verschiedene Drücke bei 20 °C

Bei einer Stromdichte von 0 A cm⁻² tritt kein Stofftransport auf. Die Erhöhung der Nernstspannung mit steigendem Druck der Produktgase entspricht an diesem Betriebspunkt der isothermen Volumenänderungsarbeit der Produktgase. Für Standardbedingungen entspricht die offene Zellspannung 1,23 V. Wird der Absolutdruck beider Produktgase auf 20 bar erhöht, steigt die offene Zellspannung um etwa 5 Prozent auf 1,29 Volt. Die Volumenänderungsarbeit der Produktgase wird innerhalb des Elektrolyseurs durch elektrische Energie aufgebracht.

Für Stromdichten größer 0 A cm⁻² ergibt sich eine zusätzliche Erhöhung der Nernstspannung durch die in Abschnitt 3.1.1.1 beschriebene Partialdruckerhöhung der Produktgase in den Elektrodenschichten. Dieser zusätzliche Anstieg der Nernstspannung nimmt für steigende Druckniveaus der Produktgase ab, da die in Abschnitt 3.1.1.1 beschriebene Druckerhöhung unabhängig vom Absolutdruck ist.

Aktivierungsüberspannungen

Die Abbildung der Aktivierungsverluste kann durch die Verwendung der Butler-Volmer Gleichung erfolgen. Es ergibt sich die in Gleichung 3.10 dargestellte Abhängigkeit der Aktivierungsüberspannung von der aufgetragenen Stromdichte [72].

$$\eta_{\text{akt}} = \frac{RT}{F} \left[\frac{1}{\alpha_{\text{an}}} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{1}{2i_{0,\text{an}}} \right) + \frac{1}{\alpha_{\text{ka}}} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{1}{2i_{0,\text{ka}}} \right) \right] \quad (3.10)$$

Dabei wird die Annahme getroffen, dass die Reaktionen in den Elektrodenschichten bei gleicher Temperatur T ablaufen. Die Durchtrittsfaktoren der Anoden- und Kathodenkatalysatoren werden mit α_{an} und α_{ka} bezeichnet. Die Austauschstromdichten werden mit $i_{0,\text{an}}$ und $i_{0,\text{ka}}$ bezeichnet. Zur einfacheren Beschreibung können die Parameter der Anoden- und Kathodenkatalysatoren zusammengefasst werden. Es ergibt sich für die vollständige Beschreibung der Aktivierungsüberspannung der Kathoden- und Anodenseite die Gleichung 3.11.

$$\eta_{\text{akt}} = \alpha \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (3.11)$$

Die Durchtrittsfaktoren werden durch den Faktor α und die Austauschstromdichten durch i_0 ausgedrückt. Der Arkussinus kann für kleine Stromdichten durch den natürlichen Logarithmus angenähert werden. Die Parameter α und i_0 sind abhängig von den Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren, sowie der Temperatur. Für eine gegebene Konfiguration einer Zelle können die Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur aus experimentellen Messungen gewonnen werden. Dieser empirische Ansatz wird auch in diesem Modell verwendet. Die enthaltenden Parameter werden am Ende des Abschnitts über ein Datenfitting aus experimentellen Messungen ermittelt. Die Unterscheidung der Aktivierungsverluste von Anoden- und Kathodenkatalysator ist mit dem vereinfachten Ansatz nicht mehr möglich. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ist eine Unterscheidung aber nicht notwendig.

Ohmsche Überspannungen

Nach Gleichung 2.10 aus Abschnitt 2.1.3 ergeben sich die ohmschen Überspannungen ΔU_{ohm} aus den ionischen und den elektronischen Widerständen. Der ionische Widerstand der Membran R_{mem} ergibt sich nach Gleichung 3.12 aus der Membrandicke δ_{mem} und der Leitfähigkeit von Nafion σ_{mem} , welche sich nach Gleichung 3.13 ergibt [18].

$$R_{\text{mem}} = \frac{\delta_{\text{mem}}}{\sigma_{\text{mem}}} \quad (3.12)$$

$$\sigma_{\text{mem}} = (0,005139\lambda - 0,00326) \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (3.13)$$

Die Leitfähigkeit hängt neben der Temperatur T auch von der Feuchte λ der Membran ab. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wird die Feuchte nach [18] konstant zu 25 angenommen.

In der Literatur werden Möglichkeiten zur Berechnung der elektrischen Widerstände der Zelle gegeben [29]. Diese Werte sind abhängig von der Geometrie der Zelle und der verwendeten Materialien, sowie der Kontaktierung der Komponenten. Für das entwickelte Modell werden die elektrischen Widerstände durch den Faktor R_{ele} ausgedrückt. Der ohmsche Widerstand ist für alle Betriebspunkte identisch. Er wird einmalig aus den experimentellen Daten ermittelt und für die weitere Parametrierung übernommen.

Parametrierung der Polarisationskurve

Zur vollständigen Beschreibung der Polarisationskurven müssen die Faktoren α und i_0 aus Gleichung 3.11 und der elektrische Widerstand R_{ele} aus Gleichung 2.10 aus experimentellen Daten ermittelt werden. Dazu werden Polarisationskurven bei atmosphärischen Bedingungen und verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Die Messzelle hat eine aktive Zellfläche von 25 cm². Die verwendete MEA ist eine Standardeinheit der Firma Solvicore (Herstellerbezeichnung #066-13-1 C003).

Anodenseitig wird als Stromkollektor ein Titansinterkörper mit einer Dicke von 1,35 mm verwendet. Zur Verminderung der Kontaktwiderstände ist dieser mit einer Goldschicht versehen. Kathodenseitig wird ein Karbonpapier der Firma Torrey mit einer Dicke von 350 µm verwendet. Jeder Messpunkt wird aus der Mittelung dreier Einzelmessungen bestimmt. In Abbildung 3.5 sind die Messpunkte für verschiedene Stromdichten und Temperaturen dargestellt. Die eingezeichneten Linien stellen die entsprechenden Ergebnisse der Simulation dar, welche sich aus der Gesamtgleichung 2.7 ergeben. In Tabelle 3.1 sind die verwendeten Parameter der Simulation dargestellt. Die mit *k* markierten Parameter sind der Literatur entnommen. Die mit *l* gekennzeichneten Werte ergeben sich aus den experimentellen Untersuchungen.

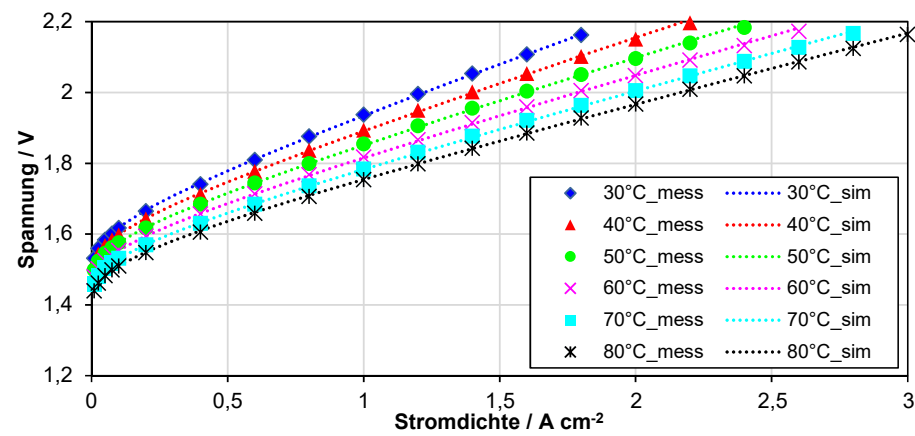


Abbildung 3.5: Polarisationskurven aus der Messung (Punkte) und der Simulation (Linien) für verschiedene Betriebstemperaturen der Zelle

Tabelle 3.1: Verwendete Parameter zur Bestimmung der Polarisationskurven

Temp. [°C]	A_{KK}^k [bar cm ² A ⁻¹]	A_{AK}^k [bar cm ² A ⁻¹]	A^l [V]	i_0^l [10 ⁻⁸ A cm ⁻²]	R_{ele}^l [Ω]	R_{mem}^k [Ω]
30	2,4	2,8	0,02803	21,8	0,096	0,159
40	2,4	2,8	0,02483	5,71	0,096	0,140
50	2,4	2,8	0,02344	4,15	0,096	0,123
60	2,4	2,8	0,02232	3,36	0,096	0,109
70	2,4	2,8	0,02141	2,95	0,096	0,098
80	2,4	2,8	0,02038	1,97	0,096	0,088

Die Abbildung 3.6 zeigt den Vergleich der verwendeten Polarisationskurve bei 50° C mit der in Abschnitt 2.3 gezeigten Polarisationskurve eines aktuellen kommerziellen Systems. Die verwendeten Polarisationskurven entsprechen somit annähernd dem aktuellen Stand der Technik. Die Abweichung des Spannungswirkungsgrads zum aktuellen Stand der Technik

liegt für den Betrieb bei 50° C über den gesamten Betriebsbereich unter einem Prozentpunkt.

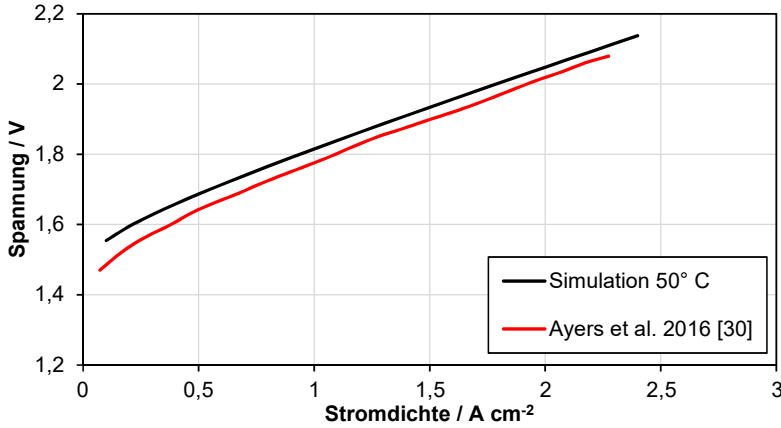


Abbildung 3.6: Vergleich der simulierten Polarisationskurve bei 50° C zum Stand der Technik nach [32]

3.1.1.3 Stoffbilanzen

Zur Berechnung des Faradaywirkungsgrads nach Abschnitt 2.1.3 ist die Bilanzierung der Gasströme notwendig. Zusätzlich muss zur Berechnung der Leistung der Versorgungspumpen die benötigte Wassermenge ermittelt werden. Die Stoffströme ergeben sich aus der Bilanzierung der Produktionsströme $\dot{n}_{O_2}^{prod}$, $\dot{n}_{H_2}^{prod}$ und $\dot{n}_{H_2O}^{prod}$ und den Permeationsströme $\dot{n}_{O_2}^{per}$, $\dot{n}_{H_2}^{per}$ und $\dot{n}_{H_2O}^{per}$. Abbildung 3.7 zeigt die auftretenden Stoffströme der Elektrolysezelle an einem Flächenelement. Die Größen werden molar und in spezifischer Form bezogen auf einen Quadratzentimeter angegeben.

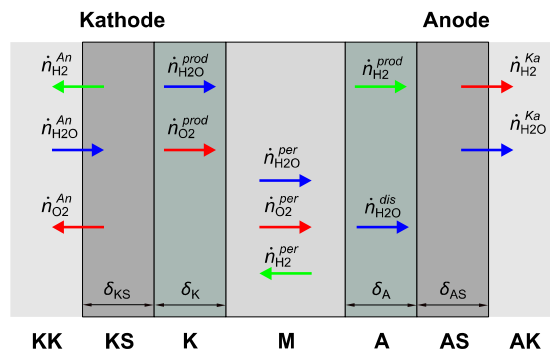


Abbildung 3.7: Stoffströme an einem Flächenelement mit den Komponenten Membran (M), Kathode (K), Anode (A), Stromkollektoren (KS, AS) und den Kanalstrukturen (KK, AK)

Das Modell dient zur Ermittlung der Stoffströme innerhalb des Kanals. Dazu zählen auf der Anodenseite die Ströme der Produktgase $\dot{n}_{O_2}^{An}$ und $\dot{n}_{H_2}^{An}$, sowie der Wasserstrom $\dot{n}_{H_2O}^{An}$.

Kathodenseitig werden die Größen $\dot{n}_{\text{H}_2}^{Ka}$ und $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{Ka}$ ermittelt. Dabei wird die Annahme getroffen, dass der permeierte Sauerstoff am Platinkatalysator mit Wasserstoff zu Wasser reagiert, wobei der Wasserstrom $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{dis}$ entsteht. Die Bilanzierung der Ströme des Anodenkanals ergeben die Gleichungen 3.14 bis 3.16.

$$\dot{n}_{\text{H}_2,\text{an}} = \dot{n}_{\text{H}_2,\text{per}} \quad (3.14)$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2,\text{an}} = \dot{n}_{\text{O}_2,\text{prod}} - \dot{n}_{\text{O}_2,\text{per}} \quad (3.15)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{an}} = -\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{prod}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{per}} \quad (3.16)$$

Für die Kathodenseite folgt aus der Bilanzierung die Gleichungen 3.17 und 3.18.

$$\dot{n}_{\text{H}_2,\text{ka}} = \dot{n}_{\text{H}_2,\text{prod}} - \dot{n}_{\text{H}_2,\text{per}} - 2\dot{n}_{\text{O}_2,\text{per}} \quad (3.17)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{ka}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{per}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{dis}} \quad (3.18)$$

Die Produktionsströme $\dot{n}_{\text{O}_2}^{prod}$, $\dot{n}_{\text{H}_2}^{prod}$ und $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{prod}$ können mit dem faradayschen Gesetz berechnet werden. Es ergeben sich die Gleichungen 3.19 bis 3.21.

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O},\text{prod}} = \frac{i_{\text{zelle}}}{2F} \quad (3.19)$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2,\text{prod}} = \frac{i_{\text{zelle}}}{2F} \quad (3.20)$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2,\text{prod}} = \frac{i_{\text{zelle}}}{4F} \quad (3.21)$$

Die Permeation der Produktgase lässt sich nach [27] durch Diffusionsprozesse über die Membran beschreiben. Dabei gilt weiterhin die Annahme aus Abschnitt 3.1.1.1, dass die Partialdruckanteile der permeierten Stoffe klein gegenüber den Partialdrücken der Produktgase sind. Es ergeben sich die Gleichungen 3.22 und 3.23.

$$\dot{n}_{\text{H}_2,\text{per}} = \frac{\varepsilon_{\text{H}_2}(T)}{\delta_{\text{mem}}} p_{\text{H}_2,\text{ka}} \quad (3.22)$$

$$\dot{n}_{\text{O}_2,\text{per}} = \frac{\varepsilon_{\text{O}_2}(T)}{\delta_{\text{mem}}} p_{\text{O}_2,\text{an}} \quad (3.23)$$

Mit den bekannten Stoffströmen kann der Faradaywirkungsgrad mit Gleichung 2.6 dargestellt werden. Abbildung 3.8 zeigt den Faradaywirkungsgrad für verschiedene Druckniveaus des Elektrolyseurs bei einer Membrandicke von 200 μm .

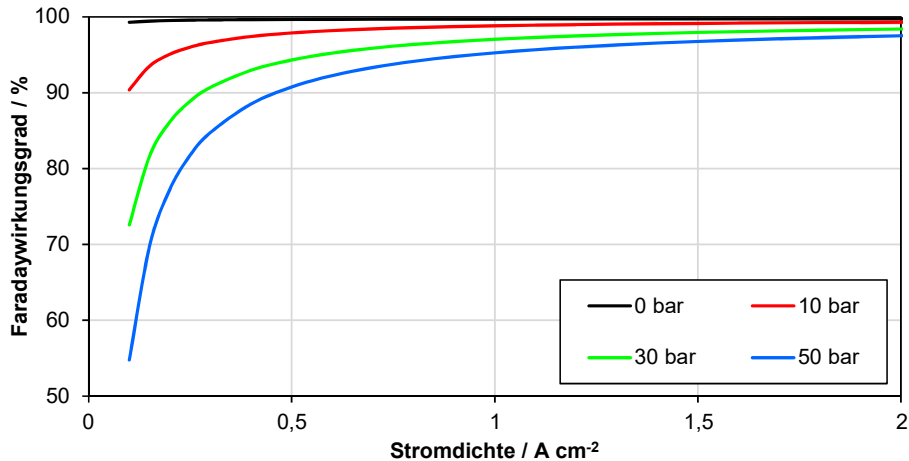


Abbildung 3.8: Faradaywirkungsgrad für verschiedene Druckbereiche für einen Betrieb bei 80° C und einer Membrandicke von 200 µm

Für Stromdichten größer 1 A cm⁻² ist der Faradaywirkungsgrad bis zu einem Druck von 50 bar größer als 95 Prozent. Unterhalb dieses Betriebspunkts fällt der Faradaywirkungsgrad in Abhängigkeit vom Druck deutlich ab. Für den atmosphärischen Betrieb beispielsweise sinkt der Faradaywirkungsgrad bei einem Betrieb von 0,2 A cm⁻² um 0,2 Prozentpunkte auf 99,5 Prozent im Vergleich zum Betriebspunkt bei 1 A cm⁻². Bei 50 bar ergibt sich eine Reduzierung von etwa 14 Prozentpunkten auf 81,7 Prozent für die beiden genannten Betriebspunkte. Durch die Erhöhung des Drucks bei gleicher Membrandicke wird somit der Massenverlustanteil erhöht.

3.1.2 Thermomanagement

Das Thermomanagement bestimmt die notwendige Heiz- bzw. Kühlleistung des Systems, um eine geforderte Betriebstemperatur des Stacks einhalten zu können. Es ergibt sich aus der Betrachtung aller im System auftretenden Wärmequellen und -senken. Wärmesenken sind im Folgenden durch negative Werte charakterisiert. Zur Modellierung werden drei Systemebenen betrachtet. Zunächst erfolgt die Bilanzierung eines Flächenelements unter Berücksichtigung der Reaktionswärme und der Verdampfungsenthalpie des Wasserdampfanteils. Anschließend wird ein thermisches Modell des Stacks erstellt, welches Wärmeverluste an die Umgebung berücksichtigt. Mit diesen Modellen wird abschließend das Thermomanagement des gesamten Systems besprochen. Dabei werden zusätzliche Wärmeverluste des Systems berücksichtigt und die jeweiligen Anteile verglichen.

3.1.2.1 Wärmebilanz eines Flächenelements

Die Wärmebilanz eines Flächenelements beschreibt die spezifische Wärmemenge, welche für den Ablauf der Reaktion aufgebracht werden muss bzw. während der Reaktion an die Umgebung abgegeben wird. Bei der Bilanzierung wird berücksichtigt, dass die

Produktgase nach der Elektrolysereaktion vollständig mit Wasserdampf gesättigt vorliegen. Die Wärmebilanz ergibt sich somit aus der Betrachtung der spezifischen Reaktionswärme $\dot{q}_{\text{rea}}$ und der spezifischen Verdampfungswärme der Wasserdampfanteile $\dot{q}_{\text{vap}}$. Die spezifische Wärmemenge eines Zellelements $\dot{q}_{\text{zelle}}$ ergibt sich damit nach Gleichung 3.24.

$$\dot{q}_{\text{zelle}} = \dot{q}_{\text{vap}} + \dot{q}_{\text{rea}} \quad (3.24)$$

Die Reaktionswärme $\dot{q}_{\text{dis}}$ setzt sich nach Abschnitt 2.1.2 aus dem Wärmeanteil der Reaktionsenthalpie und der Verlustwärme der Überspannungen zusammen. Sie kann aus der Differenz der Zellspannung und der thermoneutralen Spannung nach Gleichung 3.25 berechnet werden.

$$\dot{q}_{\text{rea}} = (U_{\text{zelle}} - U_{\text{th}}) \cdot i \quad (3.25)$$

Die aktuelle Zellspannung U_{zelle} ergibt sich nach Gleichung 2.7 aus der Polarisationskurve. Die thermoneutrale Zellspannung U_{th} kann nach Abschnitt 2.1.2 mit der Reaktionsenthalpie ermittelt werden.

Die Wärmemenge zur Verdampfung des Wasseranteils in den Produktgasen ergibt sich aus der molaren Verdampfungsenthalpie von Wasser ΔH_{vap} und der zu verdampfenden Wassermenge $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O(d)}}^{\text{ges}}$. Die Wassermenge berücksichtigt dabei sowohl den Anoden- als auch Kathodenanteil. Das negative Vorzeichen gibt an, dass es sich um eine Wärmesenke handelt. Die molare Verdampfungsenthalpie ΔH_{vap} kann der Literatur entnommen werden [55].

$$\dot{q}_{\text{vap}} = -\Delta H_{\text{vap}} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2\text{O(d)}}^{\text{ges}} \quad (3.26)$$

Die verdampfte Wassermenge $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O(d)}}^{\text{ges}}$ berechnet sich mit dem Wasserdampfanteil X_k und der Gasmenge $\dot{n}_k$ des jeweiligen gesättigten Produktgases. Die Wasserdampfanteile für die gesättigten Produktgasströme können Abbildung 2.10 entnommen werden. Wird das ideale Gasgesetz angewendet, kann der Wasserdampfanteil durch die Partialdrücke ausgedrückt werden. Es ergibt sich die Herleitung in Gleichung 3.27.

$$\dot{q}_{\text{vap}} = -\Delta H_{\text{vap}} \sum X_k \cdot \dot{n}_k = -\Delta H_{\text{vap}} \sum \frac{p_{\text{H}_2\text{O,k}}}{p_k - p_{\text{H}_2\text{O,k}}} \cdot \dot{n}_k \quad (3.27)$$

Abbildung 3.9 zeigt den Vergleich der Wärmebilanzen nach Gleichung 3.24 für einen Betrieb mit atmosphärischem Druck (a) und für einen Gleichdruckbetrieb bei 3 bar (b) über den Betriebsbereich bis 3 A cm^{-2} . Die schwarze Linie zeigt die gesamte Wärmebilanz eines Flächenelements. Die rote Linie gibt die Reaktionswärme $\dot{q}_{\text{rea}}$ und die grüne Linie die Verdampfungsenthalpie $\dot{q}_{\text{vap}}$ wieder.

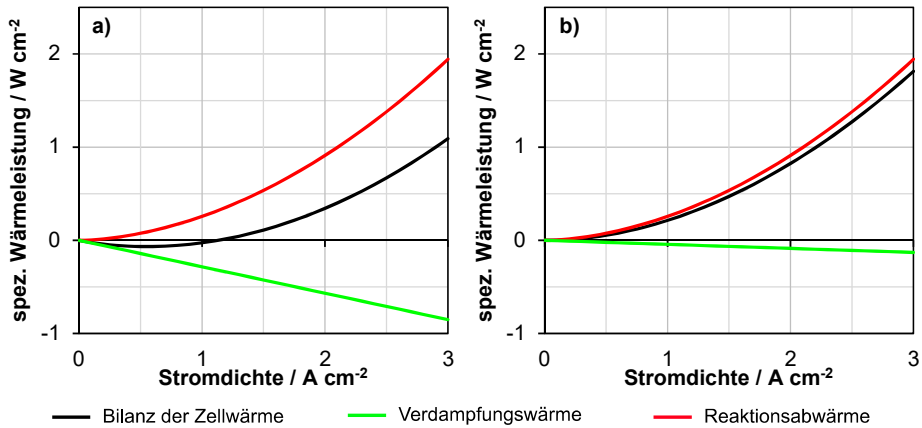


Abbildung 3.9: Wärmebilanz eines Zellelements für den Betrieb bei 80° C und a) atmosphärischen Betrieb und b) 3 bar Gleichdruckbetrieb

Im atmosphärischen Betrieb übersteigt die notwendige Verdampfungswärme bis zu einer Stromdichte von etwa 1,1 A cm⁻² die Verlustwärme der Reaktion (Abbildung 3.9 a). In der Bilanz kühlt die Zelle somit unterhalb dieses Betriebspunkts aus. Soll die Zelle auf einer konstanten Betriebstemperatur gehalten werden, ist systemseitig eine Heizung notwendig. Oberhalb des Betriebspunkts von 1,1 A cm⁻² muss die anfallende Verlustwärme durch eine Kühlung ausgekoppelt werden. Der thermoneutrale Betriebspunkt ist abhängig von den vorgegebenen Betriebsparametern. Wird beispielsweise der Wasserdampfanteil durch eine Erhöhung des Elektrolysedrucks reduziert, verschiebt sich der thermoneutrale Betriebspunkt zu kleineren Werten. Bereits bei einem Gleichdruckbetrieb von 3 bar liegt die Verdampfungswärme über dem gesamten Betriebsbereich unterhalb der Verlustwärme der Reaktion (Abbildung 3.9 b). Ein thermoneutraler Betriebspunkt des Zellelements ist damit nicht mehr vorhanden. Durch den geringeren Anteil der Verdampfungswärme steigt die abzuführende Wärmemenge. Bei einem Betriebspunkt von 3 A cm⁻² liegt die abzuführende Wärmemenge des Gleichdruckbetriebs nach Abbildung 3.9 b bei etwa 1,8 W cm⁻². Sie ist damit 66 Prozent größer als die Wärmemenge bei gleichem Betriebspunkt und atmosphärischem Betrieb. Die angegebenen thermoneutralen Betriebspunkte besitzen für die verwendeten Polarisationskurven aus Abschnitt 3.1.1.2 Gültigkeit. In Abhängigkeit der Verlustwärme aus den Überspannungen ändern sich die thermoneutralen Betriebspunkte bei der Verwendung von anderen Polarisationskurven.

3.1.2.2 Thermisches Modell des Stacks

Das thermische Modell des Stacks berücksichtigt einen Verlustwärmestrom durch Wärmeübertragung an den Rahmenelementen der Einzelzellen und der Endplatten. Durch die Bilanzierung des Verlustwärmestroms $\dot{Q}_{\text{diss}}^{\text{stack}}$ und des skalierten Wärmestroms des Zellelements $\dot{Q}_{\text{zellen}}$ aus vorhergehendem Abschnitt ergibt sich die gesamte Kühl- bzw.

Heizleistung des Stacks $\dot{Q}_{\text{stack}}$. Die im Stack auftretenden Wärmeströme sind in Abbildung 3.10 gezeigt.

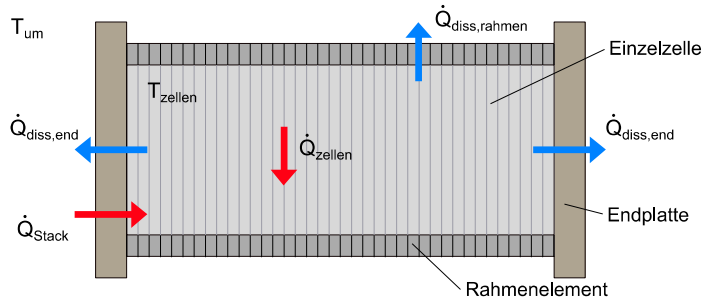


Abbildung 3.10: Wärmebilanz des Stacks mit Berücksichtigung der Verlustwärmeströme

Der Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{diss,rahmen}}$ wird über die Außenflächen der Zellenrahmen an die Umgebung abgegeben. Zusätzlich ergibt sich jeweils ein Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{end}}$ an den Endplatten des Stacks. Diese Verlustwärmeströme sind abhängig von der Geometrie des Stacks und der Differenz zwischen der Zelltemperatur T und der Umgebungstemperatur T_{um} . Die Bilanzierung der spezifischen Wärmeströme ergibt den zur Temperierung des Stacks notwendigen spezifischen Wärmestrom $\dot{q}_{\text{stack}}$ nach Gleichung 3.28.

$$\dot{q}_{\text{stack}} = \dot{q}_{\text{zelle}} - \dot{q}_{\text{diss}} = \dot{q}_{\text{zelle}} - \dot{q}_{\text{rahmen}} - 2\dot{q}_{\text{end}} \quad (3.28)$$

Zur Bestimmung des Wärmedurchgangs $q_{\text{diss},i}$ über die Rahmenelemente und die Endplatten wird die Gleichung 3.29 verwendet.

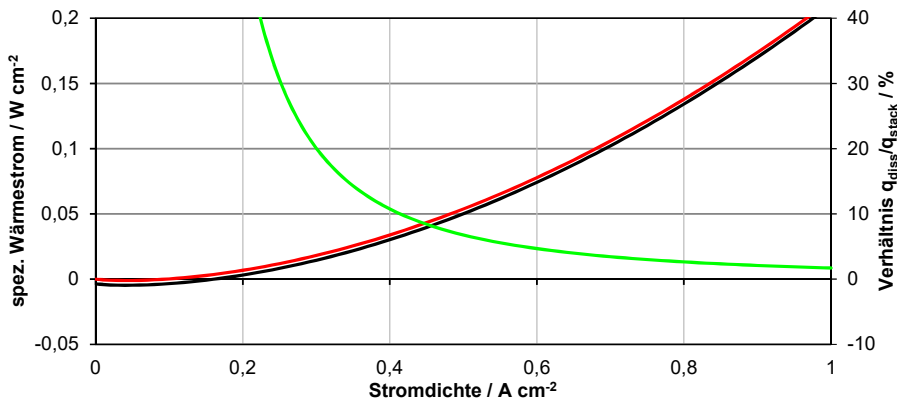
$$\dot{q}_k = k_k \cdot \frac{A_k}{A_{\text{stack}}} \cdot (T - T_{\text{um}}) \quad (3.29)$$

Darin bezeichnen k_k die Wärmedurchgangskoeffizienten und A_k die Durchgangsflächen der Dissipationsströme. Das Verhältnis zwischen den Durchgangsflächen und der Zellfläche des Stacks A_{stack} ist abhängig von der Dimensionierung des Stacks. Dabei tritt ein Skalierungseffekt auf, der anhand zweier Stackgrößen dargestellt und verglichen werden soll. Dazu werden die Geometrien eines 1,25-MW-Stacks der Firma Siemens und eines 100-kW-Stacks des Forschungszentrum Jülich verwendet. Die Bestimmung der Parameter für die gewählten Geometrien ist im Anhang 9.1 gegeben. Es ergeben sich die in Tabelle 3.2 dargestellten Parameter.

Tabelle 3.2: Parameter nach Anhang 9.1 zur Berechnung der Verlustwärme zweier Stackgeometrien

	1,25 MW Stack	100 kW Stack
$k_{\text{rahmen}} [\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$	2,5	2,5
$k_{\text{end}} [\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$	3,6	3,6
$A_{\text{rahmen}} / A_{\text{stack}} [10^{-7} \text{m}^2/\text{cm}^2]$	228,6	346,8
$A_{\text{end}} / A_{\text{stack}} [10^{-7} \text{m}^2/\text{cm}^2]$	5	17,9

Mit Gleichung 3.28 und Gleichung 3.29 ergibt sich aus den in Tabelle 3.2 aufgeführten Parametern bei einer Betriebstemperatur von 80°C der spezifische Verlustwärmestrom $\dot{q}_{\text{diss}}$ des 1,25-MW-Stacks zu $3,65 \cdot 10^{-3} \text{ W cm}^{-2}$. Der 100-kW-Stack weist bei dieser Temperatur mit $5,98 \cdot 10^{-3} \text{ W cm}^{-2}$ einen um 64 Prozent höheren Wärmeverlust auf. Der Einfluss des Wärmeverlusts auf die Wärmebilanz eines Flächenelements für den 1,25-MW-Stack bei einem Betrieb von 80°C ist in Abbildung 3.11 gezeigt. Die rote Linie zeigt die Wärmebilanz aus Abschnitt 3.1.2.1 für einen Gleichdruckbetrieb bei 3 bar, die schwarze Linie zeigt die gesamte Bilanz eines Flächenelements mit Berücksichtigung der Wärmeverluste und die grüne Linie gibt das Verhältnis beider Wärmeströme wieder.

**Abbildung 3.11: Wärmebilanz eines Flächenelements für die Geometrie eines 1,25-MW-Stacks**

Es zeigt sich, dass der Einfluss der Verlustwärme für große Stromdichten vernachlässigbar ist. So liegt der Wärmeverlust oberhalb einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} unterhalb von 2 Prozent. Im Bereich der kleinen Stromdichten steigt der Einfluss der Verlustwärme. Bei einer Stromdichte von $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ liegt der Anteil bereits bei 10 Prozent und bei einer Stromdichte von $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ steigt der Anteil auf etwa 54 Prozent. Für den 100-kW-Stack beträgt das Verhältnis bei $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ etwa 20 Prozent und bei $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ etwa 99 Prozent. Im Rahmen der Arbeit werden die spezifischen Verlustwärmeströme des

1,25-MW-Stacks verwendet. Der Einfluss auf die Systemleistung wird in Kapitel 4 untersucht.

Der spezifische Wärmestrom $\dot{q}_{\text{stack}}$ zur Temperierung des Stacks wird über die Wasserkreisläufe zur Verfügung gestellt. Die benötigte spezifische Wassermenge $\dot{m}_{\text{zelle}}$ kann nach Gleichung 3.30 mit der Wärmekapazität des Wassers $c_{p,\text{H}_2\text{O}}$ bestimmt werden.

$$\dot{q}_{\text{stack}} = c_{p,\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{\dot{m}_{\text{zelle}}}{A_{\text{zelle}}} \cdot \Delta T \quad (3.30)$$

Darin bezeichnet ΔT die Temperaturdifferenz zwischen der Ein- und Austritts-temperatur des Wassers einer Zelle. Für den Betrieb des Elektrolyseurs wird festgelegt, dass die Temperaturdifferenz 5°C nicht überschreiten darf. Es muss somit eine Regelung hinterlegt werden, welche die Wassermenge entsprechend regelt. Abbildung 3.12 zeigt den Regelkreis zur Regulierung der Durchflussmenge $\dot{m}_{\text{cell}}$.

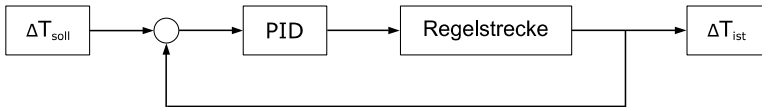


Abbildung 3.12: Einfacher Regelkreis zur Regelung des Stackdurchflusses mit einem PID-Regler auf eine Sollwertvorgabe der Temperaturdifferenz

Die Sollwertvorgabe bezieht sich auf die maximale Temperaturdifferenz ΔT_{soll} . Durch die Verwendung eines PID-Reglers wird die Stellgröße $\dot{m}_{\text{zelle}}$ vorgegeben. Dabei muss die Mindestdurchflussmenge der Pumpen berücksichtigt werden. Diese beträgt im Rahmen der Arbeit 10 Prozent der maximalen Durchflussrate. Unterschreitet die Stellgröße die Mindestdurchflussrate, sind Temperaturdifferenzen kleiner 5°C möglich. Abbildung 3.13 zeigt in Schwarz den Verlauf der Temperaturdifferenz und in Rot den Durchfluss über der Stromdichte.

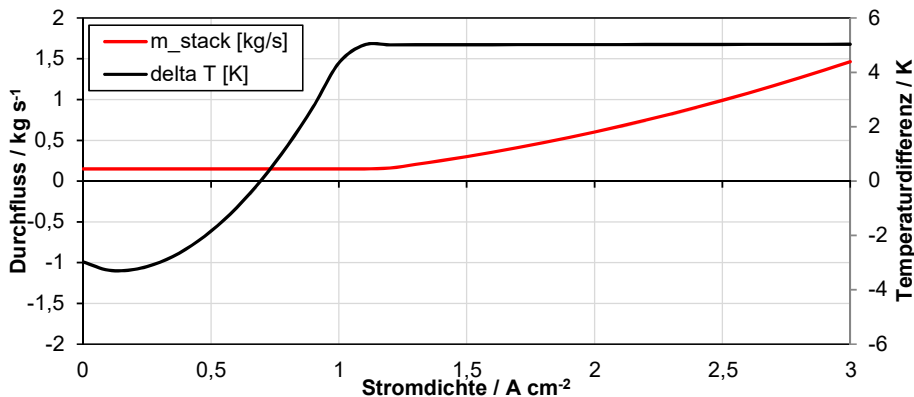


Abbildung 3.13: Durchflussregelung des Stacks mit der Durchflussmenge (rot) und der sich einstellenden Temperaturdifferenz (schwarz)

Durch den in Abschnitt 3.1.2.1 gezeigten Verlauf der benötigten Wärmemenge stellt sich unterhalb von $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ eine negative Temperaturdifferenz ein. Hier wird das Auskühlen der Stacks deutlich. Die Regelung der Durchflussmenge setzt ein, wenn die Differenz von 5° C überschritten wird.

3.1.2.3 Thermomanagement des Systems

Im vorherigen Abschnitt wurde das thermische Modell des Stacks vorgestellt. Daraus leitet sich das gesamte Thermomanagement des Elektrolyseurs ab. Ziel ist es, den Stack mit der entsprechenden Wärmemenge zu versorgen, um eine vorgegeben mittlere Betriebstemperatur der Zellen einhalten zu können. Dabei sind systemseitig neben dem Stack weitere Wärmesenken zu berücksichtigen. Dies sind Verlustwärmeströme an den Rohrleitungen und den Gasabscheidern, sowie die Heizleistung für die Frischwasserversorgung. Abbildung 3.14 zeigt die im Elektrolyseur auftretenden Wärmequellen und -senken.

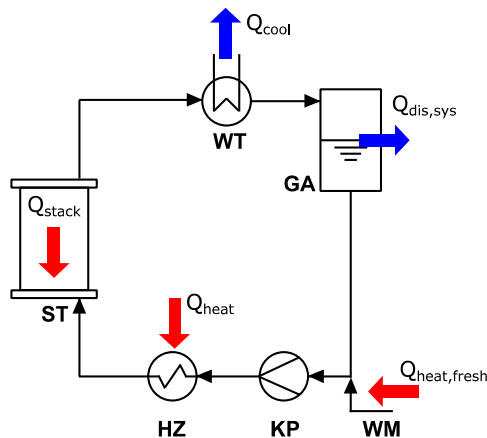


Abbildung 3.14: Wärmequellen und -senken des Elektrolyseurs an den Komponenten Stack (ST), Wärmetauscher (WT), Gasabscheider (GA), Heizung (HZ) und Wärmemanagement (WM)

Abhängig vom Betriebspunkt ergibt sich nach Abschnitt 3.1.2.2 eine Wärmef Aufnahme bzw. eine Wärmeabgabe des Stacks $\dot{Q}_{\text{stack}}$. Die benötigte Wärmemenge wird über die Heizleistung $\dot{Q}_{\text{heat}}$ zur Verfügung gestellt. Für Betriebspunkte mit einer Wärmeabgabe des Stacks wird durch eine Kühlung der Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{cool}}$ aus dem System ausgekoppelt. Weiterhin muss der Wärmeverlust $\dot{Q}_{\text{diss,sys}}$ berücksichtigt werden. Dieser ergibt sich aus Wärmedurchgangsprozessen an den Rohrleitungen und der Gasabscheider. Die Versorgung des Systems erfolgt mit Wasser, welches bei Umgebungstemperatur vorliegt. Die Heizung des Wassers auf die Betriebstemperatur erfordert den Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{heat,fresh}}$. Durch die Bilanzierung der Wärmeströme ergibt sich Gleichung 3.31. Dabei wird die Heizleistung $\dot{Q}_{\text{heat}}$ und die Kühlleistung $\dot{Q}_{\text{cool}}$ zur Systemwärmeleistung $\dot{Q}_{\text{sys}}$ zusammengefasst.

$$Q_{\text{sys}} = Q_{\text{stack}} - Q_{\text{diss}} - Q_{\text{heat}} \quad (3.31)$$

mit

$$Q_{\text{sys}} = Q_{\text{cool}}; Q_{\text{heat}} = 0 \quad \text{für } Q_{\text{sys}} > 0$$

$$Q_{\text{sys}} = Q_{\text{heat}}; Q_{\text{cool}} = 0 \quad \text{für } Q_{\text{sys}} < 0$$

Die Verlustwärmeströme des Systems werden analog zu Gleichung 3.29 berechnet. Auch für die Systemverluste soll ein Vergleich der Systemgrößen von 100 kW und 1,25 MW erfolgen. Tabelle 3.3 zeigt die verwendeten Parameter zu Bestimmung der Verlustwärmeströme. Die Ermittlung der gegebenen Parameter wird in Anhang 9.2 vorgestellt. Dabei wird eine Isolierung um die Rohrleitungen und die Gasabscheider berücksichtigt.

Tabelle 3.3: Parameter der Verlustwärmeströme an Rohrleitungen und Gasabscheidern nach Anhang 9.2

	100 kW	1,25 MW
$k_{\text{rohr}} [\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$	0,45	0,98
$k_{\text{abscheider}} [\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}]$	9	9
$A_{\text{rohr}} / A_{\text{stack}} [10^{-5} \text{m}^2/\text{cm}^2]$	1,97	0,9
$A_{\text{abscheider}} / A_{\text{stack}} [10^{-6} \text{m}^2/\text{cm}^2]$	7,95	1,37

Mit den angegebenen Parametern und Gleichung 3.29 können die spezifischen Verlustwärmeströme der Rohrleitung und der Gasabscheider berechnet werden. Dabei zeigt sich, dass die spezifische Verlustwärme der Rohrleitung keinen Skalierungseffekt aufweist und für beide Systemgrößen etwa $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ W cm}^{-2}$ beträgt. Der spezifische Verlustwärmestrom der Gasabscheider des 100-kW-Systems ist mit $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ W cm}^{-2}$ um den Faktor 6 größer als der entsprechende Wärmestrom des 1,25-MW-Systems. Werden alle Verlustwärmeströme am Stack und den Systemkomponenten betrachtet, zeigt sich, dass die Verluste an Rohrleitungen und Gasabscheidern für beide Systemgrößen etwa 14 Prozent des gesamten Verlustes ausmachen. Für die weiteren Untersuchungen wird mit den spezifischen Wärmeverlusten des 1,25-MW-Systems gerechnet.

Die Heizwärme zur Temperierung des Frischwassers kann entsprechend Gleichung 3.30 mit der Wärmekapazität des Wassers und dem Wasserbedarf eines Zellelements nach Abschnitt 3.1.1.3 bestimmt werden. Es ergibt der in Abbildung 3.15 gezeigte lineare Verlauf der Heizleistung für den Frischwasserbedarf bei einer Betriebstemperatur von 80° C.

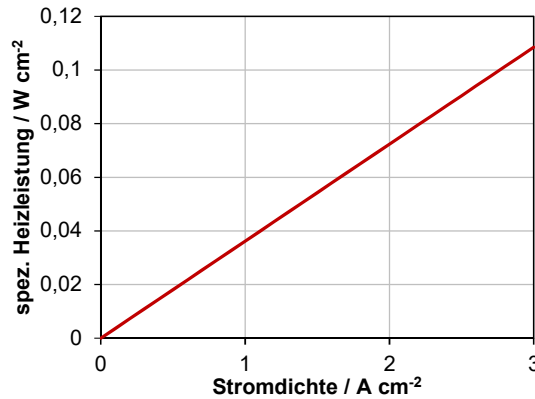


Abbildung 3.15: Verlauf der Heizleistung zur Temperierung der Frischwasserversorgung von Umgebungsbedingungen auf 80° C

Die Regelung der Systemwärmemenge Q_{sys} erfolgt mit einem zur Abbildung 3.12 vergleichbarem Regelkreis. Die Regelgröße ist die Temperaturvorgabe für den Stack. Die Vorgabe der Temperatur bezieht sich dabei auf die mittlere Zelltemperatur, welche sich nach Gleichung 3.32 berechnet.

$$T_{\text{soll}} = \frac{T_{\text{stack,in}} + T_{\text{stack,out}}}{2} = T_{\text{stack,in}} + \frac{\Delta T}{2} \quad (3.32)$$

Abbildung 3.16 zeigt die nach Gleichung 3.31 auftretenden Wärmeströme. Die Wärmemenge des Stacks wird nach dem Modell aus Abschnitt 3.1.2.2 ermittelt, die Heizleistung des Versorgungswassers kann durch die Verwendung der Wärmekapazität des Wassers aus den Stoffströmen nach Abschnitt 3.1.1.3 erfolgen und eine Abschätzung der Verluste durch Wärmedurchgang an Systemkomponenten wird in Anhang 9.2 gegeben.

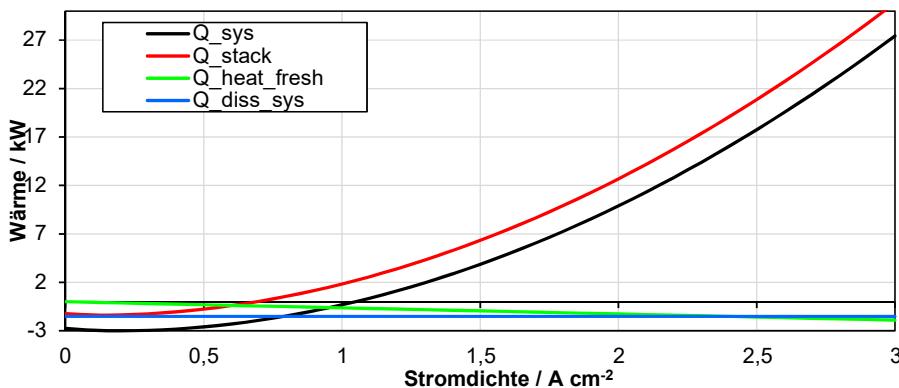


Abbildung 3.16: Wärmeströme des Systems

Das Thermomanagement des Systems wird durch die thermischen Eigenschaften des Stacks dominiert. So beträgt der Wärmeanteil des Stacks am Vollastpunkt 95 Prozent des gesamten Wärmestroms. Da systemseitig lediglich Wärmesenken auftreten, wird der thermoneutrale Punkt des Systems zu höheren Betriebspunkten verschoben. Für den Stack liegt der thermoneutrale Punkt bei $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ während er auf der Systemebene zu 1 A cm^{-2} verschoben wird.

3.1.3 Peripherer Verbrauch

Die Kühlpumpen stellen die wesentlichen Systemkomponenten mit parasitärem Verbrauch dar. Die Modellierung der Kühlpumpen beschränkt sich auf die Abbildung des Leistungsbedarfs der Pumpe für gegebene Lastpunkte. Dabei gilt weiterhin die Annahme aus Abschnitt 3.1.2.3, dass ein Minimaldurchfluss notwendig ist.

Die Berechnung der Pumpleistung erfolgt nach der Gleichung 3.33.

$$P_{\text{pump}} = \eta_{\text{pump}} \cdot \dot{V}_{\text{cool}} \cdot \Delta p \quad (3.33)$$

Der Durchfluss $\dot{V}_{\text{cool}}$ ist durch die Modellierung aus Abschnitt 3.1.2.2 bekannt. Die Ermittlung des Wirkungsgrads der Pumpe η_{pump} und der Druckverlust Δp wird im Folgenden vorgestellt.

Nach Abschnitt 2.2.1 werden für Elektrolyseure dieser Leistungsklasse Kreiselpumpen eingesetzt. Die Bestimmung des Wirkungsgrads folgt den Ausführungen von [73]. Im Gegensatz zu Verdrängerpumpen wird ein Betriebspunkt der Kreiselpumpe durch den Förderstrom, die Förderhöhe und die Drehzahl charakterisiert. Somit müssen zur Bestimmung des Wirkungsgrads alle Größen verwendet werden. Dies erfolgt durch die Verwendung der spezifischen Drehzahl nach Gleichung 3.34 [73].

$$n_q = n \frac{\sqrt{Q/f_q}}{(H_{\text{tot}}/z_{\text{st}})^{0,75}} \quad (3.34)$$

Für die Modellierung werden einstufige, einflutige Pumpen betrachtet. Damit können die Parameter f_q und z_{st} zu 1 gesetzt werden. Die Förderhöhe entspricht dem Druckverlust Δp und die Fördermenge dem Durchfluss des Stacks aus Abschnitt 3.1.2.2. Für die Drehzahl wird ein linearer Zusammenhang zum Durchfluss angenommen. Mit der spezifischen Drehzahl kann zur Ermittlung des Wirkungsgrads das allgemeine Kennfeld aus [73] genutzt werden.

Für die Abbildung der Pumpleistung muss nach Gleichung 3.34 der Druckverlust über den Stack über der Durchflussrate bekannt sein. Neben der Durchflussrate ergibt sich der Druckverlust aus der Geometrie der Kanalstrukturen. Durch konstruktive Maßnahmen kann somit der maximale Druckverlust begrenzt werden. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wird der maximale Druckverlust auf 2 bar festgelegt. Die Modellierung des Druckverlustes dient dazu das Teillastverhalten abbilden zu könne. Für die Kanalströmungen werden die Gleichungen der Rohrströmung vorausgesetzt. Damit

berechnet sich der Druckverlust über einen Kanal mit Gleichung 3.35 und den angegebenen Parametern.

$$\Delta p = \lambda_R \frac{L}{d} \rho \frac{w_f^2}{2} \quad (3.35)$$

λ_R Rohrbeiwert mit $Re = \frac{wd}{v}$ nach [74]

L Länge des Kanals

d Kanalbreite

w_f Stömungsgeschwindigkeit

ρ Dichte von Wasser

Der Rohrbeiwert ergibt sich aus der Reynoldszahl Re . Diese beschreibt das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften und charakterisiert somit den Strömungszustand. Es wird angenommen, dass die Rohrströmung in allen Betriebspunkten turbulent vorliegt. Abbildung 3.17 zeigt den Druckverlust über der relativen Leistung des Systems für einen maximalen Druckverlust von 2 bar.

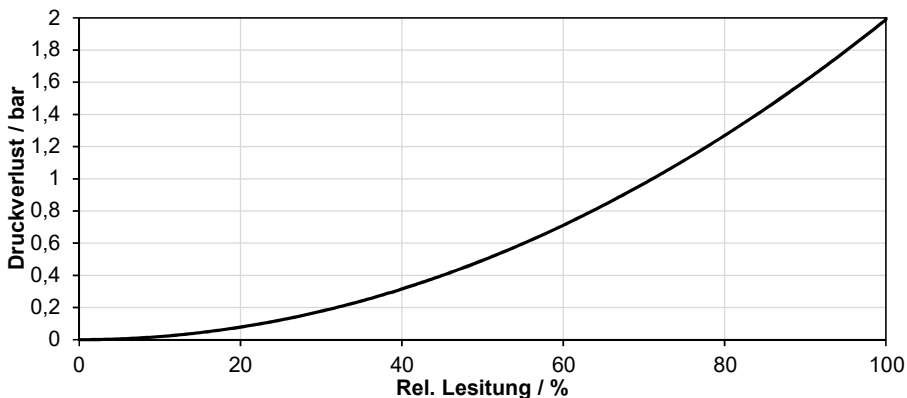


Abbildung 3.17: Druckverlust des Stacks

Die Berechnung der Pumpleistung der Versorgungspumpen wird ebenfalls mit Gleichung 3.33 durchgeführt. Aufgrund der geringen Fördermengen der Versorgungspumpen wird vereinfacht ein konstanter Wirkungsgrad von 50 Prozent angesetzt und somit der ungünstigste Betriebsfall abgebildet. Die Förderhöhe ergibt sich aus dem aktuellen Systemdruck des Systems. Die Pumpe muss den Förderstrom von Umgebungsdruck auf Systemdruck bringen.

3.2 Leistungselektronik

Die Modellierung der Leistungselektronik bildet die Verluste ab, die bei der Wandlung der elektrischen Leistung auftreten. Die Leistungselektronik wird dabei durch einen

Wirkungsgrad η_{LE} charakterisiert. Der auftretende spezifische Leistungsverlust kann mit Gleichung 3.37 berechnet werden.

$$P_{LE,Dis} = P_{zelle}(i) \left(\frac{1 - \eta_{LE}}{\eta_{LE}} \right) \quad (3.36)$$

Darin wird die spezifische Zelleistung mit P_{zelle} bezeichnet. Sie ergibt sich aus der Stromdichte und der entsprechenden Zellspannung.

Der Wirkungsgrad der Leitungselektronik ist abhängig vom aktuellen Lastpunkt. Dabei erfolgt eine Auslegung zum Erreichen hoher Wirkungsgrade üblicherweise auf den Punkt der Nennlast. Bei einer Verschiebung des Lastpunkts zu höheren bzw. niedrigeren Leistungen fällt der Wirkungsgrad ab. Dies ergibt sich aus der Erhöhung der Schaltverluste nach Abschnitt 2.2.2. Zur Abbildung dieses Effekts wird eine typische Kennlinie des Wirkungsgrads von thyristorbasierten Gleichrichtereinheiten verwendet [75]. Abbildung 3.18 zeigt diese Kennlinie des Wirkungsgrads in Abhängigkeit von der relativen Lastvorgabe.

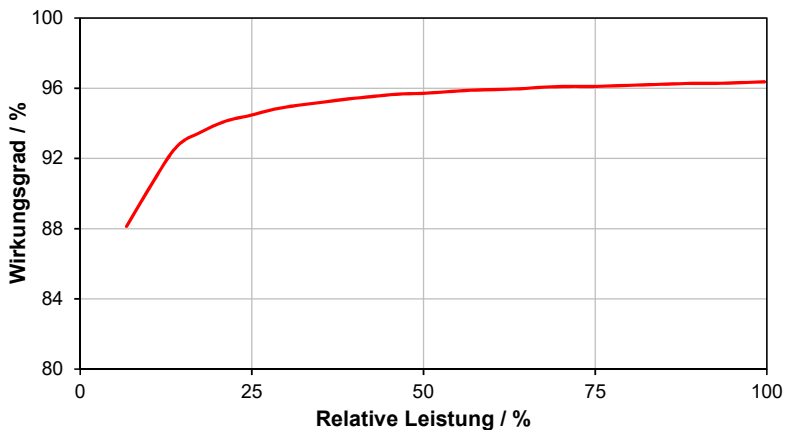


Abbildung 3.18: Wirkungsgradkennlinie eines thyristorbasierten Gleichrichters nach [75]

Die spezifische maximale Leistung ergibt sich aus dem nach Abschnitt 2.1.4 definierten Betriebsbereich und den Polarisationskurven nach Abschnitt 3.1.1.2. Für einen Betrieb bei 80° C und 3 A cm⁻² beträgt die spezifische Leistung 6,5 W cm⁻². Die relative Leistung der Leistungselektronik bezieht sich auf diesen maximalen Wert.

3.3 Gastrocknung

Das Modell der Gastrocknungsanlage soll den energetischen Aufwand zur Reduktion des Wasserdampfanteils im produzierten Wasserstoffstrom abbilden. Die Trocknung erfolgt dabei nach Abschnitt 2.2.3 in zwei Stufen. Zunächst wird mit einer Gaskühlung gegen die Umgebungstemperatur durch Kondensation ein großer Teil des Wassers ausgetragen. Wird bei atmosphärischem Druck eine Gaskühlung von 80° C auf 40° C durchgeführt,

kann nach Abbildung 2.10 etwa 91 Prozent des mitgeführten Wassers auskondensiert und abgeführt werden. Entsprechend den Ausführungen in Abschnitt 2.2.3 wird der energetische Aufwand der Gaskühlung gegen Umgebungstemperatur vernachlässigt.

Die zweite Trockenstufe erfolgt mit einer Temperaturwechseladsorptionsanlage nach dem Verfahrensfließbild in Abbildung 2.11. Der energetische Aufwand der Anlage ergibt sich aus der notwendigen Heizleistung P_{HZ} für den Desorptionsstrom und der Heizwärme $\dot{Q}_{Des}$. Die Heizwärme $\dot{Q}_{Des}$ muss aufgebracht werden, um dem Auskühlen des Trockenbetts durch die Adsorptionsenthalpie entgegen zu wirken. Es ergibt sich das in Abbildung 3.19 gezeigte Modell der TSA-Anlage.

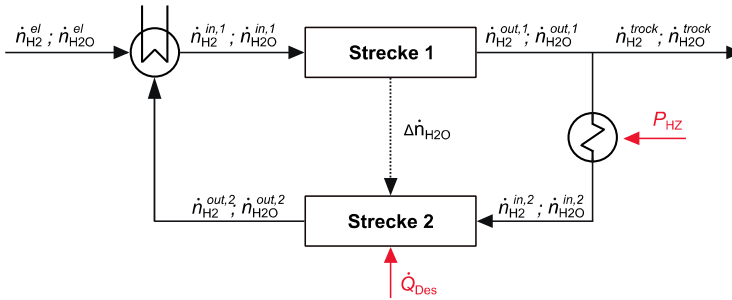


Abbildung 3.19: Modellierung einer TSA Anlage mit zwei Trockenstrecken und Rückführung des Desorptionsstroms

Die Berechnung der Trockenleistung beruht auf der Betrachtung der Stoffströme des Wasserstoffs $\dot{n}_{H_2}^i$ und der Wasserdampfanteile $\dot{n}_{H_2O}^i$. Die Nomenklatur der Ströme an den jeweiligen Ein- und Austrittspositionen ist der Abbildung 3.19 zu entnehmen. Entgegen der realen Verfahrensdurchführung soll der Prozess im Modell kontinuierlich abgebildet werden. Damit kann auf eine Bilanzierung des Beladungszustands nach Beendigung der Simulation verzichtet werden. Um den Prozess kontinuierlich abbilden zu können, wird die Annahme getroffen, dass die adsorbierte Wassermenge Δn_{H_2O} kontinuierlich auf die zweite Trockenstrecke übertragen wird. Damit entspricht die desorbierte Wassermenge des zweiten Bettes zu jedem Zeitpunkt der adsorbierten Wassermenge des ersten Bettes.

Die Heizleistung P_{HZ} für den Desorptionsstrom berechnet sich nach Gleichung 3.37.

$$P_{HZ} = c_{p,H_2} \cdot M_{H_2} \cdot \dot{n}_{H_2}^{in,2} \cdot \Delta T \quad (3.37)$$

Darin bezeichnet c_{p,H_2} die Wärmekapazität und M_{H_2} die molare Masse von Wasserstoff. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Adsorptionsstrom und dem Desorptionsstrom wird mit ΔT bezeichnet. Der Desorptionsgasstrom $\dot{n}_{H_2}^{in,2}$ ergibt sich in der Gleichung 3.38 aus der zu desorbierenden Wassermenge $\Delta \dot{n}_{H_2O}$ und dem möglichen Wasserdampfanteil $X_{H_2O}^{out,2}$ am Austritt des Desorptionsbetts.

$$\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{in},2} = \frac{1}{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out},2}} [\Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in},2}] \quad (3.38)$$

Die zu desorbierende Wassermenge $\Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ entspricht der Differenz aus der Wassermenge am Eintritt und am Austritt des ersten Trockenbetts. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich der Desorptionsstrom des zweiten Trockenbetts zum Gasstrom des ersten Trockenbetts addiert. Mit der relativen Wasserbeladung $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in},1}$ am Eintritt des ersten Trockenbetts ergibt sich Gleichung 3.39.

$$\dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{in},2} = \frac{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in},1}}{X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out},2} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in},1}} \dot{n}_{\text{H}_2}^{\text{El}} \quad (3.39)$$

Die relative Wassermenge am Eintritt des ersten Trockenbetts kann nach Abschnitt 2.2.3 aus Stoffdaten für den Sättigungspartialdruck ermittelt werden [45]. Für eine Temperatur von 40° C und atmosphärischem Druck beträgt die Beladung beispielsweise $0,08 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mol}_{\text{H}_2}^{-1}$.

Die Heizleistung $\dot{Q}_{\text{Des}}$ des Trockenbetts in der Regenerationsphase ergibt sich nach Gleichung 3.40 aus der Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} und der zu desorbierenden Wassermenge $\Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$.

$$\dot{Q}_{\text{Des}} = \Delta H_{\text{ads}} \cdot \Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.40)$$

Die Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} setzt sich aus der Bindungswärme und der Verdampfungsenthalpie von Wasser zusammen und kann der Literatur entnommen werden [76]. Die Adsorptionsenthalpie wird in dem Temperaturbereich konstant mit 48,6 kJ mol⁻¹ angenommen.

3.4 Gaskompression

Die mechanische Kompression auf den vorgegebenen Speicherdruck erfordert Volumenänderungsarbeit, die zur energetischen Bewertung des Prozesses ermittelt werden muss. Dazu wird die in Abschnitt 2.2.4 vorgestellte Gleichung 2.17 für einen isentropen Prozess verwendet. Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 erläutert, kann durch eine stufenweise ausgeführte Verdichtung die Volumenänderungsarbeit von isentropen Prozessen reduziert werden. Dabei wird zwischen den Stufen eine Gaskühlung durchgeführt, sodass die Eingangstemperatur und damit der Energiebedarf nach Gleichung 2.17 für die jeweilige Stufe reduziert werden kann. Die Anzahl der Stufen wird über eine maximale Gastemperatur definiert, die für die jeweilige Stufe erreicht werden darf. Dabei wird die Temperatur nach der Verdichtung mittels eines isentropen Verdichtungsprozesses eines realen Gases nach Gleichung 3.41 berechnet [77].

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (3.41)$$

Darin beziehen sich die Parameter mit dem Index 1 auf die Zustandsgrößen vor dem Verdichtungsprozess und der Index 2 kennzeichnet den Zustand nach der Verdichtung. Der Isentropenexponent ist abhängig vom Zustand des Drucks und der Temperatur. Für die Auslegung der Stufenverhältnisse wird ein konstanter Mittelwert von 1,5 gewählt. Zudem soll die maximale Gastemperatur von 135° C nicht überschritten werden. Die Kühlung des Gases führt zu einer konstanten Eingangstemperatur von 40° C. Mit Gleichung 3.41 ergibt sich ein Verdichtungsverhältnis von 2,6 pro Stufe. Abbildung 3.18 zeigt die Enddrücke der jeweiligen Stufen für eine Verdichtung auf 800 bar. Dabei werden die Prozesse mit einem Startdruck von 1 und 10 bar verglichen.

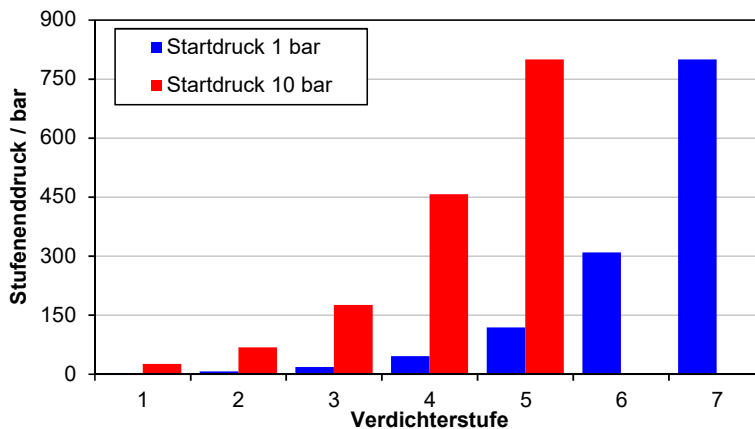


Abbildung 3.20: Enddrücke der jeweiligen Druckstufen für eine Verdichtung auf 800 bar mit einem Startdruck von 1 bar und 10 bar

Die Anzahl der Verdichterstufen hängt von dem gewählten Startdruck ab. In einer Power-to-Gas Anlage entspricht dieser Startdruck dem Druck der Kathodenseite des Elektrolyseurs. Bei einem Startdruck von 1 bar sind für die Verdichtung auf 800 bar 7 Stufen notwendig. Wird der Startdruck auf 10 bar angehoben, sind 5 Stufen ausreichend. Durch eine Anhebung des Ausgangsdrucks kann die Anzahl der Verdichterstufen somit reduziert werden. Tabelle 3.4 zeigt, welche Ausgangsdrücke vorgegeben werden müssen, um für einen Speicherdruck von 200 und 750 bar eine definierte Stufenanzahl zu erhalten.

Tabelle 3.4: Ausgangsdrücke zum Erreichen einer definierten Stufenanzahl für eine Verdichtung auf 200 bzw. 750 bar

	Speicherdruck	
	200 bar	750 bar
2 Stufen	29,6 bar	110,9 bar
3 Stufen	11,4 bar	42,7 bar
4 Stufen	4,4 bar	16,4 bar
5 Stufen	1,7 bar	6,3 bar

Durch die Erhöhung des Ausgangsdrucks von 1,7 bar auf 4,4 bar lässt sich für die Verdichtung auf einen Speicherdruck von 200 bar bereits eine Stufe einsparen. Dadurch können sich wirtschaftliche Vorteile ergeben. Der Einfluss des Ausgangsdrucks auf den Wirkungsgrad der Anlage wird in Abschnitt 5.2 untersucht. Für die Untersuchung werden die Stufen mit dem Verdichtungsverhältnis von 2,6 auf das jeweilige Druckniveau des Elektrolyseurs angepasst.

Bei der Bestimmung der realen Verdichterleistung muss der Wirkungsgrad des Verdichters berücksichtigt werden. Dieser hängt von der gewählten Technik des Verdichters ab. Großanlagen mit langsam laufenden Kolbenverdichtern für Speicherdrücke von 200 bar erreichen Wirkungsgrade bis zu 90 Prozent bezogen auf den isentropen Prozess. Bei einer Verdichtung auf 750 bar werden beispielsweise Membrankompressoren eingesetzt, die Wirkungsgrade um die 40 Prozent erreichen. Die angegebenen Wirkungsgrade werden für die jeweiligen Speicherdrücke berücksichtigt.

3.5 Zusammenfassung

Das Kapitel stellt das Modell zur Abbildung der PEM-Elektrolyse Anlage vor. Dabei werden die vier Prozessschritte der Leistungselektronik, des Elektrolyseurs, der Gastrocknung und der Gaskompression getrennt modelliert und besprochen. Die Modellierung des Elektrolyseurs erfolgt durch eine Abbildung eines Flächenelements mit den auftretenden Überspannungen und Stoffströmen. Dabei werden Verluste durch Permeationsvorgänge über die Membran berücksichtigt. Zur Anpassung des Modells auf den aktuellen Stand der Technik werden die Polarisationskurven an Messdaten von Einzelzellmessungen angepasst. Durch das Modell des Zellelements können damit der Spannungswirkungsgrad und der faradayscher Wirkungsgrad abgebildet werden. Der Spannungswirkungsgrad ist dabei stark von der Auslegung des Elektrolyseurs abhängig. Für den faradayschen Wirkungsgrad kann bereits festgestellt werden, dass sich für Betriebsbereiche unterhalb von 30 bar und Stromdichten größer 1 A cm^{-2} Werte oberhalb von 95 Prozent ergeben.

Durch die Abbildung des Thermomanagements kann der Energiebedarf der Systemkomponenten ermittelt werden. Dabei zeigt sich, dass für bestimmte Betriebsparameter hohe Heizleistungen anfallen. Diese Heizleistungen ergeben sich aus der Verdampfungsenthalpie für den Wasserdampfanteil in den Produktgasen und Verluste durch Wärmedurchgang an den Systemkomponenten.

Die weiteren Prozessschritte, wie Gastrocknung und Gaskompression, werden durch grundlegende physikalische Zusammenhänge abgebildet und auf die Anwendung in Power-to-Gas Anlagen übertragen.

4 Energetische Untersuchung des Elektrolyseurs

Für eine Bewertung des Elektrolyseurs im Kontext der Power-to-Gas Anlage muss eine optimierte Betriebsweise des Elektrolyseurs vorausgesetzt werden. Dazu wird in diesem Kapitel die energetische Untersuchung des Elektrolyseurs vorgenommen, um die optimalen Betriebsparameter zu bestimmen. Die betrachteten Parameter ergeben sich aus der Modellstruktur in Abbildung 3.1 zur Betriebstemperatur, zum Anodendruck und zur Membrandicke.

Die Membrandicke beeinflusst maßgeblich die ionischen und die faradayschen Verluste. Diese Verluste weisen zudem eine starke Temperatur- und Druckabhängigkeit auf. Zur Untersuchung und Darstellung der Parametereinflüsse auf die weiteren Verluste des Systems sollen die ionischen und faradayschen Verluste zunächst vernachlässigt werden. Dazu wird ein Elektrolyseur mit idealer Membran definiert und es werden die Parametereinflüsse für diesen Prozess untersucht. In Abschnitt 4.1 wird zunächst dargestellt, wie die Temperatur das Wärmemanagement des Systems beeinflusst. In Abschnitt 4.2 werden die entsprechenden Untersuchungen um die Druckabhängigkeit des Elektrolyseurs mit idealer Membran erweitert. Mit den Ergebnissen können die Werte für die optimalen Betriebsparameter Temperatur und Anodendruck in Abhängigkeit vom Betriebspunkt und Kathodendruck ermittelt werden.

In Abschnitt 4.3 werden die Verluste der Membran und deren Einfluss auf die Systemarbeit untersucht. Dabei wird zunächst auf die ionischen Verluste eingegangen und anschließend werden die faradayschen Verluste des Elektrolyseurs mit realer Membran behandelt. Mit den Ergebnissen kann entsprechend der Ergebnisse des vorherigen Abschnitts eine optimale Betriebsweise ermittelt werden. Zusätzlich wird eine optimale Auslegung der Membrandicke aufgezeigt.

Das Kapitel schließt mit einer Diskussion und Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse.

4.1 Temperatureinfluss auf die Verluste des Elektrolyseurs mit idealer Membran

Die auftretenden Verluste des Elektrolyseurs können zu den Verlusten des Stacks, der Heizung und der Kühl- und Versorgungspumpen zusammengefasst werden. Im Folgenden werden die Anteile getrennt besprochen und der Einfluss der Betriebstemperatur deutlich gemacht. Der Abschnitt schließt mit der Darstellung der gesamten Arbeit des Elektrolyseurs mit idealisierter Membran und der Einfluss der Temperatur auf die gesamte spezifische Arbeit des Elektrolyseurs.

4.1.1 Spezifische elektrische Arbeit des Stacks

Die spezifische elektrische Arbeit des Stacks ergibt sich nach Gleichung 3.1 aus der elektrischen Leistungsaufnahme des Stacks und der dabei produzierten Menge Wasserstoff. Die elektrische Leistungsaufnahme des Stacks ergibt sich aus der Stackspannung und dem aufgebrachten Strom am betrachteten Betriebspunkt. Nach Abschnitt 3.1.1.2 setzt sich die notwendige Spannung an einem vorgegebenen Betriebspunkt ohne Berücksichtigung des Wärmebilanz aus dem reversiblen Anteil und dem Verlustanteil aus den Überspannungen zusammen. Für die idealisierte Membran werden die ionischen und die faradayschen Verluste vernachlässigt. Die berücksichtigten Überspannungen sind nach Abschnitt 3.1.1.2 die Aktivierungsverluste, die elektrischen Widerstände der Zellbauteile und der Anstieg der Nernstspannung durch Druckerhöhung der Produktgase. Zur Beschreibung des Temperatureinflusses werden die reversiblen Anteile und die Verlustanteile zunächst getrennt dargestellt.

Die spezifische Arbeit zur reversiblen Produktion von Wasserstoff bei vorgegebenen Betriebsparametern ergibt sich nach Abschnitt 2.1.2 aus der Gibbs-Energie. Die Gibbs-Energie sinkt für steigende Temperaturen. Sie beträgt bei 30° C und atmosphärischen Druck etwa 117,2 MJ kg⁻¹ und sinkt für 80° C auf etwa 111,9 MJ kg⁻¹. Dies entspricht einer Reduzierung um etwa 4,5 Prozent. Eine generelle Temperatursteigerung um 10° C im Bereich zwischen 30° C und 80° C verringert die notwendige Arbeit zur idealen Produktion von Wasserstoff somit um etwa 0,8 MJ kg⁻¹.

Die Differenz aus der spezifischen Arbeit des Stacks und der reversiblen Arbeit zur Produktion von Wasserstoff ergibt den Verlustanteil des Stacks an dem vorgegebenen Betriebspunkt. Die Verlustanteile für Betriebstemperaturen zwischen 30° C und 80° C sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

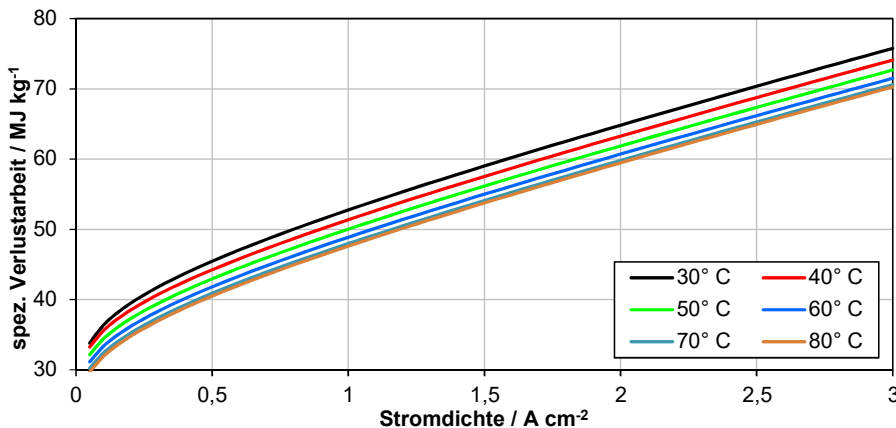


Abbildung 4.1: Temperatureinfluss auf die spezifische Verlustarbeit des Stacks des idealen Elektrolyseurs

Die Verluste des Stacks können durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur gesenkt werden. So reduziert eine Steigerung der Temperatur von 30° C auf 50° C abhängig vom Betriebspunkt die Verluste um 4 bis 6 Prozent. Wird die Temperatur von 30° C auf 80° C angehoben, können die Verluste um 7 bis 12 Prozent reduziert werden. Die Reduzierung der Verluste bei gesteigerten Temperaturen ergibt sich vorrangig aus der Reduzierung der Aktivierungsverluste. Da die Aktivierungsverluste für Betriebsbereiche kleiner 0,5 bis 1 A cm⁻² dominieren, ergeben sich in diesem Bereich die größeren relativen Änderungen der Verluste des Stacks bei einer Änderung der Betriebstemperatur. So ergeben sich die angegebenen relativen Änderungen von 6 bzw. 12 Prozent, an einem Betriebspunkt von 0,2 A cm⁻². Die angegebene Reduzierung von 4 bzw. 7 Prozent wurde an einem Betriebspunkt von 3 A cm⁻² ermittelt.

Wie bereits aus den Polarisationskurven aus Abschnitt 3.1.1.2 ersichtlich, steigen die Verluste für Betriebspunkte mit größerer Stromdichte deutlich an. Ab einer Stromdichte von 0,5 A cm⁻² kann der Anstieg in etwa linear abgeschätzt werden. Für die verwendeten Polarisationskurven ergibt sich für eine Stromdichteerhöhung um 1 A cm⁻² eine Erhöhung der Verluste um etwa 12 MJ kg⁻¹. So treten bei einer Stromdichte von 3 A cm⁻² um bis zu 50 Prozent höhere Verluste auf als bei einem Betrieb mit 1 A cm⁻². Bezogen auf den unteren Heizwert von Wasserstoff ergibt sich daraus ein Wirkungsgradverlust um etwa 10 Prozentpunkte.

4.1.2 Spezifische Heizarbeit

Das in Abschnitt 3.1.2 vorgestellte Thermomanagement zeigt, dass bei einem Betrieb unterhalb des thermoneutralen Betriebspunkts des Elektrolyseurs eine Heizleistung notwendig ist, um die auftretenden Wärmeverluste zu kompensieren. Der thermoneutrale Betriebspunkt stellt sich für ein Gleichgewicht zwischen den Wärmeverlusten des gesamten Systems und der Abwärme des Stacks aus Überspannungen ein. Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 gezeigt, sind die Wärmeverluste von der Betriebstemperatur des Elektrolyseurs abhängig. Abbildung 4.2 zeigt die spezifische Heizarbeit des Systems für verschiedene Temperaturniveaus zwischen 40° C und 80° C. Bei einer Betriebstemperatur von 30° C tritt keine Heizleistung auf.

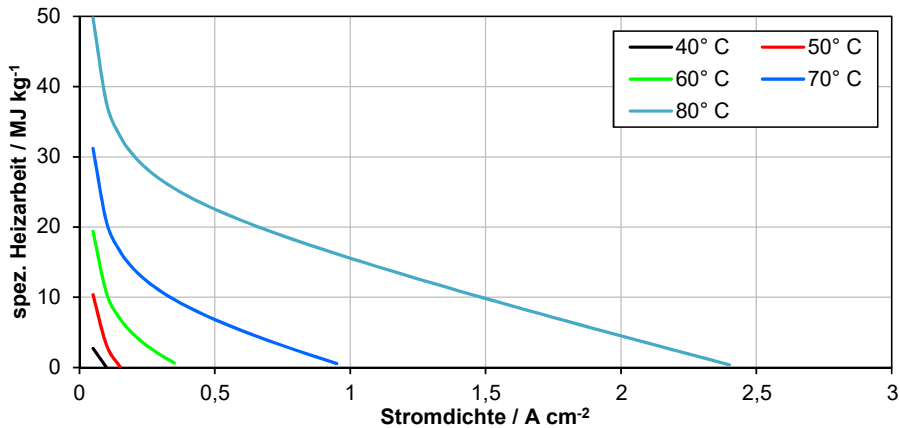


Abbildung 4.2: Spezifische Heizleistung des Elektrolyseurs für verschiedene Temperaturniveaus

Neben der Abhängigkeit der spezifischen Heizleistung von der Betriebstemperatur besteht ebenfalls eine Abhängigkeit vom Betriebspunkt. Die Schnittpunkte der dargestellten Kurven mit der Abszisse repräsentieren dabei für eine gegebene Temperatur die thermoneutralen Betriebspunkte des Elektrolyseurs. Durch die Erhöhung der Betriebstemperatur verschieben sich diese thermoneutralen Betriebspunkte zu höheren Stromdichten. Beispielsweise liegt der thermoneutrale Betriebspunkt für eine Betriebstemperatur von 50° C bei 0,2 A cm⁻². Wird das Temperaturniveau des Elektrolyseurs auf 80° C erhöht, verschiebt sich dieser Punkt zu einer Stromdichte von 2,4 A cm⁻².

Aus Abbildung 4.2 wird ebenfalls ersichtlich, dass steigende Betriebstemperaturen für einen Betrieb unterhalb des thermoneutralen Betriebspunkts eine Erhöhung der Heizarbeit verursachen. Zur Verdeutlichung wird der Betriebspunkt bei 0,5 A cm⁻² betrachtet. Für einen Betrieb bei 60° C liegt dieser Punkt oberhalb des thermoneutralen Betriebspunkts und es ist somit keine Heizleistung erforderlich. Wird die Temperatur auf 70° C erhöht, so beträgt die spezifische Heizarbeit bereits 7 MJ kg⁻². Eine weitere Erhöhung der Betriebstemperatur auf 80° C führt zu einer benötigten spezifischen Heizarbeit von 22,5 MJ kg⁻², was einer Steigerung von über 220 Prozent entspricht.

Zur Untersuchung der beschriebenen Effekte werden die in Abschnitt 3.1.2 eingeführten Wärmeanteile getrennt dargestellt. Dabei wird zwischen den Wärmeanteilen aus der Verdampfung des Wassers, der Dissipation durch Wärmeübergang, der Heizung der Frischwasserversorgung und der benötigten Reaktionswärme der Reaktionsenthalpie unterschieden. Die Darstellung der superpositionierten Anteile erfolgt in Abbildung 4.3 für den Betrieb bei 50° (a) und 80° C (b). Zusätzlich ist in rot jeweils die Abwärme des Stacks bei dem entsprechenden Temperaturniveau gegeben.

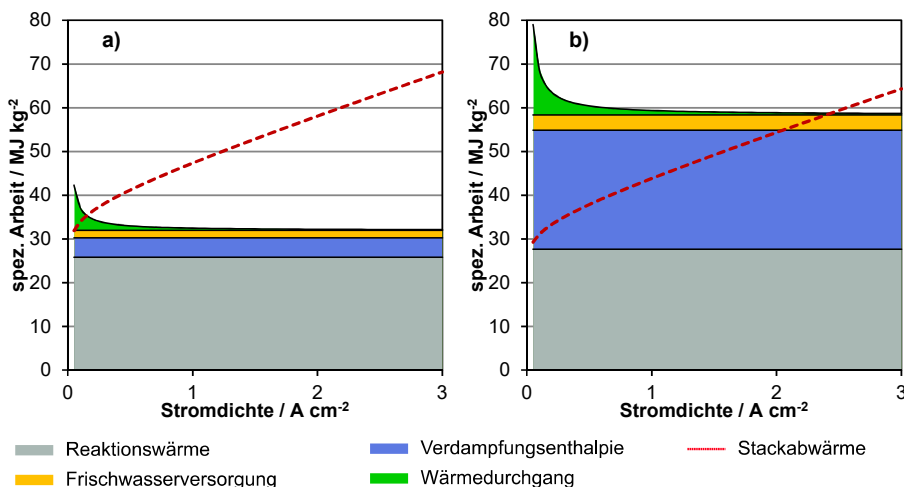


Abbildung 4.3: Spezifische Verlustanteile der Heizleistung bei einem Betrieb von a) 50° C und b) 80° C

Es wird deutlich, dass die Erhöhung der spezifischen Heizarbeit vorrangig durch die Erhöhung der notwendigen Verdampfungsenthalpie verursacht wird. Bei einem Anstieg der Betriebstemperatur von 50° auf 80° C erhöht sich der Anteil der Verdampfungsenthalpie von 4,4 MJ kg⁻¹ um den Faktor 6 auf 27,2 MJ kg⁻¹. Dies resultiert aus den in Abschnitt 3.1.1.1 beschriebenen Wasserdampfanteilen in den Produktgasen, welche mit steigender Temperatur zunehmen. Die weiteren Wärmeanteile steigen ebenfalls mit der Temperatur, auch wenn die relative Änderung jeweils deutlich geringer ausfällt. So steigt die notwendige spezifische Reaktionswärme bei einer Temperaturerhöhung von 50° auf 80° C um 7 Prozent auf 27,6 MJ kg⁻¹. Die Heizung der Frischwasserversorgung benötigt bei 80° C eine um 100 Prozent höhere spezifische Heizarbeit von 3,5 MJ kg⁻¹. Die Verlustleistung durch Wärmedurchgang ist unabhängig von der produzierten Menge Wasserstoff. Damit fällt der spezifische Anteil mit steigender Stromdichte ab. Bei einer Stromdichte von 0,1 A cm⁻² ergibt sich ein Anteil von 10 Prozent am gesamten Wärmebedarf des Systems. Bei 0,5 A cm⁻² liegt der Anteil nur noch bei 3 Prozent und bei 3 A cm⁻² unter 0,5 Prozent.

Dem beschriebenen Wärmebedarf des Elektrolyseurs steht die durch den Stack produzierte Abwärme gegenüber. In Abbildung 4.3 ist die Abwärme jeweils in rot eingezeichnet. Durch die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Reduzierung der Verlustarbeit des Stacks mit steigender Temperatur sinkt die zur Verfügung stehende Abwärme. Diese muss zusätzlich von der Heizung aufgebracht werden, sobald sich der Elektrolyseur unterhalb des thermoneutralen Betriebspunkt befindet. Eine Effizienzsteigerung des Stacks in diesem Betriebsbereich wird somit durch die zusätzliche Heizleistung aufgehoben.

4.1.3 Spezifische Pumparbeit

Die Kühlung der Stacks und die Versorgung mit Eduktwasser erfordert nach Abschnitt 3.1.3 Pumpleistung. Auch wenn unterhalb des thermoneutralen Betriebspunkts keine Kühlleistung erforderlich ist, müssen die Pumpen zur Versorgung der Stacks weiterhin mit der minimalen Durchflussrate betrieben werden. Die für das System entstehende Pumparbeit ist für verschiedene Temperaturniveaus in Abbildung 4.4 dargestellt.

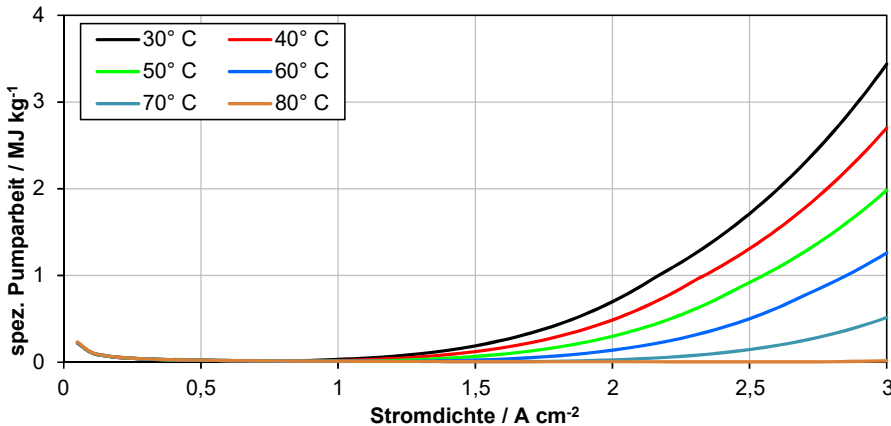


Abbildung 4.4: Spezifische Pumparbeit des idealen Elektrolyseurs für verschiedene Temperaturniveaus zwischen 30° und 80° C

Vergleichbar mit der Heizarbeit ist die spezifische Pumparbeit vom Betriebspunkt und vom Druckniveau des Elektrolyseurs abhängig. Bis zu einer Stromdichte von 1 A cm⁻² ergeben sich für alle Temperaturniveaus gleiche Verläufe. Die spezifische Pumparbeit reduziert sich dabei von 0,25 MJ kg⁻² auf Werte kleiner 0,01 MJ kg⁻¹ bei einer Stromdichte von 0,5 A cm⁻². Dieser Verlauf ergibt sich aus der konstanten Pumpleistung durch die Vorgabe der minimalen Durchflussrate. Da für Stromdichtebereiche kleiner 0,5 A cm⁻² keine oder nur sehr geringe Kühlleistungen notwendig sind, ist die Pumparbeit unabhängig von der Betriebstemperatur.

Bei der Überschreitung des thermoneutralen Betriebspunkts muss der Durchfluss erhöht werden, um die notwendige Kühlleistung zur Verfügung zu stellen. Der Anstieg der spezifischen Pumparbeit verläuft dabei exponentiell aufgrund des exponentiellen Anstiegs des Druckverlusts nach Abschnitt 3.1.3. In Abbildung 4.4 ist dargestellt, dass für steigende Betriebstemperaturen eine geringere Pumparbeit anfällt. Bei einem Betriebspunkt von 3 A cm⁻² ist für den 30° C Betrieb eine um 70 Prozent höhere spezifische Pumpleistung notwendig als für einen Betrieb bei 50° C. Für den 80° C liegt die spezifische Pumparbeit bei diesem Betriebspunkt mit 0,02 MJ kg⁻¹ nur geringfügig über der minimalen spezifischen Pumparbeit. Die geringeren Verlustanteile der Pumpen für gesteigerte Betriebstemperaturen ergeben sich aus der erhöhten Kühlleistung durch die in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Mechanismen. Insbesondere die Verdampfungsenthalpie unterstützt

somit die Kühlung des Systems. Für den Betrieb bei 80° C und den hier verwendeten Parametern ist damit nahezu keine spezifische Pumparbeit notwendig.

4.1.4 Optimales Temperaturniveau des Elektrolyseurs mit idealer Membran

Die vorhergehenden Abschnitte beschreiben den Temperatureinfluss auf die spezifischen Verlustanteile des Stacks, der Heizung und der Pumpen für den Elektrolyseur mit idealisierter Membran. Dabei konnte gezeigt werden, dass die spezifische Arbeit zur reversiblen Produktion von Wasserstoff und die Verluste des Stacks durch eine Erhöhung der Temperatur reduziert werden können. Das Gleiche gilt für die Pumpverluste oberhalb des thermoneutralen Betriebspunkts. Unterhalb des thermoneutralen Betriebspunkts sind die Pumpverluste unabhängig von der Temperatur. Daraus folgt ein entgegengesetzter Effekt für die spezifische Heizarbeit des Elektrolyseurs. Unterhalb des thermoneutralen Betriebspunkts nimmt die Heizarbeit mit steigender Temperatur zu. Befindet sich der Elektrolyseur oberhalb des thermoneutralen Betriebspunkts, hat die Temperatur keinen Einfluss auf die Heizarbeit.

Die beschriebenen Ergebnisse werden für die Ermittlung einer optimalen Betriebstemperatur genutzt. Dazu werden die in den Abschnitten 4.1.1 bis 4.1.3 ermittelten Anteile superpositioniert. Die resultierende spezifische Systemarbeit wird anschließend für verschiedene Temperaturniveaus ausgewertet. In Abbildung 4.5 sind die spezifischen Anteile für die Betriebstemperaturen von 30° (a), 50° (b), 70° (c) und 80° C (d) dargestellt. Die rot eingezeichnete Gerade verdeutlicht den unteren Heizwert von Wasserstoff bei Standardbedingungen.

Es wird deutlich, dass die spezifische Arbeit des Elektrolyseurs vom Energieaufwand zur Produktion des Wasserstoffs dominiert wird. Dieser liegt zwischen 61 Prozent und 78 Prozent des gesamten Energieaufwands des Elektrolyseurs. Den größten Anteil der Verlustarbeit haben trotz Vernachlässigung der Membranverluste die Verluste des Stacks. Der relative Anteil bezogen auf die gesamte Verlustarbeit liegt abhängig vom Betriebspunkt zwischen 48 und 98 Prozent. Die Temperaturabhängigkeit der Heizarbeit hat den größten Einfluss auf die Änderung der spezifischen Arbeit des Elektrolyseurs. So steigt der Anteil der Heizarbeit für einen Betrieb bei 0,5 A cm⁻² von 0 Prozent bei 50° C auf 36 Prozent bei 80° C an. Dies gilt allerdings nur für Betriebsbereiche unterhalb des thermoneutralen Betriebspunkts. In diesem Bereich gilt ebenfalls, dass eine Wirkungsgradsteigerung des Stacks keine Auswirkungen auf den Systemwirkungsgrad hat. Durch die Wirkungsgradverbesserung reduziert sich die Abwärme der Stacks, welche dann durch einen entsprechenden Mehraufwand der Heizung bereitgestellt werden muss. Die Verluste durch Pumparbeit sind für alle Temperatur- und Betriebspunkte verhältnismäßig klein. So liegt der relative Anteil der Pumparbeit für einen Betrieb bei 30° C über den gesamten Betriebsbereich unter 2 Prozent. Für den 80° C Betrieb ergeben sich relative Anteile der Pumpleistung kleiner 0,1 Prozent.

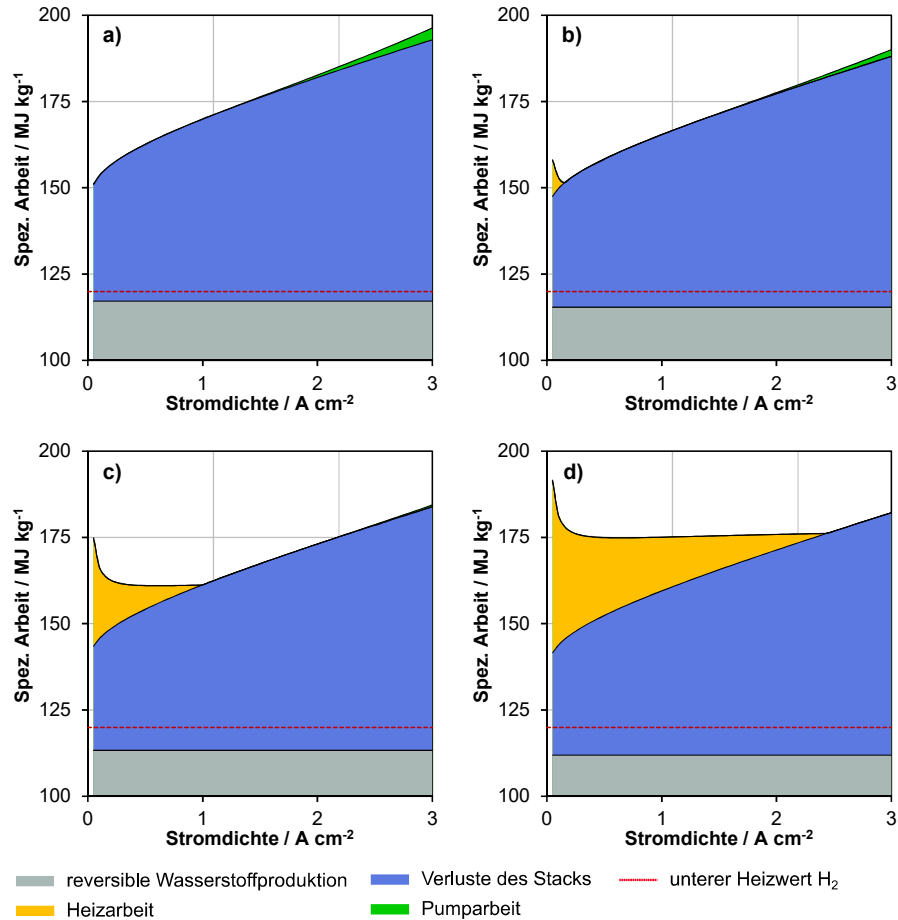


Abbildung 4.5: Spezifische Arbeit des Elektrolyseurs mit idealisierter Membran und deren Anteile für Betriebstemperaturen von a) 30°, b) 50°, c) 70° und d) 80° C

Die optimalen Betriebstemperaturen des Elektrolyseurs mit idealisierter Membran und die entsprechende spezifische Systemarbeit sind für verschiedene Betriebspunkte in Tabelle 4.1 dargestellt. Zusätzlich ist als Vergleich die spezifische Systemarbeit an den entsprechenden Punkten für den 30° und 80° C Betrieb angegeben.

Tabelle 4.1: Optimale Betriebstemperatur und spezifische Systemarbeit für verschiedene Lastpunkte des Elektrolyseurs mit idealisierter Membran

Betriebspunkt [A cm ⁻²]	0,5	1	2	3
Opt. Temperatur [° C]	62	70	77	80
Spez. Arbeit opt. T. [MJ kg ⁻¹]	155,8	161,3	171,8	182,2
Spez. Arbeit 30° C [MJ kg ⁻¹]	162,6	169,9	182,7	196,3
Spez. Arbeit 80° C [MJ kg ⁻¹]	174,9	175,1	175,9	182,2

Es zeigt sich, dass optimale Elektrolyseurwirkungsgrade erreicht werden können, wenn die Temperatur bei kleineren Betriebspunkten abgesenkt wird. Dadurch kann die Heizleistung an den entsprechenden Punkten reduziert werden. Es ergeben sich Wirkungsgradänderungen bis zu 9 Prozentpunkten für den Elektrolyseur. Dies gilt insbesondere für sehr niedrige Stromdichten im Bereich kleiner 1 A cm^{-2} . Durch die Temperaturabsenkung wird der thermoneutrale Betriebspunkt auf die aktuellen Betriebspunkt verschoben, da hier der beste Wirkungsgrad erreicht werden kann. Für Betriebspunkte, die bei maximaler Temperatur bereits oberhalb des thermoneutralen Betriebspunkts liegen gilt dies nicht. Hier sind hohe Temperaturen aufgrund der reduzierten Verluste des Stacks vorteilhaft.

4.2 Druckeinfluss auf die Verluste des Elektrolyseurs mit idealer Membran

Mit den Ergebnissen aus dem vorhergehenden Abschnitt wird der Einfluss des Druckbetriebs auf den Elektrolyseur untersucht. Die betrachteten Druckparameter sind dabei der Kathodendruck als auch der Anodendruck. Technisch wird üblicherweise ein Anodendruck gewählt, der gleich oder kleiner dem Kathodendruck ist. Für die Untersuchungen in diesem Abschnitt werden Anodendrücke zugelassen, die über dem Kathodendruck liegen.

Für die Untersuchung und Darstellung der Druckeinflüsse auf die jeweiligen Anteile wird eine Betriebstemperatur von 80° C gewählt. Für die abschließende optimale Parameterwahl wird auch die Temperatur variiert, um eine gegenseitige Beeinflussung untersuchen zu können.

4.2.1 Spezifische elektrische Arbeit des Stacks

Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, ergibt sich die spezifische elektrische Arbeit des Stacks aus dem reversiblen Anteil zur Produktion des Wasserstoffs und dem Verlustanteil aus den Überspannungen. Abbildung 4.6 zeigt die spezifische Arbeit des Stacks in Abhängigkeit vom Druck des Elektrolyseurs im Gleichdruckbetrieb. Dabei werden die Betriebspunkte 1 A cm^{-2} (a) und 3 A cm^{-2} (b) dargestellt.

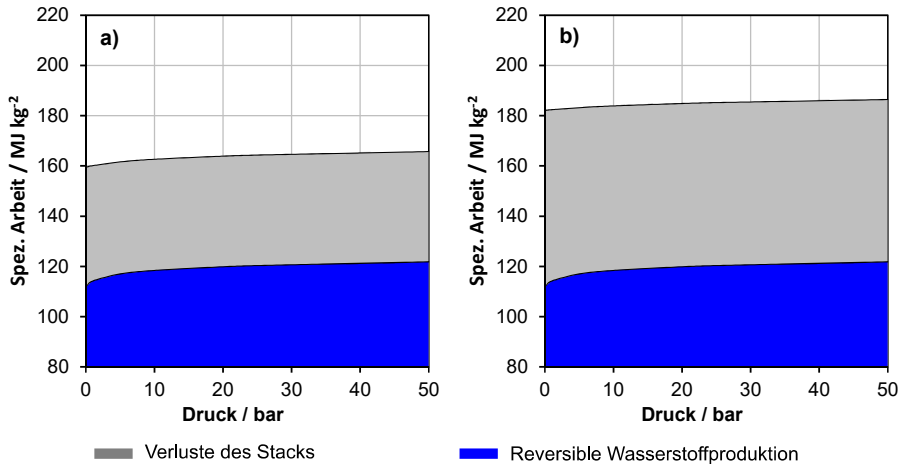


Abbildung 4.6: Druckabhängigkeit der spezifischen elektrischen Arbeit des Stacks bei 80° C und einem Betriebspunkt von a) 1 A cm⁻² und b) 3 A cm⁻²

Durch die Anhebung des Betriebsdrucks wird die notwendige elektrische Arbeit des Stacks ebenfalls angehoben. Abhängig vom Betriebspunkt ergibt sich eine Erhöhung der spezifischen Arbeit zwischen 3 und 5 Prozent. Die Verluste des Stacks reduzieren sich allerdings bei einem Druckbetrieb mit 50 bar um bis zu 7 Prozent. Diese Reduzierung ergibt sich aus einer geringen Erhöhung der Nernstspannung im Druckbetrieb. Dabei ist der in Abschnitt 3.1.1.1 beschriebene Anstieg der Partialdrücke in den Elektroden-schichten unabhängig vom Betriebsdruck. Der relative Anstieg der Nernstspannung in Bezug auf den Gesamtdruck ist damit für steigende Druckniveaus geringer.

Der Anstieg der spezifischen Arbeit des Stacks ergibt sich somit aus dem Anstieg der reversiblen Arbeit zur Produktion des Wasserstoffs. Abbildung 4.7 zeigt die spezifische Arbeit für die ideale Wasserstoffproduktion in Abhängigkeit vom Druck für einen Betrieb bei 80° C. Dabei wird zwischen dem Gleichdruckbetrieb und dem Differenzdruck mit einem atmosphärischen Anodendruck unterschieden. Die schwarze Linie kennzeichnet die Produktion von Wasserstoff mit einem isothermen Verdichtungsprozess.

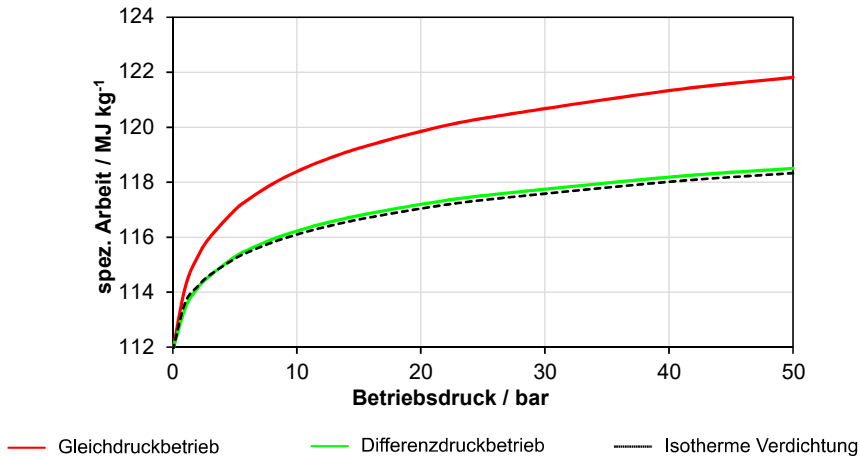


Abbildung 4.7: Spezifische Arbeit zur idealen Produktion von Wasserstoff des Gleich- und Differenzdruckbetriebs im Vergleich zur isothermen Verdichtung bei 80° C

Der Druckbetrieb erfordert Volumenänderungsarbeit zur Produktion des Wasserstoffs. Dies äußert sich durch den Anstieg der Nernstspannung. Durch das konstante Temperaturniveau kann der Prozess mit einer isothermen Verdichtung verglichen werden. Dies wird durch die dargestellte Kurve des isothermen Verdichtungsprozesses deutlich. Der Gleichdruckbetrieb erfordert zusätzliche Volumenänderungsarbeit, da der Sauerstoff ebenfalls verdichtet werden muss. Die zusätzliche Arbeit entspricht durch die Stöchiometrie nach Gleichung 2.1 der halben isothermen Volumenänderungsarbeit des Wasserstoffs. Für den 80° C Betrieb liegt die spezifische Arbeit für den Differenzdruckbetrieb 6 Prozent und für den Gleichdruckbetrieb 9 Prozent über der atmosphärischen Referenz. Eine Anhebung des Drucks der Sauerstoffseite wirkt sich demnach grundsätzlich nachteilig für den gesamten Prozess aus.

Die Anteile der elektrischen Arbeit des Stacks weisen somit einen entgegengesetzten Trend bei einer Druckänderung auf. Die reversible Arbeit zur Produktion von Wasserstoff steigt für größere Betriebsdrücke an, wohingegen die Stackverluste reduziert werden. Tabelle 4.2 zeigt die spezifische elektrische Arbeit des Sacks und die relative Änderung in Bezug auf den atmosphärischen Betrieb.

Tabelle 4.2: Spezifische Arbeit und relative Änderung in Bezug auf den atmosphärischen Betrieb des Stacks für einen Betrieb bei 80° C und Differenzdruck an einem Betriebspunkt von 1 A cm⁻²

Druck [bar]	0	5	10	25	50
Spez. Arbeit [MJ kg ⁻¹]	159,5	160,9	161,7	162,8	163,7
Rel. Änderung [%]	0	0,9	1,4	2,1	2,6

Durch das entgegengesetzt Verhalten bei Druckerhöhung ergibt sich ein nur geringer Anstieg der spezifischen Arbeit des Stacks. Die relative Änderung bei einer Druckerhöhung auf 50 bar liegt für einen Betrieb bei 80° C unterhalb von 2,6 Prozent. Entsprechend dem isothermen Verdichtungsprozess ergibt sich die notwendige Volumenänderungsarbeit aus dem Verdichtungsverhältnis. So ergibt sich für eine Druckerhöhung von 5 auf 10 bar der gleiche Anstieg von 0,5 Prozentpunkten wie bei einer Druckerhöhung von 25 auf 50 bar.

4.2.2 Spezifische Heizarbeit

Wie bereits in Abschnitt 4.1.2 dargestellt, setzt sich die Heizarbeit aus Anteilen der Verdampfungsenthalpie, der Reaktionswärme, der Frischwasserversorgung und der Dissipation durch Wärmedurchgang zusammen. Von diesen Anteilen weist lediglich die Verdampfungsenthalpie eine Druckabhängigkeit auf. In Abschnitt 4.1.2 konnte gezeigt werden, dass die Verdampfungsenthalpie einen signifikanten Einfluss auf die Heizarbeit des Elektrolyseurs bei 80° C und atmosphärischen Betrieb hat. Die Betrachtungen in diesem Abschnitt können sich damit auf die Verdampfungsenthalpie beschränken. Abbildung 4.8 zeigt die Druckabhängigkeit der Heizarbeit aus dem Anteil der Verdampfungsenthalpie des idealen Elektrolyseurs. Der grau eingefärbte Bereich gibt den druckunabhängigen Anteil der Reaktionswärme, Frischwasserversorgung und Dissipation durch Wärmedurchgang wieder.

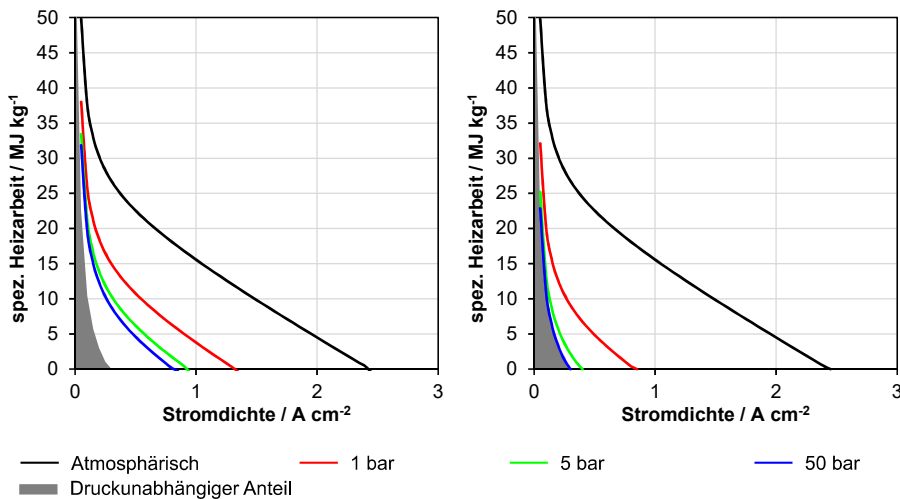


Abbildung 4.8: Einfluss des Druckbetriebs auf die Heizleistung des idealen Elektrolyseurs für einen a) Differenzdruckbetrieb und b) Gleichdruckbetrieb

Der Druckbetrieb des Elektrolyseurs senkt den Anteil der spezifischen Heizarbeit. Dies ergibt sich aus der Reduzierung des Wassergehalts mit steigendem Druck. Für den Gleichdruckbetrieb kann der Anteil dabei auf nahezu Null reduziert werden, sodass lediglich die Heizarbeit für die druckunabhängigen Anteile aufgebracht werden müssen.

Im Differenzdruckbetrieb muss weiterhin der Anteil der Verdampfungsenthalpie der Anodenseite aufgebracht werden. Eine weitere Reduzierung ist damit nur durch die Anhebung des Anodendrucks möglich.

Es wird ersichtlich, dass bereits geringe Druckerhöhungen eine deutliche Reduzierung der Heizarbeit bewirken. So ergibt sich bei einem Betriebsdruck von 1 bar bereits ein thermoneutraler Betriebspunkt des Systems von $0,8 \text{ A cm}^{-2}$. Dies ist eine Reduzierung um 67% gegenüber dem atmosphärischen Betrieb. Wird der Druck auf 5 bar erhöht, reduziert sich der thermoneutrale um weitere 18 Prozent. auf $0,3 \text{ A cm}^{-2}$. Dies entspricht bereits nahezu dem druckunabhängigen Punkt von $0,25 \text{ A cm}^{-2}$.

4.2.3 Spezifische Pumparbeit

Die Pumparbeit ergibt sich entsprechend Abschnitt 4.1.3 aus der notwendigen Kühlung des Stacks. Durch die in vorhergehenden Abschnitt beschriebene veränderte Heizarbeit ergibt sich ebenfalls ein veränderter Kühlbedarf der Elektrolyseure. Abbildung 4.9 zeigt die Pumparbeit des Elektrolyseurs für den Gleich- und Differenzdruckbetrieb bei einer Betriebstemperatur von 80° C .

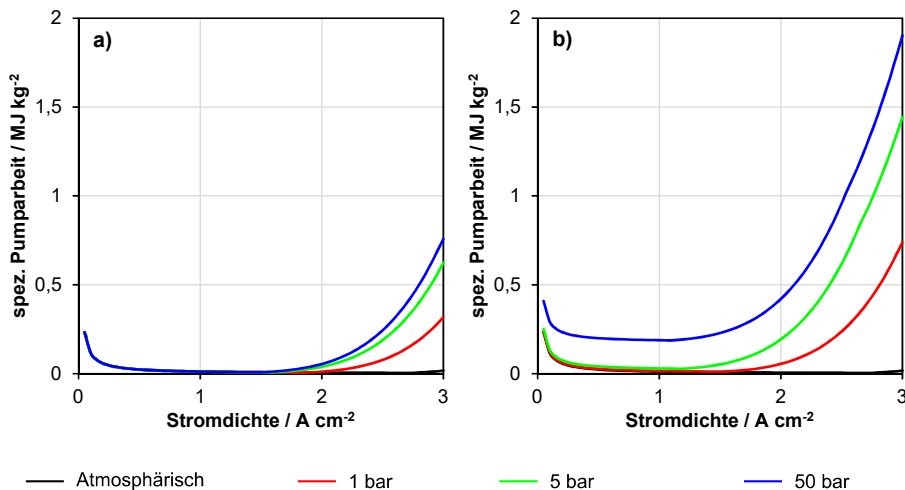


Abbildung 4.9: Spezifische Pumparbeit des a) Differenzdruckbetriebs und b) Gleichdruckbetriebs verschiedenen Betriebsdrücken und 80° C

Die Pumpleistung steigt für steigende Betriebsdrücke des Elektrolyseurs an. Dies ergibt sich entsprechend Abschnitt 4.1.3 aus dem reduzierten Anteil der Verdampfungsenthalpie, da diese die Kühlung des Systems unterstützt. Die Pumparbeit steigt damit für den Gleichdruckbetrieb stärker an als für den Differenzdruckbetrieb, da anodenseitig weiterhin eine Kühlung durch die Verdampfung erfolgt. Die Pumparbeit des Gleichdruckbetriebs ist etwa um den Faktor 2,5 höher als im Differenzdruckbetrieb mit einem atmosphärischen Anodenbetrieb. Wird die der Anodendruck zur Reduzierung der Heizarbeit angehoben, ergeben sich entsprechend höhere Pumpverluste.

Es ergibt sich eine zusätzliche Pumparbeit aus der Anhebung des Anodendrucks, da die Frischwasserversorgung auf das Druckniveau der Anodenseite gebracht werden muss. In Abbildung 4.9 wird dieser Einfluss durch eine Verschiebung der Kurven in y-Richtung deutlich. Für den Druckbetrieb bei 50 bar liegt der Anteil der Versorgungspumpe über den gesamten Betriebsbereich allerdings unterhalb von $0,18 \text{ MJ kg}^{-1}$. Er wird daher als vernachlässigbar klein bewertet.

4.2.4 Druckabhängigkeit des idealen Elektrolyseurs

Die vorhergehenden Abschnitte stellen die Druckabhängigkeit der einzelnen Verlustanteile des Elektrolyseurs mit idealer Membran dar. Die Verlustarbeit des Stacks nimmt dabei aufgrund der erhöhten reversiblen Arbeit zur Produktion von Wasserstoff mit steigendem Druckniveau zu. Die Heizarbeit kann hingegen bereits mit kleinen Druckänderungen deutlich reduziert werden. Dies wird durch den geringeren Wasserdampfanteil im Produktgas bei gesteigertem Druck erreicht. Mit der Anhebung des Anodendrucks kann dieser Anteil auf ein Minimum reduziert werden, sodass lediglich die druckunabhängige Heizarbeit aufgebracht werden muss. Durch die Reduzierte Heizarbeit steigt die Pumparbeit oberhalb des thermoneutralen Betriebspunkts an. Die Summe der Anteile ergibt die gesamte spezifische Systemarbeit des Elektrolyseurs. Abbildung 4.10 zeigt die Arbeit des Elektrolyseurs für eine Betriebstemperatur von 80° C und einem atmosphärischen Druckniveau (a) bzw. einem Druckbetrieb bei 50 bar (b bis d). Weiterhin werden der Gleichdruckbetrieb (b), der Differenzdruckbetrieb mit atmosphärischem Anodendruck (c) und der Differenzdruckbetrieb mit einem Anodendruck von 2 bar (d) unterschieden. Die rote Linie markiert den unteren Heizwert von Wasserstoff für Standardbedingungen.

Die Abbildungen zeigen, dass durch den Druckbetrieb des Elektrolyseurs eine Verschiebung des thermoneutralen Betriebspunkts zu kleineren Stromdichten möglich ist. Somit kann die spezifische Heizarbeit reduziert bzw. für Betriebspunkte oberhalb des thermoneutralen Punkts vollständig aufgehoben werden. Wird der Elektrolyseur bei 50 bar Gleichdruck betrieben, verschiebt sich der thermoneutrale Betriebspunkt von $2,4 \text{ A cm}^{-2}$ auf $0,3 \text{ A cm}^{-2}$. Im Differenzdruckbetrieb mit atmosphärischem Anodendruck kann der thermoneutrale Betriebspunkt lediglich auf $0,8 \text{ A cm}^{-2}$ reduziert werden. Dem gegenüber stehen beim Gleichdruckbetrieb die erhöhten Anteile zur reversiblen Produktion des Wasserstoffs. Wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt, ergibt sich bereits bei kleinen Druckerhöhungen eine deutliche Reduzierung der Heizarbeit. In Abbildung 4.10 d ist daher der Differenzdruckbetrieb mit einem Druck von 2 bar auf der Anodenseite gezeigt. Der thermoneutrale Betriebspunkt liegt in diesem Fall mit $0,35 \text{ A cm}^{-2}$ nur knapp oberhalb des druckunabhängigen Anteils der Heizarbeit. Die Stackverluste liegen dabei nur 0,5 Prozent über den Verlusten im Differenzdruckbetrieb mit atmosphärischem Druck auf der Anodenseite.

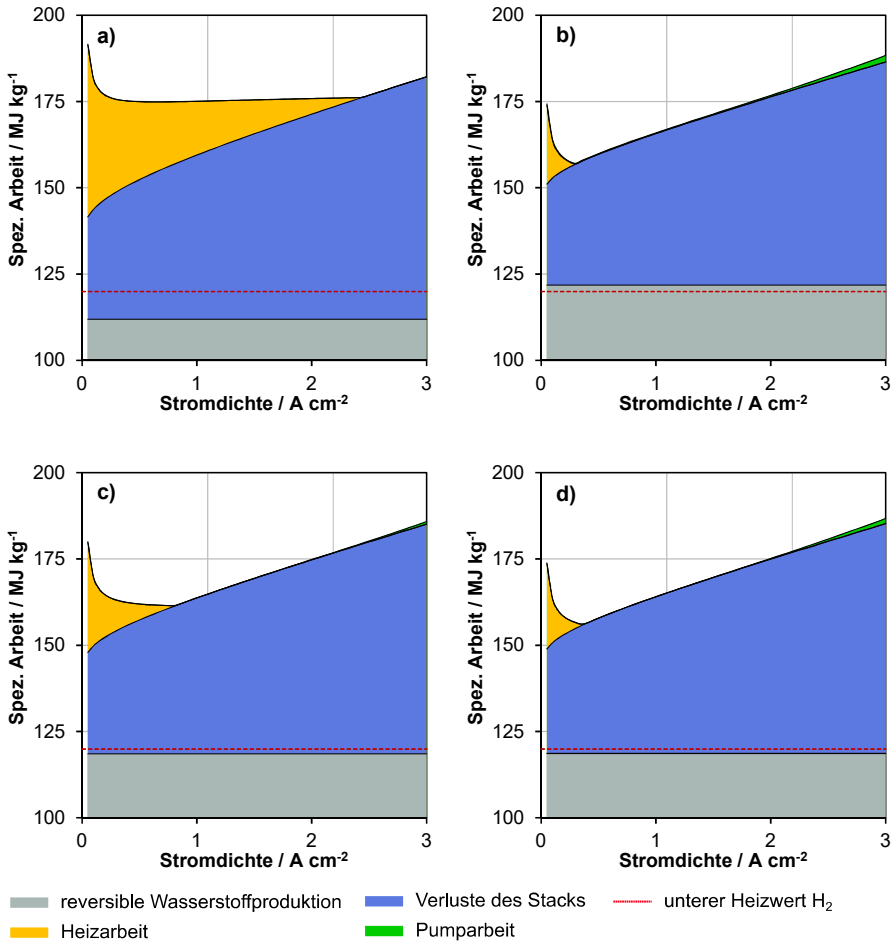


Abbildung 4.10: Druckabhängigkeit der spezifischen Arbeit des Elektrolyseurs mit idealisierter Membran für eine Betriebstemperatur von 80° C und a) atmosphärischen Betrieb, b) 50 bar Gleichdruckbetrieb, c) 50 bar Differenzdruck mit atmosphärischem Anodendruck und d) 50 bar Differenzdruck mit 2 bar Anodendruck

Zur Ermittlung der optimalen Betriebsparameter des Drucks der Anodenseite und der Temperatur in Abhängigkeit des Betriebspunkts und des Kathodendrucks wird eine Optimierung hinsichtlich minimaler spezifischer Systemarbeit durchgeführt. Die Ergebnisse sind für die Betriebspunkte 0,5, 1, 2, und 3 A cm⁻² in Abbildung 4.11 dargestellt.

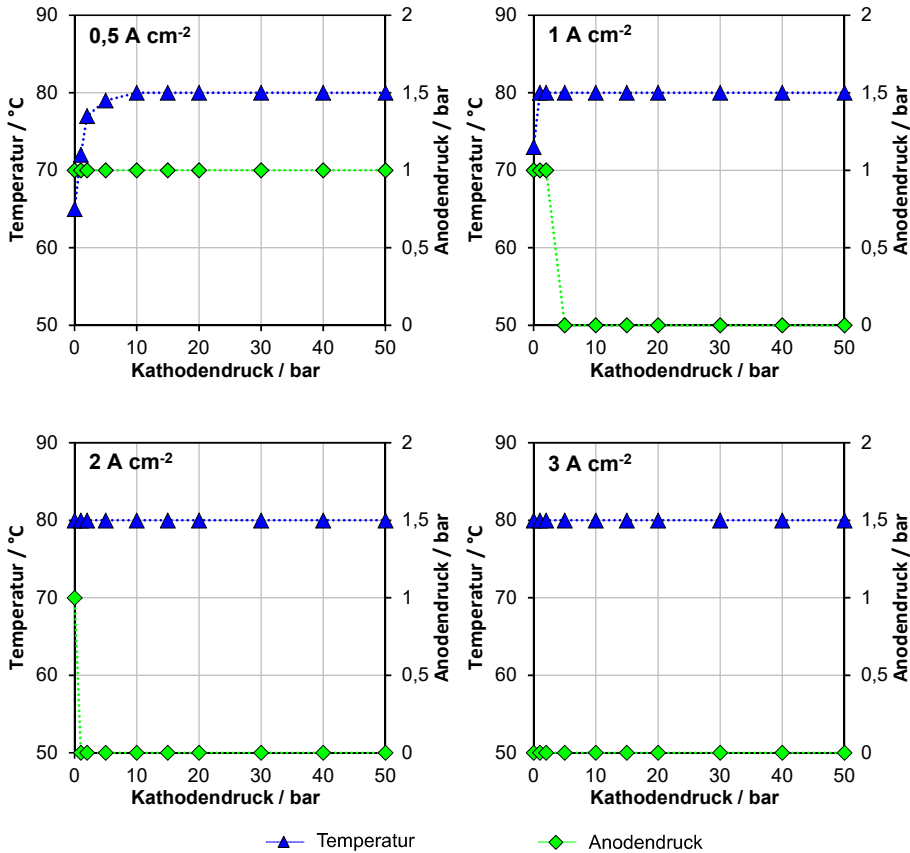


Abbildung 4.11: Optimale Betriebsparameter der Temperatur und des Anodendrucks in Abhängigkeit vom Kathodendruck für die Betriebsparameter 0,5, 1, 2 und 3 A cm⁻²

Befindet sich der Elektrolyseur oberhalb des thermoneutralen Betriebspunkts, liegen die optimalen Parameter der Temperatur und des Anodendrucks bei ihren jeweiligen Grenzwerten. Somit ergeben sich optimale Betriebsbedingungen von 80° C und atmosphärischem Druck. In Betriebspunkten mit vernachlässigbarer Heizarbeit sind damit hohe Temperaturen und atmosphärische Anodendrücke vorteilhaft. Dies kann durch die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Stacks begründet werden. Wird der Betriebspunkt reduziert und unterschreitet dabei den thermoneutralen Betriebspunkt, kann durch die Variation des Anodendrucks und der Temperatur ebenfalls eine Absenkung des thermoneutralen Betriebspunkts erreicht werden. So zeigt sich, dass für den Betrieb bei 2 A cm⁻² und einem atmosphärischen Kathodendruck eine Druckanhebung der Anodenseite sinnvoll ist. Die Druckanhebung der Anodenseite wird dabei einer Reduzierung der Temperatur vorgezogen, da die relative Erhöhung der Stackverluste bei Druckanstieg geringer ausfallen als bei einer Absenkung der Temperatur. Wird bei diesem Betriebspunkt der Kathodendruck über den atmosphärischen Betrieb erhöht, reicht die

dadurch erreichte Senkung der Heizarbeit aus, sodass ein Betrieb bei atmosphärischem Anodendruck und maximaler Betriebstemperatur vorteilhaft sind.

Wird der Betriebspunkt weiter abgesenkt, verdeutlicht sich der Effekt der Druckerhöhung der Anodenseite. Bei einem Betriebspunkt von 1 A cm^{-2} ist ein Druckbetrieb der Anodenseite bei 1 bar bis zu einem Kathodendruck von 3 bar sinnvoll. Wird der Elektrolyseur bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ betrieben, ergeben sich optimale Elektrolyseurwirkungsgrade, wenn die Anodenseite über den gesamten Druckbereich der Kathode auf einem Druck von 1 bar gehalten wird. Bei kleinen Druckniveaus der Kathodenseite unterhalb von 10 bar ist eine zusätzliche Absenkung der Betriebstemperatur sinnvoll, um die Heizarbeit zu reduzieren. Dies ergibt sich daraus, dass mit einer Temperaturabsenkung ebenfalls die druckunabhängigen Anteile der Heizarbeit reduziert werden können.

In Abbildung 4.12 ist die spezifische Arbeit für den Betrieb mit den ermittelten optimalen Betriebsparametern für verschiedene Betriebspunkte dargestellt.

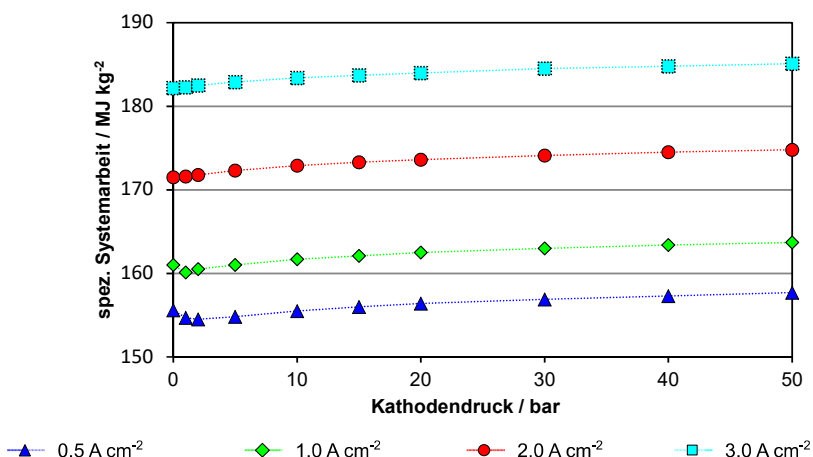


Abbildung 4.12: Spezifische Arbeit des Elektrolyseurs für den Betrieb bei optimalen Betriebsparametern in Abhängigkeit vom Kathodendruck für verschiedene Betriebspunkte

Grundsätzlich kann festgestellt werden, dass der Druckbetrieb bei Betriebspunkten oberhalb von 2 A cm^{-2} zu einer höheren spezifischen Arbeit des Elektrolyseurs mit idealer Membran führt. Der Anstieg ist mit etwa 1,5 Prozent von atmosphärisch auf 50 bar aber relativ gering. Für Betriebspunkte unterhalb 2 A cm^{-2} kann bei optimalem Betrieb mit einer Druckerhöhung der Kathodenseite eine Reduzierung der Systemarbeit erreicht werden. Dies gilt allerdings nur bis zu einem Kathodendruck von 2 bar. Oberhalb dieses Druckniveaus nimmt die Systemarbeit ebenfalls zu. Auch hier liegt der relative Anstieg etwa bei 1,5 Prozent bei einer kathodenseitigen Erhöhung von atmosphärisch auf 50 bar.

Insgesamt kann weiterhin für den Betrieb des Elektrolyseurs mit idealer Membran festgestellt werden, dass ein Differenzdruckbetrieb für alle Betriebsfälle vorteilhaft ist. Durch eine Anhebung des Anodendrucks auf maximal 1 bar kann dabei zusätzlich eine

Reduzierung des Systemwirkungsgrads erreicht werden. Weiterhin kann festgestellt werden, dass für Kathodendrücke oberhalb von 5 bis 10 bar der Betrieb bei maximaler Temperatur von 80° C anzustreben ist. Lediglich für geringe Drücke der Kathodenseite und Betriebspunkte kleiner 1 A cm⁻² kann eine Temperaturabsenkung auf minimal 65° C sinnvoll sein.

4.3 Temperatur- und Druckeinfluss auf den Elektrolyseur mit realer Membran

In den Abschnitten 4.1 und 4.2 wird der Temperatur- und Druckeinfluss auf die spezifischen Verluste des Elektrolyseurs mit idealisierter Membran untersucht und diskutiert. Die abschließende Bewertung der optimalen Betriebsparameter des Elektrolyseurs mit realer Membran wird in diesem Abschnitt vorgenommen. Nach Abschnitt 2.1.3 ergeben sich durch die Verwendung der polymeren Membran Verluste aufgrund von Widerständen der Ionenleitung und durch Permeationsprozesse über die Membran. Die Verlustanteile der Membran werden zunächst getrennt untersucht. Mit den Ergebnissen werden abschließend die optimalen Betriebsparameter des Elektrolyseurs mit idealer Membran ermittelt. Durch die Betrachtung der realen Membran ergibt sich der zusätzliche Parameter der Membrandicke.

4.3.1 Einfluss der Betriebsparameter auf die Überspannung der Ionenleitung

Nach Abschnitt 3.1.1.2 sind die Überspannungen der Ionenleitung abhängig vom Betriebspunkt, der Membrandicke und der Betriebstemperatur. Der Druck hat nach Gleichung 3.12 keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Membran und damit auf die Überspannung der Ionenleitung.

Nach Gleichung 3.13 ist die ionische Leitfähigkeit für eine gegebene Temperatur konstant. Die Verluste weisen daher ein lineares Verhalten für steigende Stromdichten auf. Abbildung 4.13 zeigt die spezifischen Verluste durch die Überspannungen der Ionenleitung für die Betriebstemperatur von 40° (schwarz), 60° (rot) und 80° C (grün). Die Verluste werden für eine Membrandicke von 100 µm (a) und 200 µm (b) angegeben.

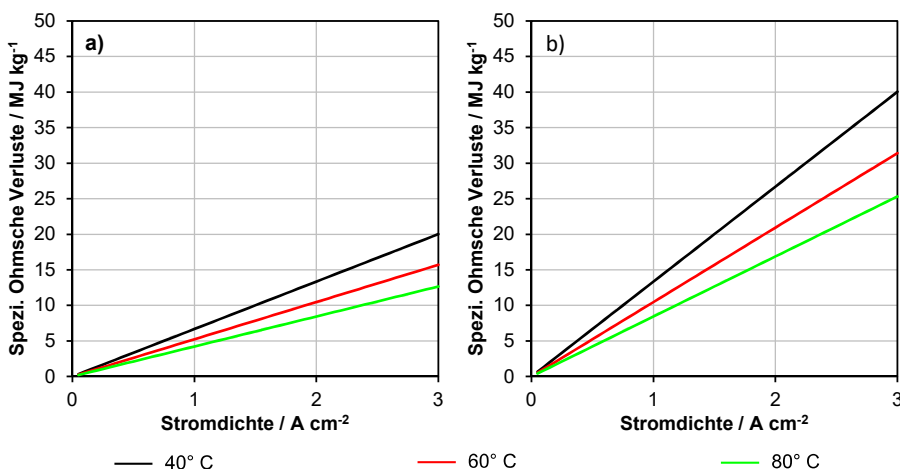


Abbildung 4.13: Spezifischen Verluste durch die Überspannungen der Ionenleitung für verschiedene Betriebstemperaturen mit einer Membrandicke von a) 100 µm und b) 200 µm

Durch das lineare Verhalten des ionischen Widerstands ergibt sich ebenfalls ein linearer Anstieg der Verluste mit steigender Stromdichte. Somit ergibt sich ebenfalls ein lineares Verhalten der Verluste bei einer Erhöhung der Membrandicke. Die Erhöhung der Temperatur führt zu einer verbesserten Leitfähigkeit der Membran und damit zu einer Reduzierung der Verluste. Über den gesamten Betriebsbereich können die spezifischen Verluste bei einer Temperaturerhöhung von 40° auf 60° C um 21,6 Prozent reduziert werden. Eine Temperaturänderung von 40° auf 80° C ergibt eine relative Änderung der Verluste von 36,8 Prozent.

Die Verluste aus den ionischen Widerständen haben einen deutlichen Anteil an den gesamten Verlusten des Stacks. Durch den linearen Anstieg und die beschriebene Temperaturabhängigkeit gilt dies insbesondere für hohe Stromdichten und kleine Betriebstemperaturen. Wird der Stack mit einer Standardmembran (200 µm) bei 40° C und einer Stromdichte von 3 A cm⁻² betrieben, beträgt der Anteil der Verluste aus ionischen Widerständen am gesamten Verlust des Stacks etwa 36 Prozent. Wird die Temperatur auf 80° C erhöht und der Elektrolyseur bei einer Stromdichte von 1 A cm⁻² betrieben, reduziert sich dieser relative Anteil auf etwa 16 Prozent.

Der Verlust durch den ionischen Widerstand der Membran fällt als zusätzliche Abwärme im Stack an. Damit ändern sich die in Abschnitt 4.1 und 4.2 beschriebenen Anteile der Heiz- bzw. Pumparbeit. Die erhöhten Verluste durch ionische Widerstände reduzieren die Heizarbeit mit dem gleichen Betrag, da dieser Anteil nun zusätzlich durch die Heizung aufgebracht werden muss. Für Betriebsbereiche unterhalb des thermoneutralen Betriebspunkts bleibt die Systemarbeit somit unverändert. Oberhalb des thermoneutralen Betriebspunkts wirken sich die zusätzlichen Verluste direkt auf die spezifische Systemarbeit aus. Die notwendige Pumparbeit erhöht sich entsprechend, da die zusätzliche Abwärme abgeführt werden muss. Abbildung 4.14 zeigt die spezifische

Systemarbeit für den atmosphärisch betriebenen Elektrolyseur mit realer Membran im Vergleich zum Elektrolyseur mit idealer Membran. Dabei werden eine Betriebstemperatur von 70° C und eine Membrandicke von 100 µm bzw. 200 µm gewählt.

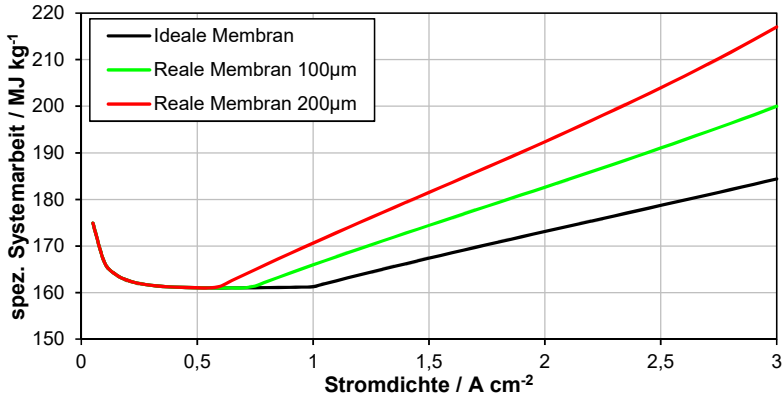


Abbildung 4.14: Spezifische Arbeit des Elektrolyseurs für einen Betrieb bei 80° C für die ideale Membran und die reale Membran mit einer Dicke von 100 µm bzw. 200 µm

Die spezifische Arbeit des Elektrolyseurs mit idealer und realer Membran ist unterhalb des thermoneutralen Betriebspunktes des Elektrolyseurs mit realer Membran identisch. Wie bereits beschrieben, werden die zusätzlichen Verluste in diesem Bereich zum Heizen des Systems verwendet, wodurch die Heizarbeit entsprechend gesenkt wird. Durch die zusätzlichen Verlustanteile des ionischen Widerstands verschiebt sich der thermoneutrale Betriebspunkt für eine Membrandicke von 100 µm von 1 A cm⁻² auf etwa 0,75 A cm⁻². Wird die Membrandicke auf 200 µm erhöht, liegt der thermoneutrale Punkt bei 0,6 A cm⁻². Oberhalb dieses Punktes steigt die spezifische Systemarbeit um den Anteil der Verluste aus ionischen Widerständen an. So ist bei einem Betrieb bei 3 A cm⁻² eine zusätzliche Systemarbeit von 9 Prozent für die 100-µm-Membran und 18 Prozent für die 200-µm-Membran notwendig. Für den Betrieb oberhalb des thermoneutralen Betriebspunktes sind dünne Membranen und hohe Temperaturen somit vorteilhaft.

4.3.2 Einfluss der Betriebsparameter auf die Permeationsverluste

Nach Abschnitt 2.1.3 stellen die Permeationsanteile über die Membran einen Verlust für die produzierte Menge Wasserstoff dar. Somit wirkt sich der Permeationsverlust direkt auf die spezifische Arbeit aller Komponenten aus, da die produzierte Menge Wasserstoff bei gleichbleibenden Systemleistungen abnimmt. Die Permeationsanteile sind abhängig von den Parametern der Temperatur, des Anoden- sowie Kathodendrucks und der Membrandicke. Zudem besteht eine Abhängigkeit der spezifischen Verlustanteile von dem Betriebspunkt des Elektrolyseurs.

Um den Einfluss auf die spezifische Arbeit der Komponenten zu bewerten, kann der Kehrwert des faradayschen Wirkungsgrads verwendet werden. Dieser stellt den Faktor dar, um den sich die jeweiligen Anteile erhöhen. Abbildung 4.15 zeigt die

Druckabhängigkeit und Abbildung 4.16 die Temperaturabhängigkeit des Kehrwerts des faradayschen Wirkungsgrads für den Gleich- und Differenzdruckbetrieb. Dabei wird eine Membrandicke von 200 μm gewählt. Für die Darstellung der Temperaturabhängigkeit gilt ein Druckniveau von 10 bar und für die Darstellung der Druckabhängigkeit wird eine Betriebstemperatur von 60° C gewählt.

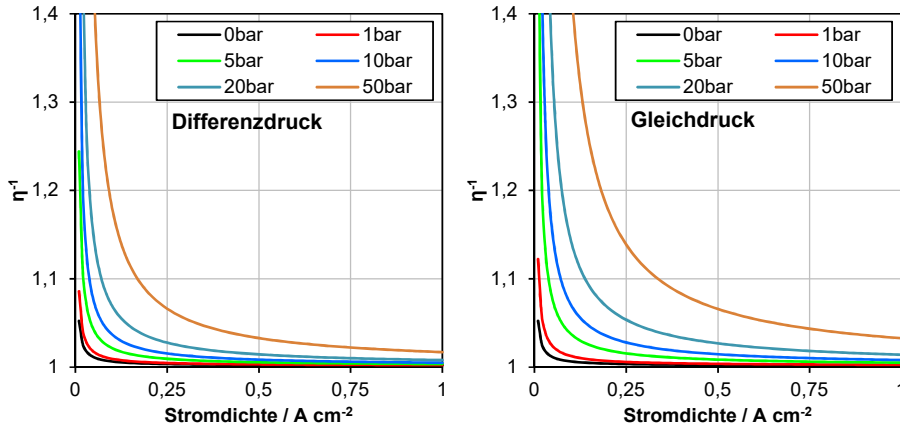


Abbildung 4.15: Druckabhängigkeit des Kehrwerts des faradayschen Wirkungsgrads für den Differenz- (links) und Gleichdruckbetrieb (rechts) für einen Elektrolyseur mit 200- μm -Membran und einem Betrieb bei 60° C

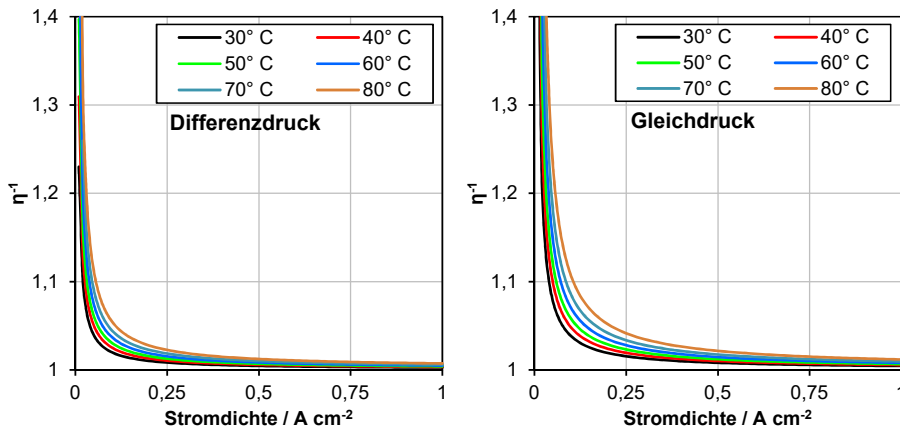


Abbildung 4.16: Temperaturabhängigkeit des Kehrwerts des faradayschen Wirkungsgrads für den Differenz- (links) und Gleichdruckbetrieb (rechts) für einen Elektrolyseur mit 200- μm -Membran und einem Betrieb bei 10 bar

Der Erhöhungsfaktor steigt für größer werdende Druckniveaus an. Dabei sind größere Anstiege für den Gleichdruckbetrieb zu verzeichnen. Bei einer Druckerhöhung von atmosphärischem Druck auf 50 bar wird der Faktor bei einem Betriebspunkt von 0,5 A cm^{-2} für den Differenzdruckbetrieb um etwa 3 Prozent erhöht. Im Falle des Gleichdruckbetriebs liegt die Erhöhung bei 6,5 Prozent. Dieser Unterschiede ergibt sich aus der Sauerstoffpermeation, welche durch eine Reaktion des produzierten Wasserstoffs als Verlust berechnet werden muss. Während die Sauerstoffpermeation im

Differenzdruckbetrieb vernachlässigbar klein ist, steigt sie für den Gleichdruckbetrieb an. Die Wasserstoffpermeation wird durch die Anhebung des anodenseitigen Drucks nicht beeinflusst.

Die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität beeinflusst den Faktor ebenfalls. Durch steigende Temperaturen erhöhen sich die Permeabilität und damit der effektive Wasserstoffverlust. Da mit steigender Temperatur sowohl die Wasserstoff- als auch die Sauerstoffpermeation erhöht werden, steigen die Verluste im Gleichdruckbetrieb stärker an als im Differenzdruckbetrieb. So bewirkt eine Temperaturerhöhung von 30° auf 80° C für den Differenzdruckbetrieb eine Erhöhung des Faktors um 0,8 Prozent. Für den Gleichdruckbetrieb ergibt sich eine Erhöhung um 1,3 Prozent.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Druckbetrieb des Elektrolyseurs zu gesteigerten Verlusten durch Permeationsanteile führt. Dabei sind die Verluste für den Gleichdruckbetrieb für alle Betriebspunkte größer als im Falle des Differenzdruckbetriebs. Ebenso führt die Erhöhung der Temperatur zu gesteigerten Permeationsverlusten. Zur Reduzierung der Verluste kann die Membrandicke erhöht werden, was sich durch eine lineare Änderung der Permeationsanteile äußert.

4.3.3 Optimale Betriebsparameter des Elektrolyseurs mit realer Membran

Die gezeigten Einflüsse der Betriebsparameter der Temperatur und des Drucks können nun mit den Ergebnissen der Parameteruntersuchung des Elektrolyseurs mit idealer Membran kombiniert werden. So können die optimalen Betriebsparameter des Elektrolyseurs mit realer Membran ermittelt werden. Die unabhängigen Variablen sind dabei die Betriebstemperatur, der Druck der Anodenseite und die Membrandicke. Die Optimierung erfolgt in Abhängigkeit des Druckbetriebs der Kathodenseite. Die Optimierung wird entsprechend Abschnitt 4.2.4 an den Betriebspunkten mit einer Stromdichte von 0,5 A cm⁻², 1,0 A cm⁻², 2,0 A cm⁻², und 3,0 A cm⁻² durchgeführt.

Es zeigt sich, dass die optimalen Parameter der Betriebstemperatur und des Anodendrucks für Betriebspunkte über 1 A cm⁻² denen des Elektrolyseurs mit idealer Membran entsprechen. Dabei stellen sich optimale Systemwirkungsgrade für den atmosphärischen Betrieb der Anodenseite und eine maximale Betriebstemperatur von 80° C ein. In Bezug auf das Wärmemanagement gelten für den Elektrolyseur mit realer Membran weiterhin die in Abschnitt 4.2.4 dargestellten Einflüsse. Dabei wurde festgestellt, dass für Betriebspunkte oberhalb des thermoneutralen Punkts hohe Temperaturen vorteilhaft sind, da somit die Verluste des Stacks reduziert werden können. Da bei den Verlusten der realen Membran die Verluste der ionischen Widerstände ebenfalls für hohe Betriebspunkte dominieren, ist hier eine hohe Betriebstemperatur weiterhin vorteilhaft. Für Betriebspunkte kleiner 1 A cm⁻² ergeben sich im Vergleich zum Elektrolyseur mit idealer Membran leicht veränderte optimale Betriebsparameter. In Abbildung 4.17 werden die optimalen Betriebsparameter des Anodendrucks und der Betriebstemperatur für die Betriebspunkte von 0,5 A cm⁻² und 1 A cm⁻² dargestellt.

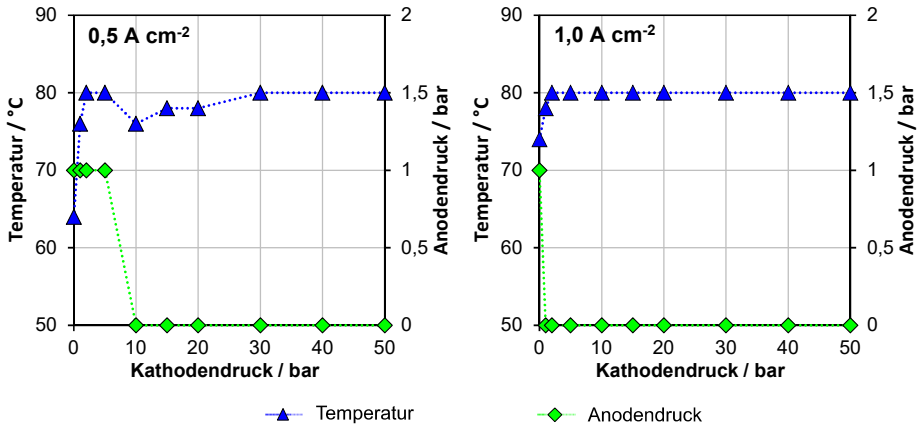


Abbildung 4.17: Optimale Betriebsparameter des Elektrolyseurs mit realer Membran für die Betriebspunkte von 0,5 A cm⁻² (links) und 1 A cm⁻² (rechts)

Für die dargestellten Betriebspunkte steigt nach Abschnitt 4.3.2 der Einfluss der Permeation deutlich an. Für den Elektrolyseur mit idealer Membran ist ein Betrieb mit gesteigertem Anodendruck vorteilhaft, da über die Anhebung des Drucks die Heizarbeit reduziert werden kann. Im Falle des Elektrolyseurs mit realer Membran steigen für diesen Betriebsfall allerdings die Verluste durch Permeation für steigende Druckniveaus der Kathodenseite. Der atmosphärische Betrieb der Anodenseite wird für den Elektrolyseur mit realer Membran für eine Stromdichte von 0,5 A cm⁻² ab einem Kathodendruck von 10 bar vorteilhaft. Bei einer Stromdichte von 1 A cm⁻² gilt dies bereits ab einem Kathodendruck von 1 bar. Durch den atmosphärischen Betrieb erhöhen sich zunächst die Verluste durch die Heizarbeit. Dies kann durch die Absenkung der Betriebstemperatur kompensiert werden. So reduziert sich die optimale Betriebstemperatur bei einem Betriebspunkt von 0,5 A cm⁻² und einem Kathodendruck von 10 bar auf 76° C. Durch die Steigerung des Kathodendrucks wird nach Abschnitt 4.2.4 ebenfalls eine Reduzierung der Heizarbeit erreicht. Dies hat zur Folge, dass die optimale Betriebstemperatur für steigende Drücke der Kathodenseite wieder auf das Maximum von 80° C angehoben werden kann, um die Verluste des Stacks zu reduzieren.

Durch die Verwendung der realen Membran stellt die Membrandicke einen zusätzlichen Parameter dar. Abbildung 4.18 zeigt die optimalen Membrandicken des Elektrolyseurs mit realer Membran für definierte Betriebspunkte. Dabei kann die Membrandicke zwischen 50 und 300 µm in Schritten von 25 µm variiert werden. Die nach dem Stand der Technik üblicherweise verwendeten Membranen Nafion 117 weisen im gequollenen Zustand eine Dicke von etwa 200 µm auf.

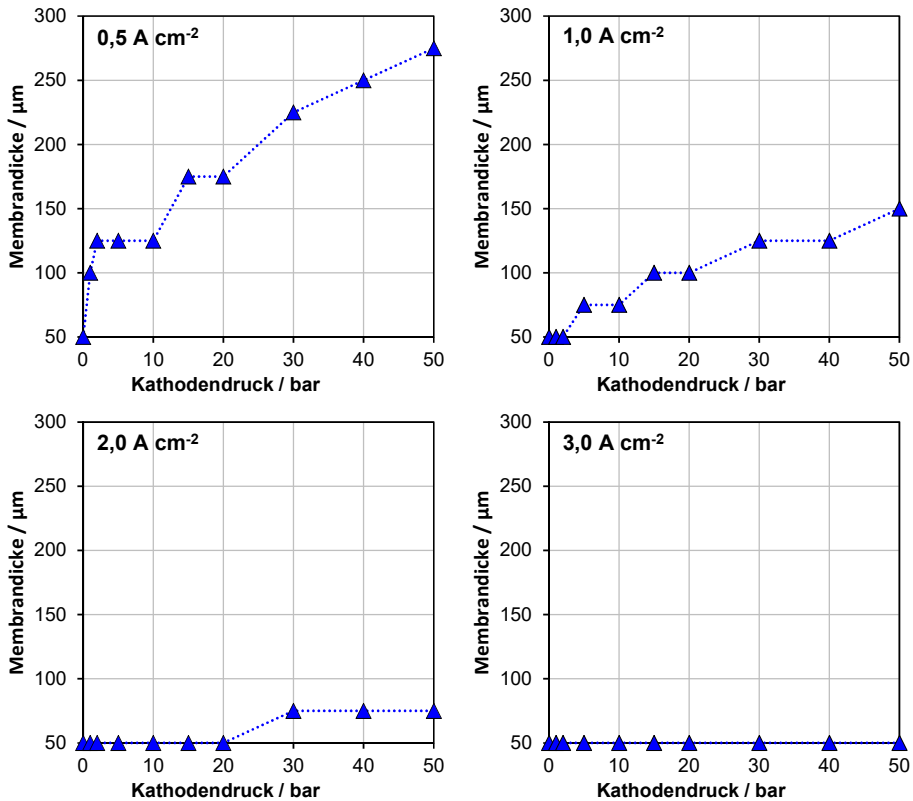


Abbildung 4.18: Optimale Membrandicke des Elektrolyseurs mit realer Membran für verschiedene Betriebspunkte

Die Membrandicken für einen effizienten Betrieb zeigen eine Abhängigkeit von dem Betriebspunkt und dem Druckniveau der Kathodenseite. Die auftretenden Stufen ergeben sich aus den Berechnungsschritten der Membrandicke von 25 μm . In den vorhergehenden Abschnitten könnte gezeigt werden, dass die Verluste des ionischen Widerstands mit der Anhebung des Betriebspunkts steigen, wohingegen die faradayschen Verluste für eine Steigerung des Betriebspunkts einen entgegengesetzten Effekt aufweisen. Für den Betriebspunkt von 3 A cm⁻² ergibt sich somit für alle Druckniveaus eine optimale Membrandicke von 50 μm . Damit befindet sich der Parameter an der unteren Grenze der Variationsmöglichkeit der Membrandicke. Durch die Verwendung der dünnen Membran werden die ionischen Verluste reduziert, wobei die faradayschen Verluste durch an diesem Betriebspunkt nur einen geringen Einfluss haben. Für kleiner werdende Betriebspunkte steigt der Anteil der faradayschen Verluste, sodass stärkere Membranen vorteilhaft werden. Für den Betrieb bei 2 A cm⁻² ist ab einem Druckniveau von 30 bar eine Membranstärke von 75 μm vorzuziehen. Bei einer weiteren Reduzierung des Betriebspunkts führen stärkere Membranen für steigende Druckniveaus zu höheren Systemwirkungsgraden. So ist bei einem Betrieb mit einer Stromdichte von 1 A cm⁻² und einem Druck von 50 bar eine Membran mit einer Stärke von 150 μm zu wählen. Bei einem

Betriebspunkt von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ liegt die optimale Membrandicke aufgrund der gesteigerten faradayschen Verluste bei $275 \text{ }\mu\text{m}$.

Um zu beurteilen, wie die Verluste der realen Membran die Systemarbeit beeinflussen, können die spezifischen Systemarbeiten des Elektrolyseurs mit idealer und mit realer Membran bei optimaler Auslegung verglichen werden. Abbildung 4.19 zeigt jeweils die spezifische Arbeit des Elektrolyseurs mit den oben angegebenen optimalen Betriebsparametern.

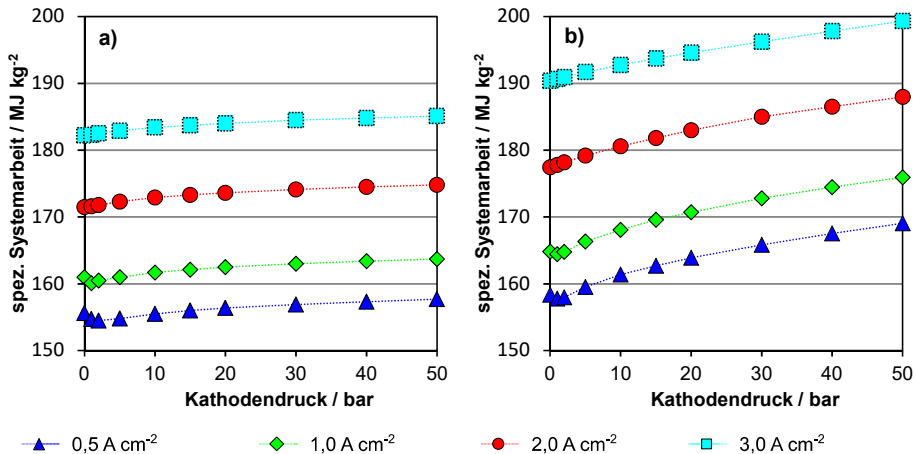


Abbildung 4.19: Spezifische Systemarbeit der Elektrolyseure mit a) idealer und b) realer Membran bei einem Betrieb mit optimalen Betriebsparametern

Aufgrund der ionischen Widerstandsverluste und faradayschen Verluste ergeben sich für den Elektrolyseur mit realer Membran höhere Systemarbeiten als für den Elektrolyseur mit idealer Membran. Dabei steigt die relative Abweichung mit dem Druckniveau der Kathodenseite. So liegt die relative Abweichung zwischen der idealen und realen Membran für einen atmosphärischen Betrieb zwischen 2 und 4 Prozent. Wird der Druck auf 50 bar erhöht, liegt diese relative Abweichung zwischen 7 und 8 Prozent. Dies zeigt den deutlichen Einfluss der faradayschen Verluste, da die ionischen Widerstandsverluste unabhängig vom Druck sind. Zur Beurteilung des optimalen Druckniveaus der Kathodenseite muss dieser Effekt berücksichtigt werden.

4.4 Zusammenfassung

Die energetische Betrachtung des Elektrolyseurs zeigt, dass zwischen dem Betriebsfall oberhalb und unterhalb des thermoneutralen Betriebspunkts des Systems unterschieden werden muss. Unterhalb des thermoneutralen Betriebspunkts wird der Wirkungsgrad durch die Heizarbeit limitiert. Dabei ist im Betriebsbereich der PEM-Elektrolyse insbesondere die Heizarbeit zur Verdampfung des Wasserdampfanteils in den Produktgasen zu berücksichtigen. Dieser wird maßgeblich durch die Temperatur und den

Druck der Produktgase beeinflusst. Somit führt eine Absenkung der Temperatur bzw. eine Anhebung des Drucks zu einer Reduzierung der Wasserdampfanteile und damit der Heizverluste. Diese Reduzierung wird durch eine Verschiebung des thermoneutralen Betriebspunkts erreicht, welcher sich aus den Betriebsparametern ergibt. Da bereits durch geringe Druckänderungen eine deutliche Reduzierung der Heizarbeit erreicht werden kann, ist die Druckanhebung der Temperaturabsenkung vorzuziehen. Dabei reicht es, den Druck auf maximal 2 bar anzuheben. Eine weitere Anhebung führt aufgrund der zusätzlichen Volumenänderungsarbeit der Anodenseite zu gesteigerten Verlusten. Ein Betrieb oberhalb des thermoneutralen Betriebspunkts wird maßgeblich durch den Stackwirkungsgrad bestimmt. Zur Reduzierung der Verluste sind dabei möglichst hohe Temperaturniveaus und niedrige Druckniveaus der Anodenseite anzustreben.

Es kann weiterhin gezeigt werden, dass die optimale Membrandicke sich aus dem Betriebspunkt und dem Druckniveau der Elektrolyse ergibt. Grundsätzlich sind dünne Membranen vorteilhaft, da sie die ionischen Verluste reduzieren. Durch den linearen Anstieg der ionischen Verluste gilt dies insbesondere für Lastbereiche oberhalb von 1 A cm^{-2} . Der Druckbetrieb des Elektrolyseurs führt zu gesteigerten faradayschen Verlusten, womit dickere Membranen vorteilhaft werden. Dies gilt insbesondere für Stromdichtebereiche unterhalb von 1 A cm^{-2} . Der optimale Betrieb des Elektrolyseurs muss daher aus den Betriebsvorgaben für den jeweiligen Anwendungsfall abgeleitet werden.

5 Energetische Betrachtung der Gesamtanlage

In Kapitel 4 werden die Einflüsse der freien Parameter auf die spezifische Arbeit des Elektrolyseurs untersucht und optimale Parameter für den Betrieb ermittelt. Zur energetischen Bewertung der gesamten Prozesskette werden diese Ergebnisse genutzt, um einen optimalen Betrieb des Elektrolyseurs zu erreichen. Zur Bewertung werden zwei Vergleichsprozesse (Differenz- und Gleichdruck) des Elektrolysesystems nach dem aktuellen Stand der Technik definiert. Mit der energetischen Untersuchung des Elektrolyseurs im Anlagenkontext kann so ein optimales Druckniveau der Kathodenseite ermittelt werden. Für die zukünftige Auslegung von Power-to-Gas Anlagen wird abschließend eine Potentialanalyse durchgeführt.

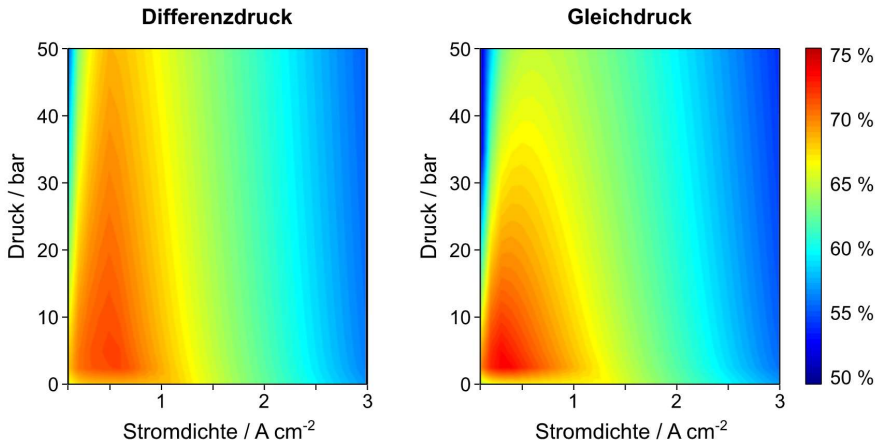
5.1 Spezifischer Energiebedarf der Prozessschritte

5.1.1 PEM-Elektrolyse

5.1.1.1 Vergleichsprozesse eines Gleich- und Differenzdruckbetriebs

Zur Bewertung der in Kapitel 4 ermittelten Parameter für den optimalen Betrieb des Elektrolyseurs sollen zwei Vergleichsprozesse definiert werden. Diese richten sich nach dem in Abschnitt 2.3 vorgestellten Stand der Technik. Die Vergleichsprozesse sollen einen Differenzdruckbetrieb mit atmosphärischem Anodendruck und ein Gleichdruckbetrieb abbilden.

Die Prozesse werden durch die gewählten Betriebsparameter definiert. Die Betriebstemperatur ist für die Vergleichsprozesse über den gesamten Betriebsbereich konstant und wird zu 80° C gewählt. Im Differenzdruckbetrieb wird der Elektrolyseur konstant mit atmosphärischem Druck auf der Anodenseite betrieben. Für den Gleichdruckbetrieb entspricht der Anodendruck dem vorliegenden Kathodendruck. Die Elektrolyseure werden in beiden Prozessvarianten mit einer Standardmembran ausgeführt, die eine Dicke von 200 µm aufweist. Die sich ergebenden Wirkungsgrade der Prozesse sind in Abbildung 5.4 in Abhängigkeit vom Betriebspunkt und dem Kathodendruck dargestellt. Weiterhin werden in tabellarischer Form einige ausgewählte Punkt aufgeführt. Der aus der spezifischen Arbeit berechnete Wirkungsgrad bezieht sich auf den unteren Heizwert von Wasserstoff.



Differenzdruck / Gleichdruck			
i_{cell} [A cm^{-2}]	$p_{\text{ka}} = 0 \text{ bar}$	$p_{\text{ka}} = 10 \text{ bar}$	$p_{\text{ka}} = 50 \text{ bar}$
0,5	68,4 / 68,4	73,9 / 73,1	70,6 / 66,4
1,0	68,2 / 68,2	70,0 / 69,3	68,0 / 65,6
2,0	63,6 / 63,6	62,7 / 62,2	61,6 / 60,1
3,0	57,3 / 57,3	56,0 / 55,1	55,2 / 53,7

Abbildung 5.1: Wirkungsgrad (bezogen auf LHV) der Vergleichsprozesse im Differenz- und Gleichdruckbetrieb mit tabellarischer Angabe ausgewählter Betriebspunkte

Der Wirkungsgrad beider Prozesse liegt in dem gesamten Betriebsbereich zwischen 51 und 75 Prozent. Die höchsten Wirkungsgrade stellen sich für niedrige Druckniveaus kleiner 10 bar und Betriebspunkten kleiner 1 A cm^{-2} ein. So sind Wirkungsgrade größer 70 Prozent nur unterhalb einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} möglich. Ab einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} liegt der Wirkungsgrad unterhalb 63 Prozent und bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} können maximal 56 Prozent Wirkungsgrad erreicht werden. Die Reduzierung des Wirkungsgrads folgt aus den in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Verlusten durch den ionischen Widerstand der Membran.

Die Druckerhöhung wirkt sich für alle Betriebspunkte hinsichtlich des Wirkungsgrads negativ aus. Eine Ausnahme ist dabei die Erhöhung von atmosphärischem Druck auf ein Druckniveau zwischen 2 und 3 bar. So beträgt der maximale Wirkungsgrad für atmosphärischen Druckbetrieb 68,4 Prozent. Diese Limitierung ergibt sich aus den in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Heizverlusten. Die faradayschen Verluste sind nach Abschnitt 4.3.2 für den Gleichdruckbetrieb höher, was dazu führt, dass sich eine Druckerhöhung beim Gleichdruckbetrieb stärker auf den Wirkungsgrad auswirkt. So liegt der Wirkungsgrad des Gleichdruckbetriebs ab einem Druckniveau von 10 bar grundsätzlich unterhalb des Wirkungsgrads des Differenzdruckbetriebs. Für beide

Betriebsarten fällt der Wirkungsgrad für eine Druckerhöhung auf bis zu 50 bar unterhalb von $0,3 \text{ A cm}^{-2}$ deutlich ab, was durch die hohen faradayschen Verluste bei niedriger Produktionsrate bedingt ist.

5.1.1.2 Auswahl der Parameter für die Einbindung des Elektrolyseurs

Mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 kann die spezifische Arbeit eines Elektrolyseurs für die Einbindung in die Gesamtanlage bestimmt werden. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, ergibt sich die spezifische Arbeit aus den Betriebsparametern des Anodendrucks und der Temperatur und dem Auslegungsparameter der Membrandicke. Für die Abbildung der spezifischen Systemarbeit innerhalb eines definierten Betriebsbereichs, müssen die Betriebsparameter zunächst festgelegt werden. Anschließend kann die spezifische Arbeit des Elektrolyseurs in Abhängigkeit vom Kathodendruck und dem Betriebspunkt dargestellt werden.

Die Stromdichte liegt im betrachteten Betriebsbereich zwischen $0,1$ und 3 A cm^{-2} . Die Wahl der unteren Grenze der Stromdichte ergibt sich aus der Betrachtung des faradayschen Wirkungsgrads nach Abschnitt 4.3.2. Unterhalb einer Stromdichte von $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ ergeben sich im Druckbetrieb faradaysche Wirkungsgrade kleiner 50 Prozent, womit ein Betrieb in diesem Bereich nicht sinnvoll ist.

Für die Wahl der Betriebsparameter des Anodendrucks und der Temperatur können die Ergebnisse des Abschnitts 4.1.4 verwendet werden. Dabei werden die Parameter für den Betrieb in Abhängigkeit vom Anodendruck und dem Betriebspunkt vorgegeben. Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch die vorgegebenen Parameter für verschiedene Druckniveaus der Kathodenseite.

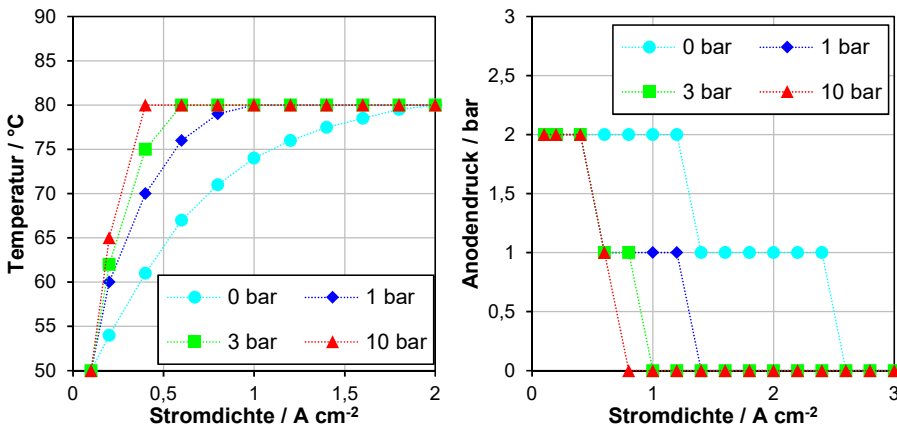


Abbildung 5.2: Definition der Betriebsparameter der Temperatur und des Anodendrucks für verschiedene Druckniveaus der Kathodenseite

Es ergibt sich eine Temperaturabsenkung bei kleinen Stromdichten und niedrigen Druckniveaus der Kathode. Ab einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} wird eine maximale Temperatur von 80°C gewählt, da dieser Bereich oberhalb des thermoneutralen

Betriebspunkts liegt. Oberhalb eines Druckniveaus von 10 bar entspricht die Temperatur dem gezeigten Verlauf für 10 bar. Dabei wird lediglich unterhalb einer Stromdichte von $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ eine Temperaturabsenkung vorgenommen. Der Anodendruck wird für kleine Stromdichtebereiche und niedrige Kathodendrücke auf maximal 2 bar angehoben. So liegt der Anodendruck unterhalb von $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ für alle Druckbereiche bei 2 bar. Oberhalb einer Stromdichte von $2,4 \text{ A cm}^{-2}$ wird grundsätzlich ein atmosphärischer Anodendruck gewählt. Ab einem Kathodendruck von 3 bar wird die Anode bereits ab einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} atmosphärisch betrieben.

Neben der Wahl der Betriebsparameter kann eine Auslegung der Membrandicke erfolgen. In Abschnitt 4.3.3 wurde die optimale Membrandicke in Abhängigkeit des Betriebspunkts und des Kathodendrucks bestimmt. Bei der Auslegung muss nun eine konstante Membrandicke über den gesamten Betriebsbereich gewählt werden. Damit besteht lediglich eine Abhängigkeit vom Betriebsdruck der Kathodenseite des Elektrolyseurs. Dabei können mit der Auslegung unterschiedliche Ziele verfolgt werden. So kann sich die Membrandicke beispielsweise aus der Vorgabe ergeben, dass in einem definierten Betriebspunkt ein maximaler Wirkungsgrad erreicht werden soll. Eine weitere Möglichkeit ist es, über einen definierten Betriebsbereich möglichst hohe Wirkungsgrade zu erreichen. Dazu können die optimalen Membrandicken über den definierten Betriebsbereich gemittelt werden. Dieser Ansatz wird für den hier betrachteten Elektrolyseur vorgenommen. Der relevante Betriebsbereich soll zwischen 1 A cm^{-2} und 3 A cm^{-2} liegen. Abbildung 5.3 zeigt die mittlere optimale Membrandicke zwischen den Betriebspunkten 1 und 3 A cm^{-2} , welche aus den Angaben nach Abschnitt 4.3.3 ermittelt wurden.

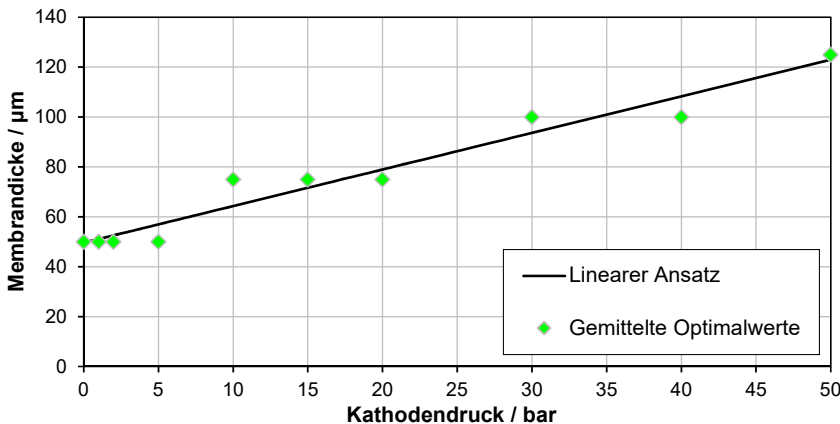


Abbildung 5.3: Gemittelte Werte der optimalen Membrandicke und linearer Ansatz zur Beschreibung der Membrandicke in Abhängigkeit vom Kathodendruck

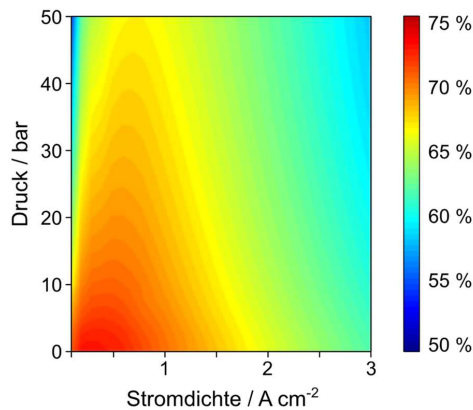
Die gemittelten Werte der optimalen Membrandicke zwischen 1 A cm^{-2} und 3 A cm^{-2} liegen abhängig vom Kathodendruck zwischen 50 und $125 \mu\text{m}$. Nach Abschnitt 4.3.3 ergeben sich für Betriebspunkte unterhalb von 1 A cm^{-2} Membrandicken bis $275 \mu\text{m}$. Dieser Bereich wird durch die in Abbildung 5.3 getroffene Wahl aufgrund der hohen faradayschen

Verluste benachteiligt. Für einen späteren realen Betrieb wird das Druckniveau der Kathodenseite als konstant angenommen. Jedem Druckniveau kann dann eine optimale Membrandicke zugeordnet werden. Die weiteren Untersuchungen zeigen einen kontinuierlichen Einfluss einer Druckerhöhung auf die Membrandicke. Damit ist eine kontinuierliche Abbildung der Membrandicke in Abhängigkeit vom gewählten Druckniveau möglich. Es wird ein linearer Ansatz für die Bestimmung der optimalen Membrandicke $\delta_{\text{mem,opt}}$ gewählt. Die Membrandicke berechnet sich für den dargestellten Fall aus dem Kathodendruck p_{ka} mit Gleichung 5.1. Der lineare Ansatz ist mit der schwarzen Linie in Abbildung 5.3 dargestellt.

$$\delta_{\text{mem,opt}}(p_{\text{ka}}) = 1,466 \cdot p_{\text{ka}} + 50 \quad (5.1)$$

5.1.1.3 Spezifische Arbeit des ausgelegten Elektrolyseurs

Im vorherigen Abschnitt wurden die Betriebsparameter und die Membrandicke für die Untersuchung des Elektrolyseurs gewählt. Damit kann die spezifische Arbeit in Abhängigkeit vom Betriebspunkt und dem Kathodendruck ermittelt werden. Abbildung 5.4 zeigt den Wirkungsgrad des Elektrolyseurs bezogen auf den unteren Heizwert. Der Wirkungsgrad wird zusätzlich in tabellarischer Form für ausgewählte Punkte dargestellt.



$i_{\text{cell}} [\text{A cm}^{-2}]$	$p_{\text{ka}} = 0 \text{ bar}$	$p_{\text{ka}} = 10 \text{ bar}$	$p_{\text{ka}} = 50 \text{ bar}$
0,5	75,5	73,2	67,9
1,0	72,9	71,3	67,6
2,0	67,5	66,3	63,6
3,0	62,8	61,4	58,7

Abbildung 5.4: Wirkungsgrad (bezogen auf LHV) des Elektrolyseurs mit den in Abschnitt 5.1.1.2 gewählten Parametern

Der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs mit optimierten Betriebsparametern liegt zwischen 58 und 76 Prozent. Bezogen auf die Vergleichsprozesse wird der maximale Wirkungsgrad

um lediglich 1 Prozent gesteigert. Allerdings ergibt sich durch die optimierte Betriebsweise ein wesentlich breiterer Betriebsbereich mit hohen Wirkungsgraden. Dies gilt insbesondere für den Betrieb bei kleinen Druckniveaus. So bewegt sich der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs mit optimierter Betriebsweise für den atmosphärischen Betrieb zwischen 62 und 76 Prozent. Die Vergleichsprozesse liegen hier zwischen 57 und 69 Prozent. Es ergibt sich also eine Wirkungsgradsteigerung um bis zu 7 Prozentpunkte. Grund dafür ist vorrangig die Reduzierung der Heizarbeit durch die optimierten Betriebsparameter.

Durch die optimierte Membrandicke kann der Wirkungsgrad für den relevanten Betriebsbereich zwischen 1 und 3 A cm⁻² ebenfalls erhöht werden. So liegt der maximale Wirkungsgrad des Elektrolyseurs mit optimierter Membrandicke bei 73 Prozent für einen Betrieb bei 1 A cm⁻². Für die Vergleichsprozesse liegt dieser Wert bei maximal 70 Prozent. Für den optimierten Elektrolyseur fällt der Wirkungsgrad für den maximalen Druck von 50 bar und den Betrieb bei 3 A cm⁻² auf 59 Prozent. Die Vergleichsprozesse weisen an diesem Betriebspunkt einen maximalen Wirkungsgrad von 55 Prozent auf.

5.1.2 Leistungselektronik

Die Leistungselektronik wird nach Abschnitt 3.2 durch den Wirkungsgrad charakterisiert. Für die auftretende Verlustarbeit der Leistungselektronik besteht ein direkter Zusammenhang zu der spezifischen Arbeit des Stacks. Nach vorherigem Abschnitt können die freien Parameter des Stacks auf den Betriebspunkt und das Druckniveau der Kathodenseite reduziert werden. Für die spezifische Verlustarbeit der Leistungselektronik besteht daher ebenfalls eine Abhängigkeit von diesen Parametern. Zusätzlich weist der Wirkungsgrad der Leistungsabhängigkeit gemäß Abschnitt 3.2 vom Lastpunkt und damit von der Stromdichte des Elektrolyseurstacks auf. In Abbildung 5.5 ist die spezifische Verlustarbeit der Leistungselektronik über den Kathodendruck für verschiedene Betriebspunkte der Vergleichsprozesse dargestellt. Dabei ist auf der linken Seite der Differenzdruckbetrieb und auf der rechten Seite der Gleichdruckbetrieb abgebildet.

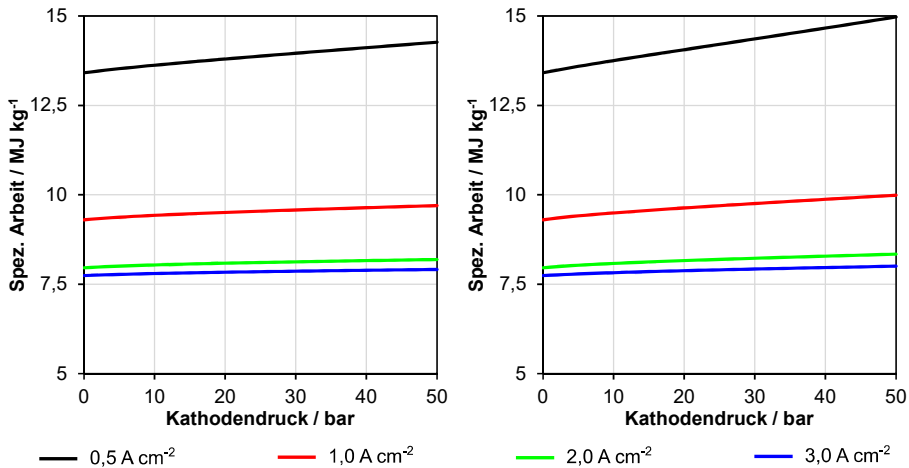


Abbildung 5.5: Spezifische Verlustarbeit der Leistungselektronik für den a) Differenzdruckbetrieb und b) den Gleichdruckbetrieb in Abhängigkeit vom Druckniveau der Kathodenseite

Die spezifische Verlustarbeit der Leistungselektronik steigt für alle Betriebspunkte mit dem Druckniveau der Kathodenseite an. Der Anstieg ergibt sich aus dem faradayschen Wirkungsgrad des Stacks. Wie bereits in Abschnitt 4.3.2 vorgestellt, ist der faradaysche Wirkungsgrad für den Differenzdruckbetrieb größer als für den Gleichdruckbetrieb. Damit ergeben sich für den Gleichdruckbetrieb höhere spezifische Verluste als für den Differenzdruckbetrieb. Bei einem Kathodendruck von 50 bar und einer Stromdichte von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ liegen die spezifischen Verluste der Leistungselektronik für den Gleichdruckbetrieb bei etwa 15 MJ kg^{-1} und damit um 5 Prozent über den Werten für den Differenzdruckbetrieb.

Nach Abschnitt 3.2 steigt der Wirkungsgrad mit dem Betriebspunkt der Leistungselektronik an. Die spezifischen Verluste nehmen damit für höhere Betriebspunkte des Elektrolyseurs ab. So nehmen die Verluste der Leistungselektronik bei einer Betriebspunktanhebung von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ auf $3,0 \text{ A cm}^{-2}$ um bis zu 47 Prozent ab. Aufgrund des Verlaufs der Wirkungsgradkennlinie nach Abbildung 3.18 ergeben sich für Lastbereiche unterhalb von 1 A cm^{-2} bereits deutliche Anstiege des Wirkungsgrads. Damit sinkt die spezifische Verlustarbeit der Leistungselektronik bei einer Betriebspunktverschiebung von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ auf 1 A cm^{-2} bereits um 33 Prozent.

Der nach Abschnitt 5.1.1.3 optimal betriebene Elektrolyseur zeichnet sich durch einen breiten Betriebsbereich mit hohem Wirkungsgrad (> 60 Prozent) über den gesamten Betriebsbereich aus. Dieser Verlauf wirkt sich entsprechend auf die Verlustarbeit der Leistungselektronik für den optimalen Betriebsfall aus. In Abbildung 5.6 ist die spezifische Verlustarbeit der Leistungselektronik für den optimal betriebenen Elektrolyseur dargestellt. Dabei wird entsprechend Abbildung 5.5 der Verlauf für verschiedene Betriebspunkte über dem Kathodendruck dargestellt.

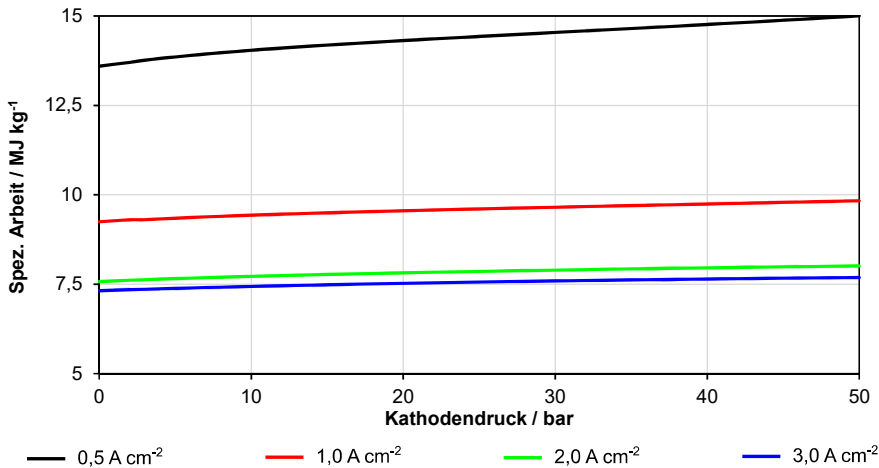


Abbildung 5.6: Spezifische Verlustarbeit der Leistungselektronik für den optimal betriebenen Elektrolyseur für verschiedene Betriebspunkte

Die spezifische Verlustarbeit der Leistungselektronik für den optimal betriebenen Elektrolyseur zeigt im Vergleich zu den Referenzprozessen nach Abbildung 5.5 ein vergleichbares Verhalten. So ergeben sich für steigende Stromdichten aufgrund des steigenden Wirkungsgrads geringere Verluste. Die Wirkungsgradsteigerung für den Betriebsbereich zwischen 1 A cm^{-2} und 3 A cm^{-2} durch die Maßnahmen nach Abschnitt 5.1.1.3 wirkt sich entsprechend auf die spezifische Verlustarbeit der Leistungselektronik aus. Die Reduzierung der Verlustarbeit im Vergleich zu den Referenzprozessen nach Abbildung 5.5 liegt für diesen Betriebsbereich zwischen 1 Prozent für den Betrieb bei 1 A cm^{-2} und 6 Prozent für den Betrieb bei 3 A cm^{-2} . Für den Betrieb mit Stromdichten kleiner 1 A cm^{-2} ist keine Reduzierung der Verlustarbeit zu verzeichnen. Dies ergibt sich nach Abschnitt 5.1.1.2 aus der Definition des zu optimierenden Betriebsbereichs.

5.1.3 Gastrocknung

Die spezifische Arbeit zur Trocknung des Wasserstoffs ergibt sich nach Abschnitt 3.3 aus der Desorptionsenthalpie und der Heizleistung zur Temperierung des Regenerationsgases. Durch die spezifische Beschreibung ist der energetische Trocknungsaufwand unabhängig von der jeweiligen Durchflussmenge des Wasserstoffs. Wie bereits in Abschnitt 3.3 erläutert, ergibt sich diese Unabhängigkeit aus der Vernachlässigung von Skaleneffekten. Durch die Unabhängigkeit von der Durchflussmenge besteht ebenfalls keine Abhängigkeit zur Produktionsrate des Elektrolyseurs. Damit sind die freien Parameter die Temperatur nach der Gaskühlung und der Druck des Produktgasstroms.

Die Temperatur des Produktgasstroms ergibt sich nach der Gaskühlung, welche dem Adsorptionstrocknungsprozess vorgeschaltet ist. Um die Verluste der Gaskühlung möglichst gering zu halten, wird gegen die Umgebung gekühlt. Die auftretenden Verluste

sind dabei vernachlässigbar klein. Bei einer Kühlung gegen die Umgebung können abhängig von den Umgebungsbedingungen Temperaturen zwischen 30° und 50° C erreicht werden. Nach Abschnitt 5.1.1.2 liegen die Betriebstemperaturen des Elektrolyseurs für alle Betriebspunkte oberhalb dieser Temperaturen. Durch die vorgeschaltete Gaskühlung ist der Trocknungsaufwand somit unabhängig von der Betriebstemperatur des Elektrolyseurs.

Das Druckniveau des Trocknungsprozesses entspricht dem Kathodendruck des Elektrolyseurs. In Abbildung 5.7 ist der spezifische Trocknungsaufwand für Temperaturen von 30°, 40° und 50° C in Abhängigkeit des Kathodendrucks dargestellt.

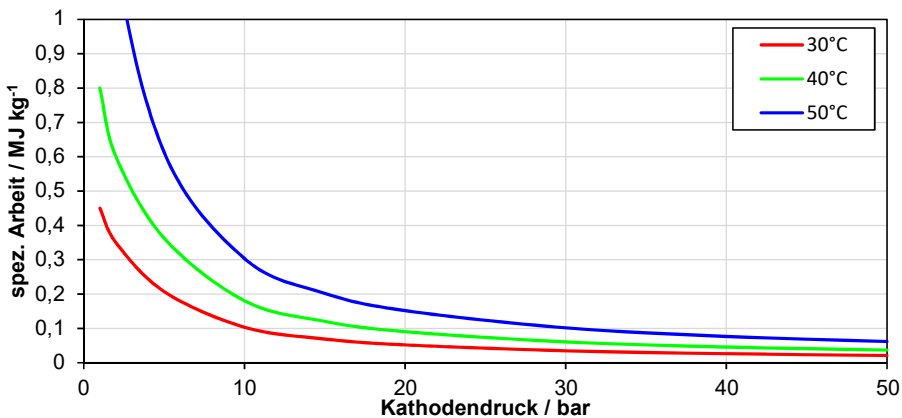


Abbildung 5.7: Spezifische Arbeit der Gastrocknung für verschiedene Temperaturen des Wasserstoffs über dem Druckniveau der Kathodenseite

Es ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit der spezifischen Arbeit vom Druckniveau des Wasserstoffs. So kann die spezifische Arbeit bei einer Druckanhebung von 1 bar auf 10 bar um den Faktor 4 reduziert werden. Eine weitere Anhebung auf 20 bar ergibt einen Reduzierungsfaktor gegenüber der Arbeit bei 1 bar von etwa 10. Weiterhin besteht eine Temperaturabhängigkeit der spezifischen Trocknungsarbeit. Wird die Temperatur von 50° auf 40° C gesenkt, können über den gesamten Druckbereich etwa 40 Prozent der spezifischen Arbeit eingespart werden. Eine Reduzierung auf 30° C ergibt eine Reduzierung gegenüber dem Energieaufwand bei 50° C von etwa 65 Prozent.

Die spezifische Arbeit der Gastrocknung kann damit durch gesteigerte Druckniveaus des Elektrolyseurs reduziert werden. Ebenso kann durch eine Gaskühlung auf geringere Temperaturen eine Reduzierung der Arbeit erreicht werden. Unterhalb von Gastemperaturen von 40° C ist die spezifische Arbeit der Gastrocknung für alle Druckbereiche kleiner 1 MJ kg⁻¹. Dieser Wert ist kleiner 1 Prozent des unteren Heizwerts von Wasserstoff. Oberhalb von 10 bar Kathodendruck benötigt die Gastrocknung weniger als 0,3 Prozent des unteren Heizwerts von Wasserstoff. Mit vorgeschalteter Gaskühlung

und Rückführung des Regenerationsstroms ergeben sich somit relativ geringe Verluste ($< 1 \text{ MJ kg}^{-1}$) für die Trocknung des Produktgases.

5.1.4 Gaskompression

Die spezifische Arbeit der Gaskompression ergibt sich gemäß Abschnitt 3.4 aus der notwendigen Volumenänderungsarbeit. Entsprechend der Gastrocknung ist die spezifische Arbeit unabhängig von der Durchflussmenge und damit der Produktionsrate des Elektrolyseurs. Mit Gleichung 2.17 und den Annahmen für die Ein- und Austrittstemperaturen nach Abschnitt 3.4 ergeben sich als freie Parameter der Start- und der Enddruck der Gaskompression. Der Startdruck entspricht dem Druckniveau der Kathodenseite und der Enddruck dem Speicherdruck. Für die Betrachtung des gesamten Prozesses werden drei Speicherdrücke berücksichtigt: 100 bar, 200 bar und 750 bar. In Abbildung 5.8 ist die spezifische Arbeit für die angegebenen Speicherdrücke über dem Druckniveau der Kathodenseite dargestellt.

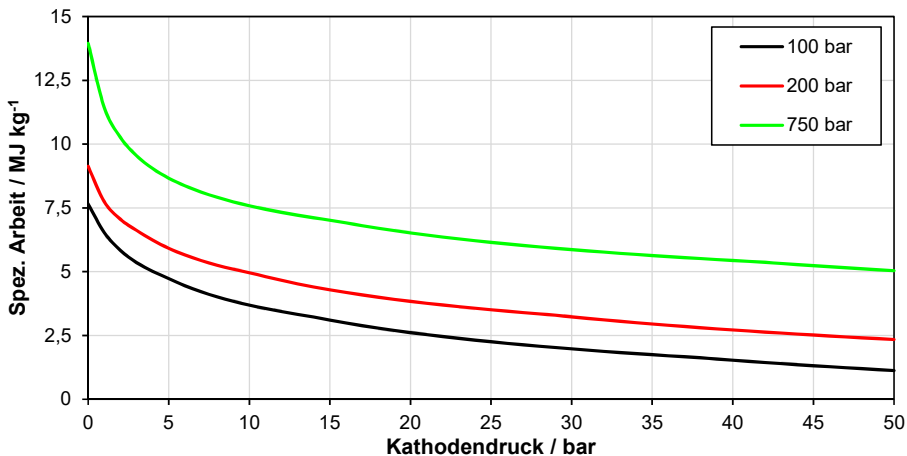


Abbildung 5.8: Spezifische Arbeit der Gaskompression über dem Druckniveau der Kathode für die Speicherdrücke von 100 bar, 200 bar und 750 bar

Mit steigendem Kathodendruck reduziert sich das notwendige Verdichtungsverhältnis. Damit nimmt entsprechend die spezifische Arbeit der Kompression ab. Durch die logarithmische Abnahme, reduziert sich die spezifische Arbeit insbesondere für geringe Druckniveaus der Kathodenseite. So kann bei einer Druckerhöhung der Kathodenseite von atmosphärischem Druck auf 10 bar bereits bis zu 46 Prozent der Kompressionsarbeit eingespart werden. Eine Erhöhung auf 20 bar führt zu einer geringfügig höheren Abnahme von maximal 54 Prozent.

5.2 Druckniveau für einen effizienten Betrieb der Elektrolyseanlage

Die Ermittlung des optimalen Druckniveaus des Elektrolyseurs im Anlagenkontext erfolgt durch die Superposition der spezifischen Anteile der Prozessschritte aus den vorherigen Abschnitten. Zum Verständnis wird der Druckeinfluss der Kathodenseite auf die jeweiligen Prozessschritte kurz zusammengefasst.

Die Steigerung des Kathodendrucks wirkt sich für die spezifische Arbeit des Elektrolyseurs nachteilig aus. Dies gilt für alle in Abschnitt 5.1.1 betrachteten Prozesse. Die Begründung liegt zum einen in der zusätzlichen Volumenänderungsarbeit und zum anderen in der Reduzierung des faradayschen Wirkungsgrads für gesteigerte Druckniveaus. Der Anstieg der spezifischen Arbeit für einen gegebenen Lastpunkt mit steigendem Druckniveau wirkt sich auf den Gleichdruckbetrieb deutlicher aus. So weisen beide Vergleichsprozesse bei atmosphärischem Betrieb den gleichen Wirkungsgrad auf. Für steigende Druckniveaus liegt der Wirkungsgrad des Gleichdruckbetriebs für alle Betriebspunkte unterhalb des Differenzdruckbetriebs. Dies Abweichung beträgt bis zu 4 Prozentpunkte (s. Abbildung 5.1). Durch die optimale Auslegung der Membran ergibt sich eine geringe Reduzierung des Wirkungsgrads für steigende Druckniveaus. Damit liegt der Wirkungsgrad des optimalen Betriebs bis zu 7 Prozentpunkte über den Vergleichsprozessen (s. Abbildung 5.4).

Für die spezifische Arbeit der Leistungselektronik ergibt sich durch den direkten Zusammenhang mit der Arbeit des Elektrolyseurs für steigende Druckniveaus ein vergleichbares Verhalten. So wirkt sich der Druckbetrieb ebenfalls negativ auf die spezifische Arbeit des Elektrolyseurs aus.

Die spezifische Arbeit der Gastrocknung kann durch eine Anhebung des Kathodendrucks reduziert werden. Dabei ergibt sich insbesondere für die ersten Druckstufen eine deutliche Reduzierung. Ab einem Kathodendruck von 20 bar ist die relative Änderung vergleichsweise gering.

Für die spezifische Arbeit der Gaskompression ergibt sich ein vergleichbares Verhalten. Gesteigerte Druckniveaus des Elektrolyseurs wirken sich positiv auf die spezifische Arbeit aus. Auch hier ergeben sich für die ersten Druckstufen die größten relativen Änderungen.

5.2.1 Druckniveau für einen effizienten Betrieb der Referenzprozesse

Zur Ermittlung des optimalen Druckniveaus des Elektrolyseurs wird die spezifische Arbeit des Gesamtprozesses in Abhängigkeit vom Kathodendruck ermittelt. Weiterhin bestehen Abhängigkeiten von Betriebspunkt und Speicherdruck. Zunächst sollen die Anteile der einzelnen Prozessschritte an der gesamten spezifischen Arbeit verdeutlicht werden. Dazu werden die Anteile in Abbildung 5.9 für die Referenzprozesse für die Betriebspunkte $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ und 2 A cm^{-2} dargestellt. Der Speicherdruck liegt bei 200 bar.

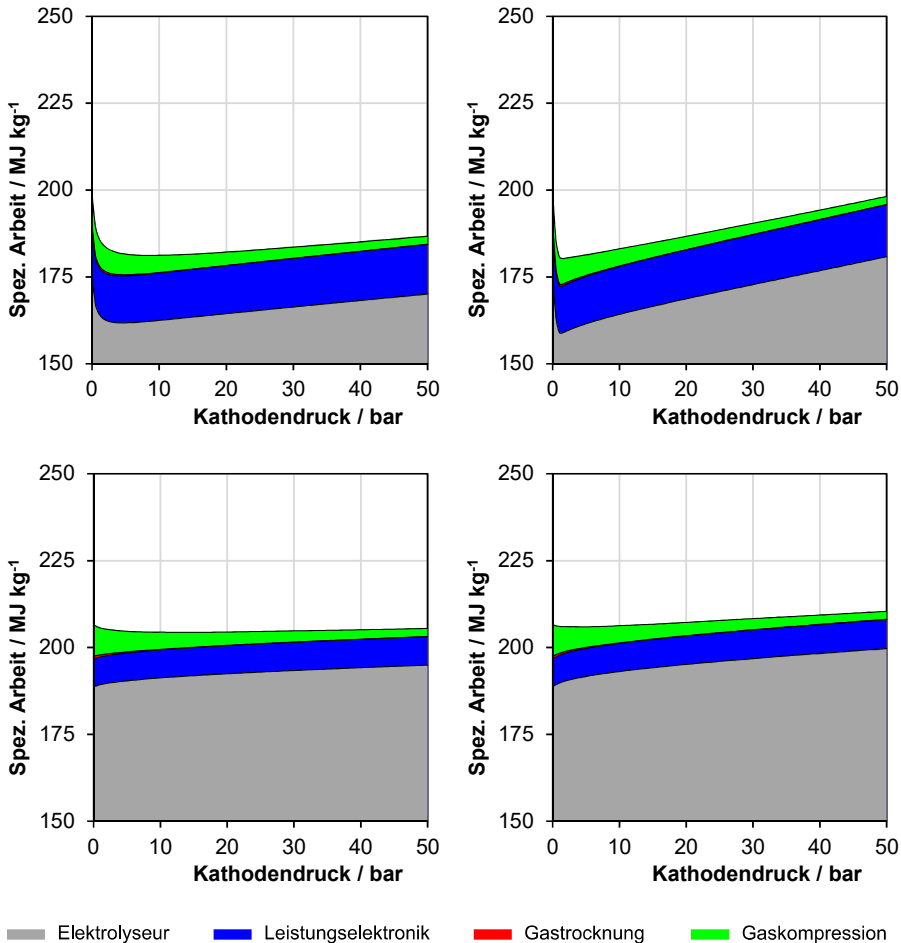


Abbildung 5.9: Spezifische Arbeit des Gesamtprozesses für den Differenzdruckbetrieb bei 0,5 A cm⁻² (1) bzw. 2 A cm⁻² (2) und den Gleichdruckbetrieb bei 0,5 A cm⁻² (3) bzw. 2 A cm⁻² (4) und einem Speicherdruck von 200 bar in Abhängigkeit vom Kathodendruck des Elektrolyseurs

Den größten Anteil an der spezifischen Arbeit des gesamten Prozesses wird für den Betrieb des Elektrolyseurs benötigt. Der relative Anteil liegt dabei abhängig vom Betriebspunkt zwischen 88 und 94 Prozent. Nach Abschnitt 4.3.3 wird dabei, bezogen auf den unteren Heizwert, zwischen 60 und 70 Prozent der Arbeit zur reversiblen Produktion von Wasserstoff benötigt. Den nächstgrößeren Anteil stellt der Energiebedarf der Leistungselektronik da. Dieser liegt abhängig vom Betriebspunkt zwischen 4 und 8 Prozent. Mit steigender Stromdichte nimmt der Anteil ab, da die Leistungselektronik nach Abbildung 3.18 mit steigender Leistung bei höheren Wirkungsgraden betrieben werden kann. Den geringsten Energiebedarf des Prozesses benötigt die Gastrocknung. Der Anteil liegt für die in Abschnitt 3.3 beschriebene Betriebsweise für alle Betriebspunkte unterhalb von einem Prozent. Die mechanische Gaskompression hat für einen

Speicherdruck von 200 bar einen relativen Anteil zwischen 1 und 5 Prozent. Der Anteil nimmt dabei mit steigendem Druckniveau der Elektrolyse ab.

Der Verlauf der spezifischen Arbeit des Prozesses über dem Kathodendruck ergibt sich aus den Einflüssen des Drucks auf die jeweiligen Prozessschritte. Zur Besprechung der Einflüsse sind in Abbildung 5.10 die Verläufe für verschiedene Betriebspunkte des Elektrolyseurs bei einem Speicherdruck von 200 bar dargestellt.

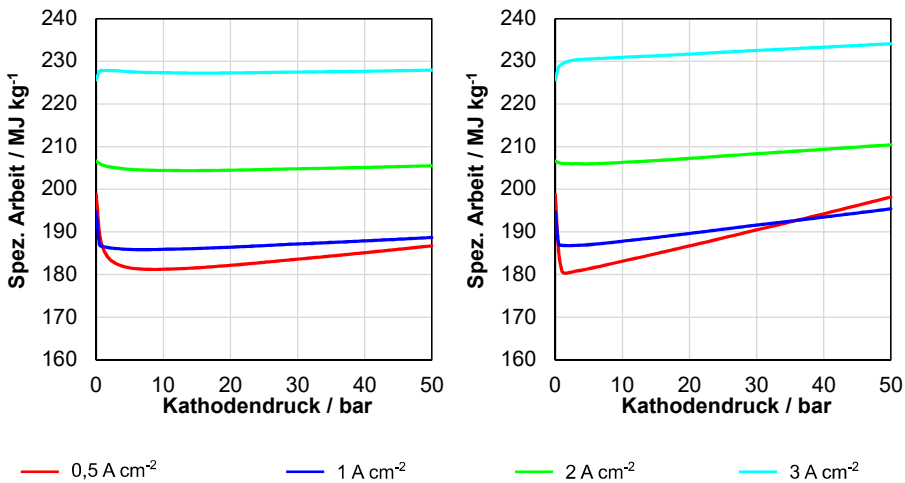


Abbildung 5.10: Spezifische Arbeit für verschiedene Betriebspunkte des a) Differenzdruckbetriebs und b) Gleichdruckbetriebs für einen Speicherdruck von 200 bar

Es zeigt sich, dass die spezifische Arbeit der jeweiligen Betriebspunkte lokale Minima aufweisen. Die Lage der Minima wird durch die einzelnen Prozessschritte und deren Verhalten im Druckbetrieb bestimmt. Da der Elektrolyseur einen deutlichen Anteil an der spezifischen Arbeit hat, wird die Lage der Minima maßgeblich durch das Verhalten des Elektrolyseurs bestimmt. So sinkt zunächst der Energiebedarf des gesamten Prozesses für steigende Druckniveaus, da durch den gesteigerten Druck eine Reduzierung der Heizleistung des Elektrolyseurs nach Kapitel 4 erreicht wird. Für Stromdichten kleiner 1 A cm^{-2} fällt die Reduzierung der Arbeit für den Gleichdruckbetrieb deutlicher aus. Wie in Abschnitt 5.1.1.1 gezeigt, ergibt sich dieses Verhalten aus der Reduzierung der Heizleistung durch Anhebung des Anodendrucks. Die Reduzierung der gesamten Arbeit wird für beide Prozesse durch das Verhalten der mechanischen Kompression bei Druckerhöhung unterstützt.

Bei einer weiteren Druckerhöhung ergeben sich die lokalen Minima und entsprechend ein anschließender Anstieg der spezifischen Arbeit. Dieser Anstieg wird durch den Elektrolyseur und die auftretenden Verluste bei der internen Verdichtung verursacht. Dadurch wird deutlich, dass der Wirkungsgrad der internen Verdichtung oberhalb des Minimums kleiner ist als der Wirkungsgrad der externen Verdichtung. Bei gleichem Wirkungsgrad würde sich eine konstante spezifische Arbeit ergeben. Die Reduzierung des

Wirkungsgrads mit steigendem Druck kann nach Abschnitt 4.3 durch die Massenverluste in Folge der Permeation im Stack erklärt werden. Der Anstieg des Energiebedarfs des Elektrolyseurs fällt dabei für den Gleichdruckbetrieb größer aus, da nach Abschnitt 5.1.1.1 neben der zusätzlichen Volumenänderungsarbeit eine verstärkte Permeation von Sauerstoff auftritt.

In Abbildung 5.10 wird neben dem Einfluss des Kathodendrucks auch der Einfluss des Betriebspunkts auf die spezifische Arbeit des gesamten Prozesses deutlich. So nimmt die spezifische Arbeit durch die Verluste des Elektrolyseurs mit steigender Stromdichte zu. Dabei ergeben sich Steigerungen der spezifischen Arbeit um bis zu 29 Prozent. Davon ausgenommen ist ein Betrieb mit Gleichdruck bei Drücken oberhalb von 35 bar und Stromdichten kleiner $0,5 \text{ A cm}^{-2}$. Für diesen Betriebsfall werden die faradayschen Verluste so groß, dass sich eine Betriebspunktanhebung auf 1 A cm^{-2} positiv auf den gesamten Prozess auswirkt. Insgesamt wird deutlich, dass auch im Anlagenkontext der Betriebspunkt entscheidenden Einfluss auf die spezifische Arbeit des gesamten Prozesses hat. Dieser deutliche Einfluss wird durch die Verluste des Stacks verursacht, welche sich nach Abschnitt 4.3 aus den Überspannungen und den Permeationsverlusten zusammensetzen.

Wie bereits in Abschnitt 5.1.4 erläutert, wird der Energiebedarf der Kompression durch den notwendigen Speicherdruck beeinflusst. Die Auswirkung auf die Referenzprozesse ist für einen Betrieb bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ in Abbildung 5.11 dargestellt. Dabei werden die Speicherdrücke 100 bar, 200 bar und 750 bar betrachtet.

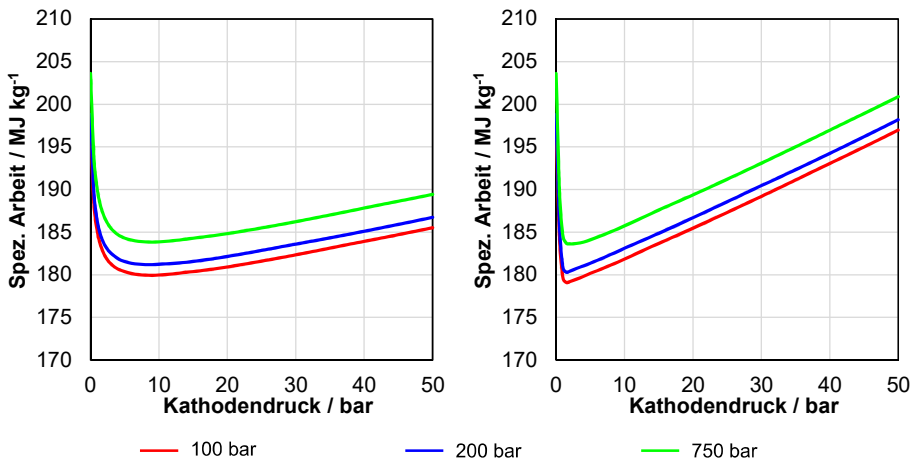


Abbildung 5.11: Variation des Speicherdrucks für einen Betrieb bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ des a) Differenz- und b) Gleichdruckbetriebs

Die Erhöhung des Speicherdrucks führt zu geringen Steigerungen des Energiebedarfs des gesamten Prozesses. Wird beispielsweise der Speicherdruck von 100 bar auf 200 bar angehoben, ergibt sich für beide Prozesse eine relative Änderung von einem Prozent. Bei

einer Erhöhung von 100 bar auf 750 bar ist etwa 3 Prozent mehr spezifische Arbeit für den gesamten Prozess notwendig. Diese geringen relativen Änderungen ergeben sich aus den geringen Anteilen der Gaskompression an der spezifischen Arbeit des gesamten Prozesses. Die quantitativen Verläufe der spezifischen Arbeit in Abhängigkeit vom Druckniveau der Kathodenseite werden durch den Speicherdruck nicht beeinflusst.

Aus den gezeigten Abbildungen kann für die jeweiligen Speicherdrücke und den jeweiligen Betriebspunkt das Minimum der spezifischen Arbeit des gesamten Prozesses ermittelt werden. Dieses Minimum stellt das optimale Druckniveau an dem jeweiligen Betriebspunkt dar. Abbildung 5.12 zeigt diese Druckoptima in Abhängigkeit von Stromdichte und Speicherdruck.

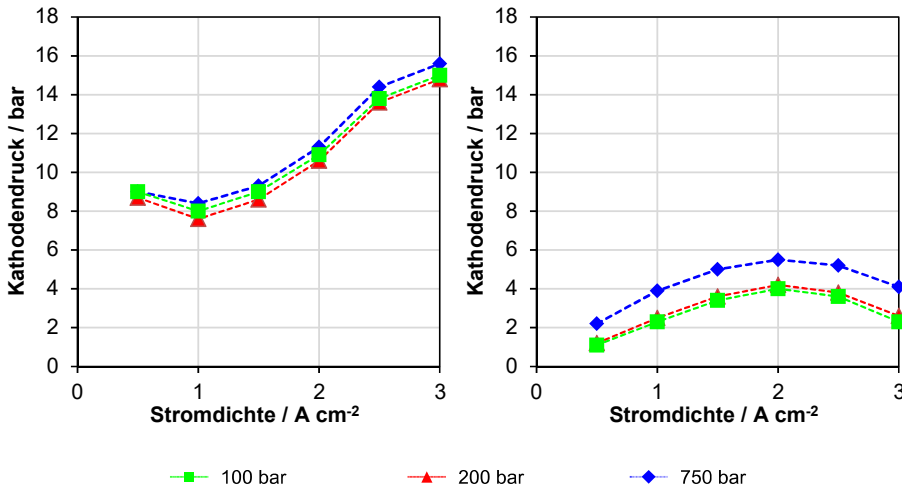


Abbildung 5.12: Optimales Druckniveau des a) Differenzdruckbetriebs und b) des Gleichdruckbetriebs in Abhängigkeit von der Stromdichte für verschiedene Speicherdrücke

Es zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten der optimalen Druckniveaus für die beiden Referenzprozesse. Für den Differenzdruckbetrieb liegen die optimalen Druckniveaus der Kathodenseite zwischen 7 bar und 18 bar während die optimalen Kathodendrucke des Gleichdruckbetriebs zwischen 1 bar und 6 bar liegen. Für den Gleichdruckbetrieb sind somit grundsätzlich geringere Druckniveaus vorteilhaft. Dieses unterschiedliche Verhalten kann auf die Permeationsverluste zurückgeführt werden. Nach Abschnitt 4.3.2 ergeben sich aufgrund der zusätzlichen Sauerstoffpermeation für den Gleichdruckbetrieb über den gesamten Betriebsbereich größere Verluste als für den Differenzdruckbetrieb. Die auftretenden Permeationsverluste beim Druckbetrieb benachteiligen eine interne Verdichtung, was die Minima der spezifischen Arbeit zu geringeren Druckniveaus verschiebt.

Weiterhin unterscheiden sich die Betriebsweisen durch den Verlauf der optimalen Druckniveaus über den Betriebspunkt des Elektrolyseurs. Wird für den Differenzdruckbetrieb der Betriebspunkt von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ auf 1 A cm^{-2} verschoben, reduziert

sich das optimale Druckniveau von 9 auf etwa 8 bar. Dieser Verlauf ergibt sich nach Abschnitt 4.3.3 aus der notwendigen Druckanhebung für kleine Stromdichten, um den Heizbedarf zu reduzieren. Grundsätzlich wird der faradaysche Wirkungsgrad durch eine Betriebspunktverschiebung zu größeren Wirkungsgraden verbessert. Dies ist vorteilhaft für die interne Verdichtung, womit eine Erhöhung des optimalen Druckniveaus einhergehen sollte. Dieser Effekt wird für den Differenzdruckbetrieb aber erst oberhalb von einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} sichtbar, da die Heizarbeit nach Abschnitt 4.2.2 einen geringeren Anteil an dem Energiebedarf des Elektrolyseurs für gesteigerte Stromdichtebereiche hat. Das optimale Druckniveau des Differenzdruckbetriebs steigt daher bis auf einen Wert von 18 bar.

Für den Gleichdruckbetrieb ergeben sich zunächst höhere optimale Druckniveaus mit steigender Stromdichte. So liegt das optimale Druckniveau für einen Betrieb bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ bei etwa 2 bar. Eine Steigerung der Stromdichte auf 2 A cm^{-2} führt durch die Erhöhung des faradayschen Wirkungsgrads zu einer Steigerung des optimalen Druckniveaus auf etwa 4 bar. Dies kann damit begründet werden, dass im Vergleich zum Differenzdruckbetrieb eine Druckanhebung nicht zu einer Reduzierung der Heizleistung führt, da dies bereits über den zusätzlichen Anodendruck erreicht wird. Eine Erhöhung der Stromdichte wirkt sich somit direkt positiv auf die Gesamtbilanz aus, da durch die Betriebspunktverschiebung eine Erhöhung des faradayschen Wirkungsgrads erreicht wird.

5.2.2 Druckniveau für einen effizienten Betrieb mit optimiertem Elektrolyseur

Entsprechend dem vorherigen Abschnitt wird zunächst die spezifische Arbeit des gesamten Prozesses in Abhängigkeit vom Kathodendruck ermittelt. Zur Verdeutlichung der einzelnen Anteile ist in Abbildung 5.13 die spezifische Arbeit des Prozesses für einen Betrieb bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ und 2 A cm^{-2} dargestellt. Der Speicherdruck beträgt 200 bar.

Durch die optimierte Betriebsführung des Elektrolyseurs wird weniger spezifische Arbeit für den Betrieb des Elektrolyseurs und die Leistungselektronik aufgebracht. Aufgrund der Auslegung der Membran für einen Betrieb zwischen 1 A cm^{-2} und 3 A cm^{-2} ergibt sich insbesondere in diesem Bereich eine Steigerung des Wirkungsgrads. So kann für den Betrieb bei 2 A cm^{-2} eine Reduktion der spezifischen Leistung des Elektrolyseurs und der Leistungselektronik um bis zu 7 Prozent erreicht werden. Bei einem Betriebspunkt von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ ergibt sich dagegen eine maximale Reduktion von rund 2 Prozent. Da die Prozessschritte der Elektrolyse und der Leistungsversorgung einen großen Anteil an der gesamten spezifischen Arbeit einnehmen, wirkt sich eine Reduktion deutlich auf den gesamten Prozess aus. Die Reduktion der beiden Anteile um 7 Prozent führt zu einer Reduktion der gesamten Arbeit von bis zu 6 Prozent. Die absoluten Anteile der Gasnachbehandlung bleiben im Vergleich zu den Referenzprozessen gleich. Durch den reduzierten Gesamtenergiebedarf ergibt sich eine leichte Steigerung der relativen Anteile. Dennoch liegt der Anteil der Gastrocknung über den gesamten Betriebsbereich weiterhin

unterhalb von einem Prozent. Die Gaskompression nimmt für eine Verdichtung auf 200 bar einen maximalen Anteil von etwa 6 Prozent ein.

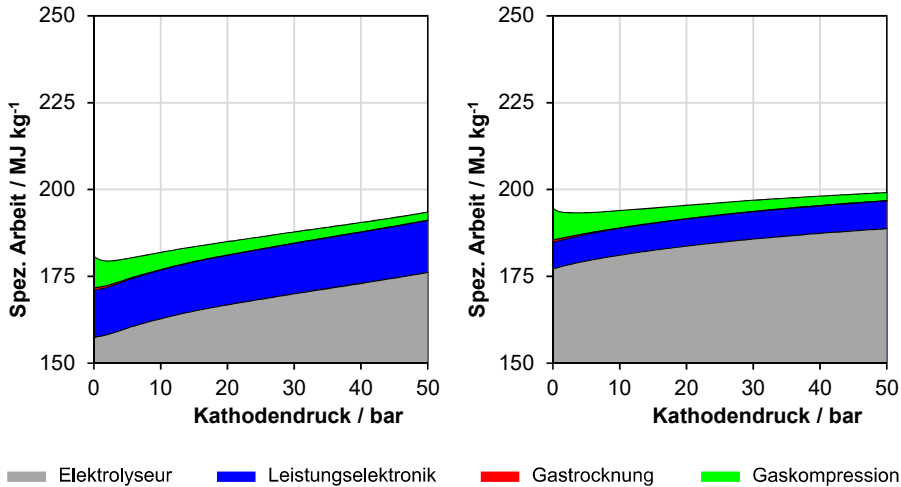


Abbildung 5.13: Anteile der spezifischen Arbeit des Prozesses mit optimierter Betriebsführung des Elektrolyseurs für einen Betrieb bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ und 2 A cm^{-2} für einen Speicherdruck von 200 bar

Die optimierte Betriebsführung reduziert nach Abschnitt 5.1.1.3 den spezifischen Energieaufwand des Elektrolyseurs im Betriebsbereich zwischen 1 A cm^{-2} und 3 A cm^{-2} . Diese Reduktion wirkt sich entsprechend auf den Gesamtprozess aus. In Abbildung 5.14 ist die spezifische Arbeit des Prozesses für verschiedene Betriebspunkte über den Kathodendruck aufgetragen. Der Speicherdruck beträgt dabei 200 bar.

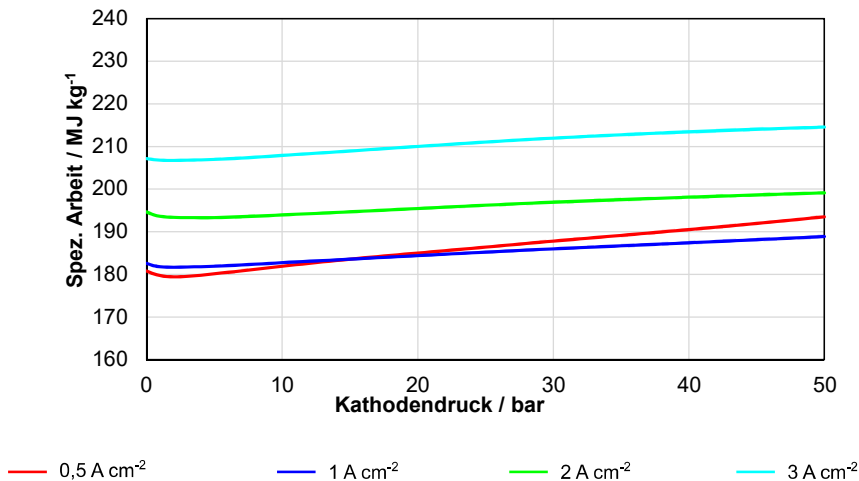


Abbildung 5.14: Spezifische Arbeit des Gesamtprozesses für den Betrieb mit optimierter Betriebsführung bei einem Speicherdruck von 200 bar

Die qualitativen Verläufe der spezifischen Arbeit in Abhängigkeit vom Kathodendruck sind vergleichbar mit den entsprechenden Verläufen der Referenzprozesse. Auch mit der optimierten Betriebsweise ergeben sich für die jeweiligen Betriebspunkte Minima bei bestimmten Druckniveaus des Elektrolyseurs. Durch den deutlichen Anteil des Elektrolyseurs an dem gesamten Energiebedarf ergibt sich durch eine Erhöhung des Betriebspunkts eine Steigerung der gesamten spezifischen Arbeit. Durch die optimierte Betriebsführung fällt diese allerdings geringer aus als für eine entsprechende Erhöhung im Falle der Referenzprozesse. Durch die optimierte Auslegung im Bereich zwischen 1 A cm^{-2} und 3 A cm^{-2} ergeben sich hier die größten relativen Änderungen. Im Vergleich zum Referenzbetrieb mit Differenzdruck bei einem Betrieb von 3 A cm^{-2} eine Reduktion des gesamten Energiebedarfs um 9 Prozent erreicht werden. Für den Betrieb mit Gleichdruck liegt die Reduktion an diesem Betriebspunkt bei über 10 Prozent. Für Betriebspunkte mit kleinerer Stromdichte ergeben sich geringere Änderungen. So beträgt die relative Änderung bei einer Stromdichte von 2 A cm^{-2} nur noch maximal 6 Prozent. Bei einer Stromdichte von 1 A cm^{-2} liegt sie bei lediglich 3 Prozent und unterhalb von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ ist keine Änderung ersichtlich. Eine Ausnahme stellt der Betrieb mit Druckniveaus kleiner einem bar dar. Durch die Reduktion der Heizarbeit der optimierten Betriebsweise in diesem Druckbereich ergeben sich für Stromdichten kleiner einem A cm^{-2} ebenfalls Reduktionen der gesamten spezifischen Arbeit um bis zu 10 Prozent.

Die spezifische Arbeit des Prozesses mit optimierter Betriebsweise ist ebenfalls abhängig von dem jeweiligen Speicherdruck. Abbildung 5.15 zeigt die Arbeit des Prozesses für die Speicherdrücke von 100 Bar, 200 bar und 750 bar bei einem Betriebspunkt von $0,5 \text{ A cm}^{-2}$.

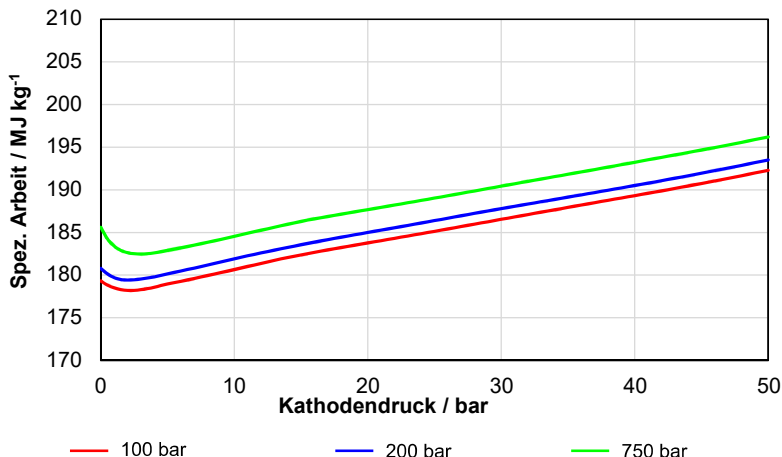


Abbildung 5.15: Spezifische Arbeit des Prozesses mit optimierter Betriebsführung an dem Betriebspunkt $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ für verschiedene Speicherdrücke

Entsprechend der Referenzprozesse führt die Erhöhung des Speicherdrucks zu einer Steigerung des gesamten Energiebedarfs des Prozesses. Die relative Änderung

entspricht dabei den Werten der Referenzprozesse. So ergibt sich für eine Speicherdruckerhöhung von 100 bar auf 200 bar eine Änderung von etwa 0,8 Prozent. Wird der Speicherdruck von 100 bar auf 750 bar erhöht, ist etwa 3 Prozent mehr spezifische Arbeit für den gesamten Prozess notwendig. Damit wird auch bei dem Prozess mit optimierter Betriebsführung deutlich, dass die Kompression nur einen geringen Einfluss auf den gesamten Energiebedarf des Prozesses hat.

Wie bereits beschrieben, ergeben sich für die spezifische Arbeit des gesamten Prozesses Minima für bestimmte Druckniveaus der Kathodenseite. Diese Punkte stellen ebenfalls das optimale Druckniveau für die entsprechenden Betriebspunkte da. Abbildung 5.16 zeigt die optimalen Druckniveaus in Abhängigkeit von der Stromdichte des Elektrolyseurs für die verschiedenen Speicherdrücke.

Die optimalen Druckniveaus der Kathodenseite liegen über den gesamten Betriebsbereich unterhalb von 5 bar. Damit ergeben sich geringere Druckniveaus für die optimierte Betriebsweise im Vergleich zu den Referenzprozessen. Dies ergibt sich daraus, dass die Optimierung der Membran nach Abschnitt 4.3.3 zu geringeren Membrandicken führt. Dies begünstigt eine Permeation der Produktgase und senkt somit den Wirkungsgrad des Elektrolyseurs bei einer internen Verdichtung des Wasserstoffs. Wie oben beschrieben ergeben sich dennoch höhere Wirkungsgrade für den gesamten Prozess, da die Verluste durch ionische Widerstände nach Abschnitt 4.3.3 reduziert werden können.

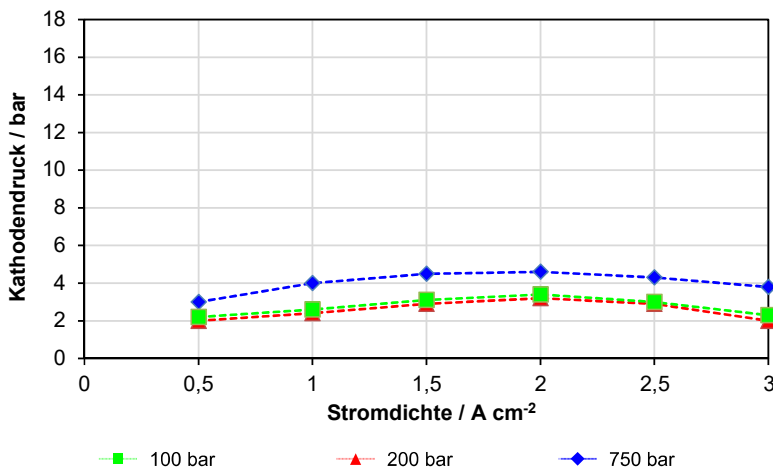


Abbildung 5.16: Optimale Druckniveaus der Kathodenseite für den Betrieb mit optimierter Betriebsführung für verschiedene Speicherdrücke

Das qualitative Verhalten mit steigender Stromdichte entspricht dem Verhalten des Referenzprozesses im Gleichdruckbetrieb. Mit steigender Stromdichte bis etwa 2 A cm^{-2} sind höhere Druckniveaus des Elektrolyseurs günstiger. Der Anstieg liegt dabei bei etwa einem bar. Begründet wird dies durch die Verbesserung des faradayschen Wirkungsgrads mit steigender Stromdichte. Bei einer weiteren Erhöhung der Stromdichte reduzieren sich

die optimalen Druckniveaus wieder leicht. Dies kann durch die Reduktion des Spannungswirkungsgrads bei einer Stromdichteerhöhung nach Abschnitt 4.3.1 begründet werden. Diese Reduktion führt dazu, dass der Zellwirkungsgrad zur internen Verdichtung abnimmt. Damit wird eine externe Verdichtung begünstigt.

Durch die Ermittlung der optimalen Druckniveaus des Elektrolyseurs kann gezeigt werden, dass der optimale Druckbetrieb von der Auslegung des Elektrolyseurs und damit dem Wirkungsgrad der internen Verdichtung abhängt. Kann der Wirkungsgrad der internen Verdichtung erhöht werden, begünstigt dies einen Druckbetrieb mit gesteigerten Druckniveaus. Eine Erhöhung der internen Verdichtung kann durch eine Reduzierung der Permeation oder der Zellüberspannungen erreicht werden. Entsprechend wird das optimale Druckniveau verschoben, wenn der Wirkungsgrad der externen Verdichtung verändert wird. Eine Reduktion des Wirkungsgrads der externen Verdichtung begünstigt eine interne Verdichtung im Elektrolyseur.

5.3 Abschätzung des Potenzials zukünftiger Power-to-Gas Anwendungen

Mit den Ergebnissen der vorherigen Abschnitte soll eine Abschätzung des Energiebedarfs zukünftiger Power-to-Gas Anlagen durchgeführt werden. Die Betrachtungen beschränken sich dabei auf eine optimierte Betriebsweise des Elektrolyseurs. Begründet wird dies mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2, nachdem die Elektrolyse den größten Anteil an der spezifischen Arbeit des gesamten Prozesses hat. Zudem gelten die Technologien der Leistungselektronik und der Gaskompression nach Abschnitt 2.2 als etabliert und bieten daher wenig Optimierungspotenzial. Der Energiebedarf der Gastrocknung kann nach Abschnitt 5.2 vernachlässigt werden.

Zur Abschätzung des Potenzials zukünftiger PEM-Elektrolyseure im Anlagenkontext wird der Zellwirkungsgrad variiert. Dieser ergibt sich nach Abschnitt 2.1.3 aus dem Spannungswirkungsgrad und dem faradayschen Wirkungsgrad. Um den jeweiligen Einfluss deutlich zu machen, werden beide Wirkungsgrade zunächst getrennt variiert. Anschließend wird der Energiebedarf der Anlage mit einem Elektrolyseur nach aktuellem Stand der Technik, einem Elektrolyseur mit optimierter Membrandicke nach Kapitel 4 und dem hier definierten Elektrolyseur verglichen. Zudem wird die spezifische Arbeit des jeweiligen Elektrolyseurs dargestellt. Der Speicherdruck wird für die Abschätzung auf 200 bar festgelegt. Dieser Druck entspricht beispielsweise dem oberen Limit einer Kaverne zur Speicherung von Wasserstoff.

5.3.1 Potenzial durch Erhöhung des Spannungswirkungsgrads

Eine Erhöhung des Spannungswirkungsgrads kann durch eine Reduzierung der Überspannungen erreicht werden. Die Überspannungen werden nach Abschnitt 2.1.4 durch die Polarisationskurve wiedergegeben. Durch die optimierte Auslegung der Membran wurde bereits in Kapitel 4 eine verbesserte Polarisationskurve und damit eine

Erhöhung des Spannungswirkungsgrads erreicht. Zur Abschätzung zukünftiger Polarisationskurven in kommerziellen Anwendungen können die Angaben zu aktuellen Polarisationskurven aus Abbildung 2.4 genutzt werden. Dabei wird angenommen, dass die untere Grenze der aktuellen Polarisationskurven aus Laboranwendungen zukünftig kommerziell umgesetzt werden können. Abbildung 5.17 zeigt in Rot die Polarisationskurve nach dem aktuellen Stand der Technik sowie in Blau die in Kapitel 4 ermittelte Kurve mit optimierter Membrandicke. In Grün ist die untere Grenze der Laboranwendungen nach [16] als Potenzial in Zukunft zu erwartender Leistungsdaten kommerzieller MEAs. Weiterhin wird der Spannungswirkungsgrad der drei Kurven bezogen auf den unteren Heizwert wiedergegeben.

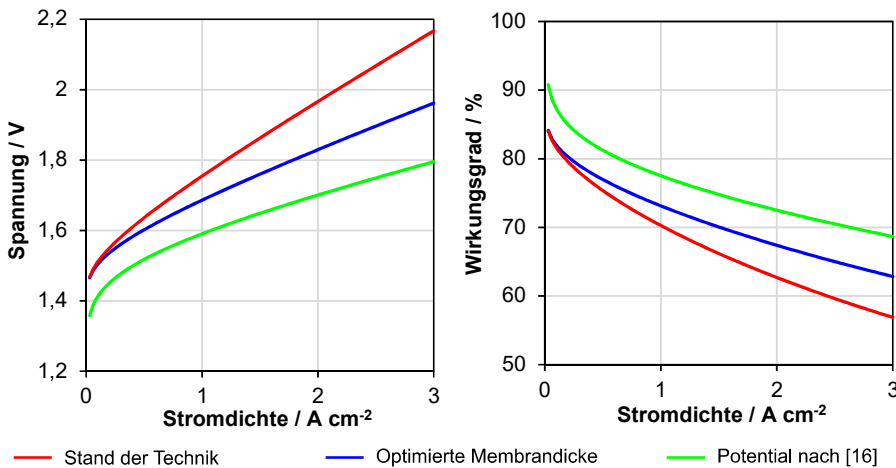


Abbildung 5.17: Vergleich der a) Polarisationskurven und b) Spannungswirkungsgrade bezogen auf den unteren Heizwert für den aktuellen Stand der Technik, mit optimierter Membrandicke und für das zukünftige Potenzial nach [16]

Durch die optimierte Auslegung der Membrandicke nach Abschnitt 4.3.3 können die ionischen Verluste reduziert werden. Dies zeigt sich in der Polarisationskurve durch die geringere Steigung der Kurve. Während beide Kurven bei einer Stromdichte von $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ einen Spannungswert von etwa 1,5 Volt aufweisen, steigt die Referenzkurve nach dem aktuellen Stand der Technik bis zu einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} auf etwa 2,17 Volt. Die Polarisationskurve weist bei einer Stromdichte von 3 A cm^{-2} hingegen einen Spannungswert von 1,96 Volt auf. Dies ergibt eine Wirkungsgradsteigerung von etwa 6 Prozentpunkten bei dieser Stromdichte bezogen auf den unteren Heizwert. Wie bereits in Abschnitt 5.1.1.3 gezeigt, kann damit der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs in dem Betriebsbereich zwischen 1 A cm^{-2} und 3 A cm^{-2} gesteigert werden. Die maximalen Wirkungsgrade bei einer Stromdichte von etwa $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ bleiben dabei nahezu unverändert.

Im Vergleich dazu zeigt sich, dass die Polarisationskurve aus der Laboranwendung über den gesamten Betriebsbereich eine Reduktion der Verluste aufweist. Dies kann neben der

Reduzierung der ionischen Verluste durch reduzierte Aktivierungsüberspannungen erreicht werden. Für dieses Beispiel ergibt sich eine Wirkungsgradsteigerung um etwa 5 Prozentpunkte über den gesamten Betriebsbereich im Vergleich zum Betrieb mit optimierter Membrandicke.

Zur Potenzialabschätzung soll der Energieverbrauch des gesamten Prozesses in Abhängigkeit von der Stromdichte ermittelt werden. Nach Abschnitt 5.2 ergibt sich für jeden Betriebspunkt ein optimales Druckniveau der Kathodenseite. Für einen realen Betriebsfall sind konstante Druckniveaus hingegen vorteilhaft, da für die Versorgung der Kompressoren nach Abschnitt 2.2.4 konstante Saugdrücke vorgegeben werden müssen. Es wird daher das mittlere Druckniveau über den Betriebsbereich gebildet und als Betriebsdruck der Kathode vorgegeben. Der Referenzprozess nach aktuellem Stand der Technik erreicht gemäß Abschnitt 5.2.1 ein Druckniveau von 10 bar. Der mittlere Betriebsdruck für den Betrieb mit optimierter Membrandicke liegt nach den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2.2 bei etwa 2,5 bar. Mit den Polarisationskurven zur Abschätzung des Potenzials wird ein mittleres Druckniveau von 12 bar erreicht.

In Abbildung 5.18 ist die spezifische Arbeit der Gesamtanlage für die entsprechenden Prozesse mit den gewählten Druckniveaus dargestellt. Zusätzlich ist der Wirkungsgrad der Prozesse bezogen auf den unteren Heizwert von Wasserstoff angegeben.

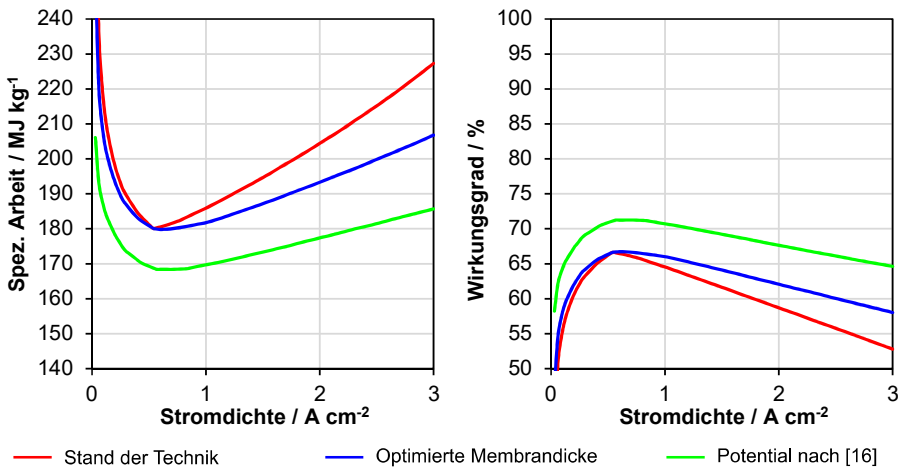


Abbildung 5.18: Spezifische Arbeit und Wirkungsgrad des Elektrolyseurs (a;b) und der gesamten Anlage (c;d) für den aktuellen Stand der Technik, die optimierte Membrandicke und das Potential des Spannungswirkungsgrads

Es wird deutlich, dass sich die oben beschriebenen Effekte der Polarisationskurven direkt auf die Gesamtanlage auswirken. So kann durch eine optimierte Auslegung der Membran eine Wirkungsgradsteigerung in dem Betriebsbereich zwischen 1 A cm^{-2} und 3 A cm^{-2} erreicht werden. Bei einem Betriebspunkt von 3 A cm^{-2} kann der Wirkungsgrad um etwa fünf Prozentpunkte von 53 Prozent auf 58 Prozent gesteigert werden. Der maximal erreichbare Wirkungsgrad von etwa 65 Prozent kann durch die optimierte Membran nicht

erhöht werden. Die Potenzialanalyse zeigt aber, dass durch verbesserte Polarisationskurven eine Erhöhung des maximalen Wirkungsgrads möglich ist. Für das gewählte Beispiel liegt die Erhöhung bei etwa 6 Prozentpunkten auf 71 Prozent. Diese Erhöhung wirkt sich auf den gesamten Betriebsbereich aus.

5.3.2 Potenzial durch Erhöhung des faradayschen Wirkungsgrads

Durch die Permeation von Produktgasen über die Membran wird der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs reduziert, was durch den faradayschen Wirkungsgrad nach Abschnitt 2.1.3 beschrieben wird. Nach Abschnitt 4.3.2 wirkt sich der faradaysche Wirkungsgrad vorrangig bei Stromdichten kleiner 1 A cm^{-2} und Druckniveaus größer 10 bar der Elektrodenräume aus. Zur Abschätzung des Potenzials durch eine Erhöhung des faradayschen Wirkungsgrads soll die Permeationsrate reduziert werden. Diese hängt nach Abschnitt 3.1.1.3 neben der Membrandicke und der Konzentrationsdifferenz über die Membran auch von den Permeationskoeffizienten ab. Eine Steigerung des faradayschen Wirkungsgrads kann somit durch eine Reduzierung der Permeationskoeffizienten erreicht werden. Dies könnte zukünftig beispielsweise durch die Verwendung neuartiger Materialien erreicht werden. Für die Potenzialabschätzung werden die Permeationskoeffizienten aus Abschnitt 3.1.1.3 um 10, 25 und 50 Prozent reduziert. Entsprechend der oben gezeigten Untersuchungen muss für die jeweiligen Prozesse mit variierten Koeffizienten ein optimales Druckniveau der Kathodenseite definiert werden. Es ergeben sich die in Tabelle 5.1 gezeigten Werte für die Koeffizienten und die entsprechenden Druckniveaus der Kathodenseite.

Tabelle 5.1: Verwendete Parameter für die Potenzialanalyse mit reduzierten Permeationsraten

	100 %	- 10 %	- 25 %	- 50 %
$\varepsilon_{\text{H}_2} \left[10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right]$	4,0	3,6	3,0	2,0
$\varepsilon_{\text{O}_2} \left[10^{-16} \frac{\text{mol}}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}} \right]$	2,0	1,8	1,5	1,0
$p_{\text{kat}}^{\text{opt}} [\text{bar}]$	2,5	3	3,5	4

Mit den gezeigten Parametern kann die spezifische Arbeit des gesamten Prozesses für gesteigerte faradaysche Wirkungsgrade ermittelt werden. Die spezifische Arbeit und der entsprechende Wirkungsgrad über den Betriebsbereich ist für die jeweiligen Prozesse in Abbildung 5.19 dargestellt.

Der Einfluss der Permeationsrate auf den gesamten Prozess ist über den gesamten Betriebsbereich relativ gering. Die größte Steigerung des Wirkungsgrads wird für den Betriebsbereich unterhalb von 1 A cm^{-2} erreicht. Bei einer Reduzierung des

Permeationskoeffizienten um 10 Prozent kann hier eine Wirkungsgradsteigerung um bis zu 1,5 Prozentpunkte erreicht werden. Für die Reduzierung um 25 Prozent kann der Wirkungsgrad um 2,5 Prozentpunkte gesteigert werden und bei der Reduzierung um 50 Prozent ist Steigerung des Wirkungsgrads der Anlage um bis zu 7 Prozentpunkte möglich. In dem Betriebsbereich oberhalb von 1 A cm^{-2} nimmt der Einfluss des faradayschen Wirkungsgrads deutlich ab, sodass sich für diesen Bereich nur relativ kleine Veränderungen einstellen. Wird der Permeationskoeffizient um 10 Prozent reduziert, ergibt sich in diesem Bereich eine maximale Wirkungsgradsteigerung um 0,5 Prozentpunkte. Bei einer Reduzierung um 25 Prozent kann eine maximale Steigerung des Wirkungsgrads um etwa 1 Prozentpunkt erreicht werden. Für den Betrieb mit 50 Prozent reduzierter Permeationsrate kann eine Steigerung des Wirkungsgrads oberhalb von 1 A cm^{-2} um bis zu 1,5 Prozentpunkte erreicht werden. Dieser geringe Einfluss ergibt sich aus dem Verlauf des faradayschen Wirkungsgrads gemäß Abschnitt 4.3.2. Zudem liegt das optimale Druckniveau der Kathodenseite für die untersuchten Prozesse unterhalb von 4 bar. Für einen Betrieb mit gesteigerten Druckniveaus wird dieser Einfluss größer.

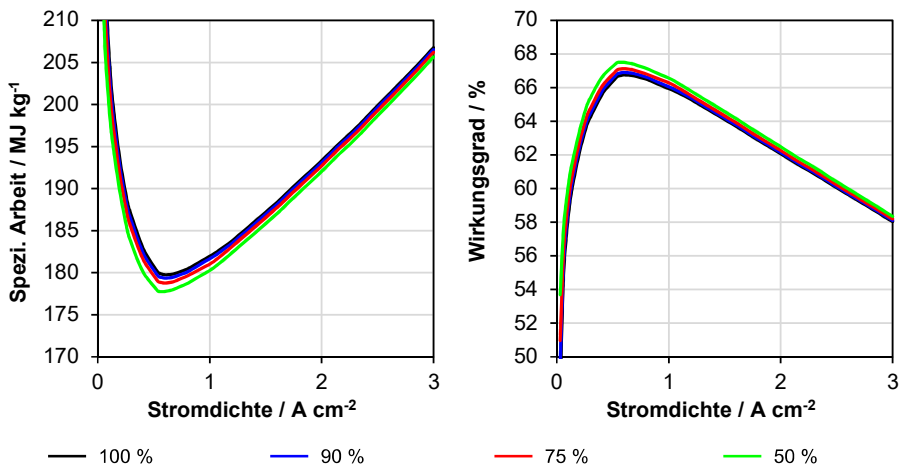


Abbildung 5.19: Spezifische Arbeit und Wirkungsgrad der gesamten Anlage mit reduzierten Permeationsanteilen

5.3.3 Gesamtpotenzial durch Erhöhung des Zellwirkungsgrads

In den vorherigen Abschnitten wurde das Potenzial für den Energiebedarf einer Power-to-Gas Anlage durch Erhöhung des Spannungswirkungsgrads und des faradayschen Wirkungsgrads getrennt untersucht. Abschließend soll eine kombinierte Erhöhung der Wirkungsgrade untersucht werden. Dabei wird neben dem Energiebedarf der Gesamtanlage auch der Energiebedarf des Elektrolyseurs dargestellt. Als Vergleichsprozess wird der Betrieb des Elektrolyseurs mit optimierter Membrandicke gewählt. Wie in dem vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, ist der Einfluss der

Permeationsrate relativ gering. Die Untersuchung wird daher auf die Reduzierung der Permeationsrate um 50 Prozent beschränkt.

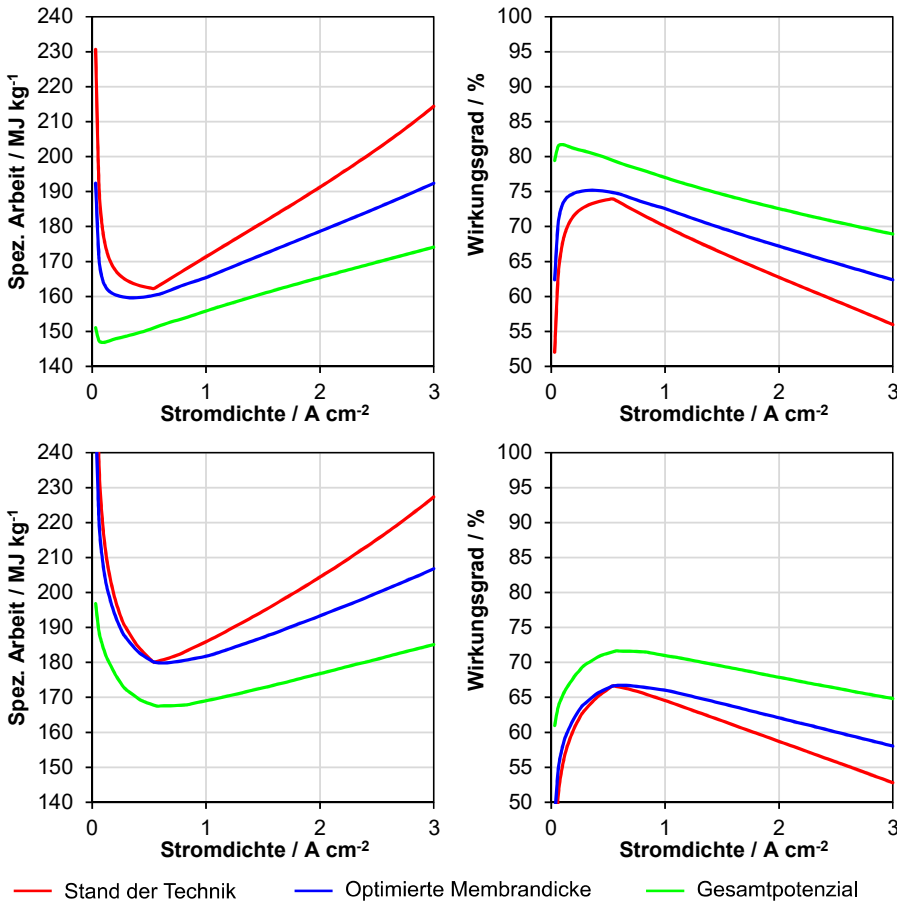


Abbildung 5.20: Potenzialanalyse für die Steigerung von faradayschem Wirkungsgrad und Spannungswirkungsgrad mit Darstellung der spezifischen Arbeit (a) und des Wirkungsgrads des Elektrolyseurs (b) sowie der spezifischen Arbeit (c) und den Wirkungsgraden der Gesamtanlage (d)

Durch den geringen Einfluss des faradayschen Wirkungsgrads ergeben sich mit Abschnitt 5.3.1 vergleichbare Ergebnisse. Durch die kombinierte Erhöhung der Zellwirkungsgrade kann ein maximaler Wirkungsgrad des Gesamtprozesses von etwa 72 Prozent erreicht werden. Dies liegt ungefähr 1 Prozent über den Ergebnissen für die Potenzialanalyse mit erhöhtem Spannungswirkungsgrad. Gegenüber dem Referenzprozess mit optimierter Membrandicke wird eine Steigerung um bis zu 6 Prozentpunkte erreicht. Wird der Prozess auf den Referenzprozess nach dem aktuellen Stand der Technik bezogen, sind Wirkungsgradsteigerungen um bis zu 12 Prozentpunkte möglich. Dies gilt für den Betrieb mit Stromdichten bis zu 3 A cm⁻².

Die beschriebenen Wirkungsgradsteigerungen der Gesamtanlage ergeben sich aus dem optimierten Betrieb des Elektrolyseurs. Dabei gelten ähnliche Zusammenhänge wie bei der Gesamtanlage. Durch die optimierte Membrandicke lässt sich der Wirkungsgrad für Betriebsbereiche oberhalb von 1 A cm^{-2} steigern. Dabei sind Wirkungsgradsteigerungen um bis zu 6 Prozentpunkte möglich. Der maximale Wirkungsgrad von 73 Prozent wird dabei nicht erhöht. Zudem werden diese Wirkungsgrade nur für Betriebsbereiche kleiner 1 A cm^2 erreicht. Oberhalb von 1 A cm^{-2} liegt der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs zwischen 70 und 55 Prozent. Durch optimierte Verlustanteile lässt sich der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs mit diesem Beispiel auf bis zu 82 Prozent steigern. Für den technisch relevanten Betriebsbereich zwischen 1 A cm^{-2} und 3 A cm^{-2} können mit dem Elektrolyseur Wirkungsgrade zwischen 77 und 69 Prozent erreicht werden.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine energetische Untersuchung des Elektrolyseurs im Kontext der Gesamtanlage durchgeführt. Dazu wurden zwei Referenzprozesse nach dem aktuellen Stand der Technik definiert. Die Prozesse unterscheiden sich durch ihre Betriebsweise in Differenz- und Gleichdruckbetrieb. Zudem wurde mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 ein Elektrolyseur mit optimierten Betriebsbedingungen definiert. Für alle drei Prozesse wurden die spezifische Arbeit und damit der Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom Druckniveau und Betriebspunkt des Elektrolyseurs ermittelt. Ebenso wurden die spezifischen Energieverbräuche der Prozessschritte ermittelt.

Die Betrachtung des spezifischen Energieverbrauchs der gesamten Anlage zeigt, dass sich in Abhängigkeit von dem Betriebspunkt optimale Druckniveaus für den Betrieb des Elektrolyseurs einstellen. Dieses Optimum ergibt sich aus dem Wirkungsgrad der internen und der externen Verdichtung. Wird beispielsweise der Wirkungsgrad der internen Verdichtung durch Verluste auf Zellebene reduziert, begünstigt dies eine externe Verdichtung. Dies trifft auf den Gleichdruckbetrieb und den Betrieb mit optimierter Membran zu, da für diese Betriebsfälle höhere Permeationsraten vorliegen. Für diese Betriebsarten stellt sich somit ein optimales Druckniveau zwischen 2 und 6 bar ein. Im Differenzdruckbetrieb mit einer Membrandicke von $200 \mu\text{m}$ sind die Permeationsraten deutlich reduziert, sodass sich ein optimales Druckniveau zwischen 6 und 10 bar ergibt.

Zur Abschätzung des Energiebedarfs zukünftiger Power-to-Gas Anlagen wurde eine Potenzialanalyse mit gesteigerten Zellwirkungsgraden durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass durch weitere Entwicklungen auf Zellebene Wirkungsgrade des Elektrolyseurs bis zu 80 Prozent möglich sind. Im Anlagenkontext ergeben mit für einen Speicherdruck von 200 bar Wirkungsgrade zwischen 68 und 72 Prozent.

6 Diskussion

Im Rahmen der Arbeit wurden drei wesentliche Fragestellungen bearbeitet. Dies sind die energetische Betrachtung eines PEM-Elektrolyseurs, die energetische Betrachtung einer Power-to-Gas-Anlage mit PEM-Elektrolyse und die optimale Auslegung eines PEM-Elektrolyseurs im Anlagenkontext. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden an dieser Stelle besprochen und mit dem Stand der Technik gemäß Abschnitt 2.3 verglichen.

6.1 Energetische Betrachtung des Elektrolyseurs

In Kapitel 4 wird der Energiebedarf eines PEM-Elektrolyseurs unter Berücksichtigung des Stacks und der Peripheriekomponenten untersucht. Es zeigt sich, dass der Energiebedarf des Elektrolyseurs eine starke Abhängigkeit vom jeweiligen Betriebspunkt aufweist. Nach Abbildung 4.14 liegt die spezifische Arbeit des Elektrolyseurs unter Berücksichtigung der Stackverluste im Bereich zwischen 160 und 220 MJ kg⁻¹. Dies entspricht einem Wirkungsgradbereich zwischen 55 und 75 Prozent bezogen auf den unteren Heizwert von Wasserstoff. Hohe Wirkungsgrade werden dabei mit Stromdichten zwischen 0,5 und 1 A cm⁻² erreicht. Für gesteigerte Stromdichten bis 3 A cm⁻² steigt der spezifische Energiebedarf auf den Wert von 220 MJ kg⁻¹. Für kommerzielle Systeme im Megawattbereich nach dem aktuellen Stand der Technik (Tabelle 2.1) werden Werte zwischen 190 und 220 MJ kg⁻¹ angegeben. Auch wenn dabei keine Angaben zum Betriebspunkt gemacht werden, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Werte auf den Nennlastfall bei maximaler Stromdichte beziehen. Ein Teillastbetrieb führt daher auch bei kommerziellen Systemen zu gesteigerten Wirkungsgraden. Für Untersuchungen des Elektrolyseurs in Energiesystemen sollte daher die Kennlinie des Elektrolyseurs über den gesamten Betriebsbereich herangezogen werden.

Die Untersuchung des Energiebedarfs der Peripheriekomponenten in Kapitel 4 zeigen, dass die Heizarbeit in bestimmten Betriebspunkten einen deutlichen Anteil an dem gesamten Energiebedarf des Elektrolyseurs hat. Dies bezieht sich vornehmlich auf den Betrieb bei Temperaturen oberhalb von 70° C und Druckniveaus im atmosphärischen Bereich. Zudem nimmt der Anteil der Heizarbeit mit steigender Stromdichte ab bis ab einer Stromdichte von etwa 2,5 A cm⁻² ausreichend Heizleistung aus den Überspannungen zur Verfügung steht. In der Literatur ist dieser Effekt nicht ausreichend beschrieben. In [65] wird der energetische Bedarf eines 1-kW-Elektrolyseurs untersucht und das optimale Temperaturniveau ermittelt. Dabei ergibt sich nach [65] aufgrund hoher Heizverluste ein optimales Temperaturniveau von 40° C. Eine detaillierte Untersuchung der Ursachen der hohen Heizverluste wird nicht angestellt. Nach Kapitel 4 kann nun die notwendige Heizarbeit auf Verluste durch Wärmedurchgang und die Verdampfung von Wasser zurückgeführt werden. Diese Ergebnisse beziehen sich auf den Grenzfall des atmosphärischen Betriebs des Elektrolyseurs. Kommerzielle Systeme werden üblicherweise im Druckbetrieb betrieben, sodass die Heizarbeit hier keinen signifikanten

Anteil an dem gesamten Energiebedarf hat. Dennoch kann auch bei kommerziellen Systemen, die im mit Differenzdruck betrieben werden, durch eine Anhebung des Anodendrucks auf wenige Bar eine Reduzierung der erforderlichen Heizarbeit erreicht werden.

Nach Abschnitt 5.1.1.1 ist ein Betrieb des Elektrolyseurs im Differenzdruckbetrieb energetisch vorteilhaft. Dies kann durch die zusätzliche Volumenänderungsarbeit und die zusätzlichen Permeationsverluste begründet werden. Dennoch werden beide Betriebsweisen nach Tabelle 2.1 kommerziell eingesetzt. Dies kann mit wirtschaftlichen Aspekten begründet werden, da der Differenzdruckbetrieb eine entsprechende mechanische Auslegung des Stacks voraussetzt. Ebenfalls ist der Zusammenhang zwischen der Lebensdauer der MEA und der Betriebsweise in der Literatur nicht dargestellt. Zur abschließenden Bewertung der Betriebsweise muss somit unter Berücksichtigung der Ergebnisse dieser Arbeit eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt werden.

6.2 Energetische Betrachtung der Gesamtanlage

Die energetische Betrachtung des Elektrolyseurs im Anlagenkontext gemäß Kapitel 4 zeigt, dass der Elektrolyseur den größten Anteil am gesamten Energiebedarf der Anlage hat. Der relative Anteil liegt dabei zwischen 85 und 94 Prozent. Ein ebenfalls deutlicher Energieaufwand mit einem relativen Anteil von bis zu 8 Prozent ist für die Leistungselektronik notwendig. Der relative Anteil der mechanischen Kompression liegt bei maximal 5 Prozent für eine Verdichtung auf 200 bar. Die Gastrocknung hat über den Betriebsbereich einen relativen Anteil unterhalb von einem Prozent. Insgesamt ergeben sich für den Energiebedarf der Gesamtanlage Werte zwischen 175 und 230 MJ kg⁻¹. Dies entspricht einem Wirkungsgradbereich zwischen 52 und 68 Prozent bezogen auf den unteren Heizwert von Wasserstoff. Entsprechend der Ergebnisse des Elektrolyseurs ist der Wirkungsgrad stark abhängig von dem jeweiligen Betriebspunkt der Anlage. Während hohe Wirkungsgrade ebenfalls für Betriebspunkte unterhalb von 1 A cm⁻² erreicht werden, sinkt der Wirkungsgrad bis zu einer Stromdichte von 3 A cm⁻² auf etwa 52 Prozent ab. In [69] wird für die Gesamtanlage ein Wirkungsgrad von 63,7 Prozent bezogen auf den unteren Heizwert von Wasserstoff angegeben. Auch wenn keine Angabe zum Betriebspunkt gemacht wird, liegt der genannte Wirkungsgrad innerhalb des angegebenen Bereichs.

In [70] wird der spezifische Energiebedarf der Gesamtanlage für einen Betriebspunkt des Elektrolyseurs mit einem Wirkungsgrad von über 80 Prozent mit über 220 MJ kg⁻¹ angegeben. Zum Vergleich liegt der spezifische Energiebedarf der Anlage bei einem Wirkungsgrad des Elektrolyseurs von 70 Prozent nach Kapitel 5 bei 175 MJ kg⁻¹. In [70] ergeben sich diese hohen Werte für den Energiebedarf aus dem großen Anteil der Gastrocknung. An dem beschriebenen Betriebspunkt liegt der relative Anteil der Gastrocknung am gesamten Energiebedarf nach [70] bei etwa 30 Prozent. Im Rahmen

der Untersuchungen in Kapitel 5 wurde hingegen ein relativer Anteil kleiner einem Prozent ermittelt. Diese Unterschiede ergeben sich aus der Betriebsweise der Gastrocknungsanlage. Im Gegensatz zu der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Betriebsweise wird in [70] der Regenerationsstrom nicht zum Produktgasstrom zurückgeführt. Der Regenerationsstrom stellt damit einen effektiven Wasserstoffverlust da. Zur Reduzierung der Trocknungsarbeit wird in [70] die Prozessschritt der Trocknung nach der Kompression durchgeführt. Damit erreicht die Gastrocknung ebenfalls relative Anteile kleiner einem Prozent. Aus technischer Sicht ist die Positionierung der Trocknungsanlage vor der Gaskompression hingegen vorzuziehen, da somit eine Kondensation im Trocknungsprozess verhindert werden kann und die Mehrarbeit zur Kompression des Wasserdampfanteils reduziert wird. Zusätzlich ist der Trocknungsaufwand bei einer Positionierung nach der Kompression vom Speicherdruck abhängig. Nach [70] steigt der relative Anteil bei einem Speicherdruck von 40 bar auf 5 Prozent und bei einem Speicherdruck von 10 bar auf 14 Prozent. Bei einer Positionierung der Gastrocknung mit einer Rückführung des Regenerationsgases von der Gaskompression liegt der relative Energiebedarf für alle Betriebszustände unterhalb von einem Prozent.

6.3 Auslegung für einen effizienten Betrieb der Gesamtanlage

Die energetischen Untersuchungen der Kapitel 4 und 5 zeigen optimierte Betriebsparameter für den Druck der Kathodenseite, der Anodenseite, für die Temperatur sowie für die Membrandicke. Dabei wird insbesondere in Kapitel 5 deutlich, dass die optimalen Druckniveaus der Kathodenseite für den aktuellen Stand der Technik deutlich unter 10 bar liegen. Dabei ist das optimale Druckniveau abhängig von den Wirkungsgraden der internen und externen Verdichtung. Der Wirkungsgrad der internen Verdichtung ergibt sich aus dem Zellwirkungsgrad, womit gesteigerte Zellwirkungsgrade zu gesteigerten optimalen Druckniveaus führen. In [70] wird ein optimales Druckniveau der Kathodenseite von 52 bar identifiziert. Dies ergibt sich aus dem hohen Energieaufwand für die Gastrocknung, welcher durch eine Druckerhöhung reduziert werden kann. Für die veränderte Positionierung der Gastrocknung mit reduziertem Energieaufwand ergeben sich nach [70] optimale Druckniveaus von etwa 10 bar. Dabei wird mit einem Wirkungsgrad des Elektrolyseurs von 80 Prozent gerechnet, wodurch die interne Verdichtung begünstigt wird. Es zeigt sich aber ebenfalls, dass bei reduziertem Energieaufwand der Gastrocknung Druckniveaus unterhalb von 10 bar zu bevorzugen sind.

Kommerzielle Elektrolyseure werden nach Tabelle 2.1 vorrangig mit Druckniveaus zwischen 30 und 35 bar betrieben. Damit liegen die Systeme deutlich über den hier ermittelten optimalen Druckniveaus. Diese gesteigerten Druckniveaus können mit technischen und ökonomischen Aspekten begründet werden. Aus technischer Sicht kann bei einer dynamischen Betriebsweise des Elektrolyseurs ein Pufferspeicher zwischen der Gaskompression und dem Elektrolyseur notwendig sein. Dies ergibt sich aus der Vorgabe für einen konstanten Saugdruck der Kompressoren. Um dies auch bei einer dynamischen

Betriebsweise sicherzustellen und um eventuelle Trägheiten der Kompressoren auszugleichen, kann der Elektrolyseur selbst als Pufferspeicher genutzt werden. Dazu wird ein maximales Druckniveau mit Berücksichtigung der Pufferzeiten und der verfügbaren Volumina definiert. Die Volumenänderungsarbeit zwischen dem Druck des Pufferspeichers und dem Saugdruck des Kompressors muss dabei als Verlust berechnet werden.

Aus ökonomischer Sicht kann die Anhebung des Druckniveaus sinnvoll sein, um die Anzahl der notwendigen Kompressorstufen zu reduzieren. Durch die reduzierte Anzahl der Kompressorstufen können die letztendlich die Investitionskosten gesenkt werden. Nach Abschnitt 3.4 sind bei einem Druckniveau des Elektrolyseurs von etwa 5 bar insgesamt vier Kompressorstufen notwendig, um einen Speicherdruck von 200 bar zu erreichen. Wird der Druck auf etwa 12 bar erhöht, kann die Anzahl auf drei Stufen reduziert werden. Bei einem Kathodendruck von etwa 30 bar sind lediglich zwei Stufen zur Verdichtung auf 200 bar notwendig. Bei der ökonomischen Betrachtung muss demnach ein Optimum zwischen den Investitionskosten und den Betriebskosten gefunden werden. Durch die Druckanhebung zur Reduzierung der Investitionskosten wird der Elektrolyseur nicht mehr im optimalen Bereich betrieben, wodurch die Betriebskosten ansteigen. Durch eine Druckerhöhung vom optimalen Druckniveau auf 30 bar wird der Wirkungsgrad der Gesamtanlage um etwa 3 Prozentpunkte gesenkt. Eine wirtschaftliche Betrachtung kann somit durchaus sinnvoll sein, um ein ökonomisches Optimum definierten zu können.

7 Zusammenfassung

Die großtechnische Erzeugung von Wasserstoff mit Power-to-Gas Anlagen stellt hohe Anforderungen an die technischen Parameter der Anlage. Für einen wirtschaftlichen Betrieb ist aus technischer Sicht insbesondere der Wirkungsgrad ein entscheidender Parameter. Gegenstand der Arbeit ist daher die energetische Betrachtung einer Power-to-Gas Anlage mit einem PEM-Elektrolyse-System zur großtechnischen Produktion von Wasserstoff. Dabei wurden verschiedene Ziele verfolgt. Zunächst sollten die spezifischen Energieverbräuche des Elektrolyseurs und die entsprechenden Wirkzusammenhänge identifiziert werden. Entsprechende Untersuchungen wurden anschließend für die gesamte Anlage mit Berücksichtigung der Prozessschritte Leistungskonditionierung, Elektrolyse, Gastrocknung und Gaskompression durchgeführt. Dabei sollten optimale Betriebsparameter für den Elektrolyseur und die gesamte Anlage ermittelt werden. Mit den Ergebnissen wurde abschließend eine Potenzialanalyse durchgeführt, um den Energiebedarf zukünftiger Power-to-Gas Anlagen abschätzen zu können. Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit sind im Folgenden zusammengefasst.

1. Mit dem aktuellen Stand der Technik sind für den Elektrolyseur Wirkungsgrade zwischen 56 und 74 Prozent bezogen auf den unteren Heizwert von Wasserstoff möglich. Die größten Verluste treten dabei durch die Überspannungen des Stacks auf. Dies gilt insbesondere im technisch relevanten Betriebsbereich zwischen 1 A cm^{-2} und 3 A cm^{-2} . Für Betriebsbedingungen mit geringen Drücken und hohen Temperaturen steigen die Verluste durch Heizarbeit deutlich an. Dieser Anstieg ergibt sich aus dem hohen Wasserdampfanteil in den Produktgasen und die dafür notwendige Verdampfungsenthalpie. Der Druckbetrieb des Elektrolyseurs ist durch zusätzliche Verluste durch Permeationsvorgänge gekennzeichnet. Diese Verluste reduzieren den Wirkungsgrad für die interne Verdichtung von Wasserstoff im Druckbetrieb.
2. Durch weitere Prozessschritte im Anlagenkontext wird der Wirkungsgrad für einen Elektrolyseur auf dem aktuellen Stand der Technik auf Werte zwischen 53 und 66 Prozent reduziert. Dabei stellt der Elektrolyseur mit einem relativen Anteil von bis zu 94 Prozent energetisch den größten Verbraucher dar. Für die Konditionierung der Leistung wird ein relativer Anteil von bis zu 8 Prozent notwendig. Die mechanische Kompression des Wasserstoffs erfordert einen relativen Anteil von maximal 5 Prozent. Wird die Gastrocknung mit einer Rückführung des Regenerationsstroms ausgeführt, ergeben sich relative Anteile kleiner einem Prozent.
3. Durch die optimierte Betriebsführung kann eine Wirkungsgradsteigerung bereits mit dem aktuellen Stand der Technik erreicht werden. So lassen sich die Wirkungsgrade in dem relevanten Betriebsbereich um bis zu 6 Prozentpunkte

steigern. Dies wird vorrangig durch eine optimierte Auslegung der Membran erreicht. Dabei zeigt sich, dass für den Betrieb oberhalb von 1 A cm^{-2} dünne Membranen mit einer Dicke von $50 \text{ }\mu\text{m}$ zu bevorzugen sind. Der aktuelle Stand der Technik verwendet Membranen mit einer Dicke von etwa $200 \text{ }\mu\text{m}$. Die Verwendung von dünnen Membranen zur Steigerung des Wirkungsgrads ergibt sich aus den hohen ionischen Verlusten mit steigenden Stromdichten. Die Verwendung von dünnen Membranen resultiert in optimalen Druckniveaus der Elektrolyse zwischen 2 und 10 bar. Limitierend ist die abnehmende mechanische Stabilität der Membran

4. Durch Entwicklungen auf Zellebene können durch die Reduzierung von Überspannungen zukünftig weitere Wirkungsgradsteigerungen möglich sein. So lässt sich der Elektrolyseurwirkungsgrad bei einer Reduzierung der Aktivierungsverluste auf bis über 80 Prozent steigern. Damit sind im Anlagenkontext Wirkungsgrade zwischen 68 und 72 Prozent möglich. Eine Reduzierung der Verluste durch Permeation führt hingegen nur zu geringen Wirkungsgradsteigerungen im relevanten Betriebsbereich zwischen 1 A cm^{-2} und 3 A cm^{-2} .

Die Ergebnisse wurden auf der Grundlage eines Modells erarbeitet, welches in Kapitel 3 vorgestellt wurde. Die Modellierung umfasste dabei den Elektrolyseur mit der Abbildung der Polarisationskurven sowie die Prozessschritte der Leistungskonditionierung, der Gastrocknung und der Gaskompression. Die Modellierung der Polarisationskurve wurde durch Messdaten mit einer Einzelzelle parametrisiert. Es wurden Permeationsprozesse über die Membran sowie der Wärmedurchgang an den Stack- und Systembauteilen berücksichtigt.

Die energetische Betrachtung des Elektrolyseurs wurde in Kapitel 4 zunächst an einem System mit idealisierter Membran durchgeführt. So konnten die Wirkzusammenhänge unabhängig von den auftretenden Verlusten untersucht werden. Dabei zeigte sich, dass die Heizleistungen für bestimmte Betriebsbereiche mit geringen Druckniveaus und hohen Temperaturen einen großen Anteil an der Gesamtleistung haben. Diese Heizverluste konnten vorrangig auf die Verdampfung des Wassers in den Produktgasströmen zurückgeführt werden. Eine deutliche Reduzierung der Heizarbeit konnte bereits durch eine Druckanhebung um wenige bar erreicht werden. Es konnte zudem gezeigt werden, dass eine Absenkung der Temperatur für Stromdichten unterhalb von 1 A cm^{-2} ebenfalls sinnvoll sein kann. Die Untersuchung des Elektrolyseurs mit realer Membran zeigte, dass die Permeationsverluste bei kleinen Stromdichten unterhalb von 1 A cm^{-2} dominierten, während oberhalb dieses Betriebspunkts die ionischen Verluste einen deutlichen Anteil einnehmen. Die Optimierung der Membrandicke im relevanten Betriebsbereich oberhalb von 1 A cm^{-2} führt daher zu reduzierten Membrandicken auf bis zu $50 \text{ }\mu\text{m}$.

Die Untersuchungen des Elektrolyseurs im Anlagenkontext in Kapitel 5 machen zunächst die Verteilung der spezifischen Energieverbräuche deutlich. Dabei nimmt der

Energieverbrauch des Elektrolyseurs den größten Anteil ein. Durch die direkte Kopplung des Energieverbrauchs der Leistungselektronik mit dem Verbrauch des Systems ergeben sich mit 8 Prozent die zweitgrößten Anteile am Gesamtenergieverbrauch. Diese hohen Anteile werden vorrangig im kleinen Teillastbereiche unterhalb von 1 A cm^{-2} erreicht, da hier der Wirkungsgrad der Leistungselektronik deutlich abnimmt. Die Gastrocknung nach der Elektrolyse benötigt weniger als ein Prozent des Gesamtenergieverbrauchs. Dies ergibt sich zum einen durch die vorgeschaltete Gaskühlung mit der nahezu energieneutral ein großer Dampfanteil aus dem Produktgas entfernt werden kann. Zum anderen müssen Adsorptionstrocknungsanlagen für diesen Anwendungsfall mit einer Rückführung des Regenerationsgases ausgeführt werden, um Massenverluste des produzierten Wasserstoffs zu verhindern. Der Anteil der Gaskompression liegt maximal bei etwa 5 Prozent. Durch eine Steigerung des Drucks der Kathodenseite kann dieser Anteil reduziert werden. Allerdings steigt dabei durch die Volumenänderungsarbeit der notwendige Energiebedarf des Elektrolyseurs. Zusätzlich steigen die Permeationsverluste mit dem Druckniveau der Elektrolyse an. Es stellt sich somit ein optimaler Druckbereich ein, der abhängig vom Betriebspunkt und der Zellperformance zwischen 2 und 10 bar liegt.

Durch die Optimierungsmaßnahmen der vorhergehenden Untersuchungen konnte der Wirkungsgrad in dem technisch relevanten Lastbereich zwischen 1 und 3 A cm^{-2} bereits um 6 Prozentpunkte gesteigert werden. Dies wird durch die Reduzierung der ionischen Verluste erreicht. Eine Steigerung des maximalen Wirkungsgrads auf mehr als 71 Prozent ist damit nicht absehbar. Die Potenzialanalyse zeigt aber, dass durch zukünftige Entwicklungen die Aktivierungsverluste der Einzelzellen reduziert werden können, womit eine Steigerung des Wirkungsgrads über den gesamten Lastbereich möglich sind. Dabei werden maximale Wirkungsgrade des Elektrolyseurs von etwa 81 Prozent erreicht. Bis zu der maximalen Stromdichte von 3 A cm^{-2} reduziert sich der Wirkungsgrad dann auf etwa 69 Prozent. Damit werden in der Zukunft für den Betrieb von Gesamtanlagen Wirkungsgrade zwischen 69 und 72 Prozent erwartet.

8 Literaturangaben

- [1] Lashof, D. A. u. Ahuja, D. R.: Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. *Nature* 344 (1990) 6266, S. 529-531
- [2] United Nations FCCC: Report of the Conference of the Parties on its sixteenth session, held in Cancun from 29 November to 10 December 2010 (2011), Verfügbar unter <http://unfccc.int/resource/docs/2010/cop16/eng/07a01.pdf>, Aufgerufen am 12.02.2016
- [3] United Nations FCCC: Kyoto Protocol to the united nations framework convention on climate change (1998), Verfügbar unter <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>, Aufgerufen am 12.02.2016
- [4] United Nations FCCC: Conference of the Parties Twenty-first session Paris, 30 November to 11 December 2015 (2015), Verfügbar unter <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/l09r01.pdf>, Aufgerufen am 27.08.2016
- [5] Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie: Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung (2010), Verfügbar unter <https://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/E/energiekonzept-2010,property=pdf,bereich=bmwi2012,sprache=de,rwb=true.pdf>, Aufgerufen am 12.02.2016
- [6] Bundesregierung Deutschland: Erneuerbare Energien und stabile Netze (2015), Verfügbar unter <https://www.bundesregierung.de/Content/DE/Artikel/2015/01/2015-01-13-netzleistung.html>, Aufgerufen am 12.02.2016
- [7] Ibrahim, H., Ilinca, A. u. Perron, J.: Energy storage systems—Characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 5, S. 1221-1250
- [8] Jentsch, M., Trost, T. u. Sterner, M.: Optimal Use of Power-to-Gas Energy Storage Systems in an 85% Renewable Energy Scenario. *Energy Procedia* 46 (2014) 254-261
- [9] Schiebahn, S., Grube, T., Robinus, M., Tietze, V., Kumar, B., and Stolten, D.: Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany. *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (2015) 12, S. 4285-4294
- [10] Smolinka, T., Günther, M. u. Garche, J.: Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien (2011), Verfügbar unter <https://www.now-gmbh.de/content/5-service/4-publikationen/4-nip-wasserstoff-und-brennstoffzellentechnologie/now-studie-wasserelektrolyse-2011.pdf>, Aufgerufen am 12.02.2016
- [11] Lewinski, K. A., van der Vliet, D. u. Luopa, S. M.: NSTF Advances for PEM Electrolysis - the Effect of Alloying on Activity of NSTF Electrolyzer Catalysts and Performance of NSTF Based PEM Electrolyzers. *ECS Transactions* 69 (2015) 17, S. 893-917
- [12] ITM Power: HGAS (2016), Verfügbar unter <http://www.itm-power.com/product/hgas>, Aufgerufen am 03.03.2016

- [13] Hamann, C. H. u. Vielstich, W.: Elektrochemie. John Wiley & Sons Australia, Limited 2005
- [14] Mergel, J., Carmo, M. u. Fritz, D.: Status on Technologies for Hydrogen Production by Water Electrolysis, in Transition to Renewable Energy Systems (2013), Editor: D. Stolten und V. Scherer, Wiley-VCH: Weinheim, Germany. p. 423-450.
- [15] Zeng, K. u. Zhang, D.: Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. Progress in Energy and Combustion Science 36 (2010) 3, S. 307-326
- [16] Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. u. Stolten, D.: A comprehensive review on PEM water electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 12, S. 4901-4934
- [17] Laguna-Bercero, M. A.: Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. Journal of Power Sources 203 (2012) 4-16
- [18] Ito, H., Maeda, T., Nakano, A. u. Takenaka, H.: Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 17, S. 10527-10540
- [19] Kreuer, K. D.: On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. Journal of Membrane Science 185 (2001) 1, S. 29-39
- [20] Fabbri, E., Haberer, A., Waltar, K., Kotz, R. u. Schmidt, T. J.: Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. Catalysis Science & Technology 4 (2014) 11, S. 3800-3821
- [21] Marshall, A., Børresen, B., Hagen, G., Tsykin, M. u. Tunold, R.: Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers—Reduced energy consumption by improved electrocatalysis. Energy 32 (2007) 4, S. 431-436
- [22] Jung, H.-Y., Huang, S.-Y., Ganesan, P. u. Popov, B. N.: Performance of gold-coated titanium bipolar plates in unitized regenerative fuel cell operation. Journal of Power Sources 194 (2009) 2, S. 972-975
- [23] Wedler, G.: Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Wiley 2005
- [24] Barin, I.: Thermochemical data of pure substances. VCH 1993
- [25] Han, B., Steen lli, S. M., Mo, J. u. Zhang, F.-Y.: Electrochemical performance modeling of a proton exchange membrane electrolyzer cell for hydrogen energy. International Journal of Hydrogen Energy 40 (2015) 22, S. 7006-7016
- [26] Barbir, F.: PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. Solar Energy 78 (2005) 5, S. 661-669
- [27] Schalenbach, M., Carmo, M., Fritz, D. L., Mergel, J. u. Stolten, D.: Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover. International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 35, S. 14921-14933
- [28] Choi, P., Bessarabov, D. G. u. Datta, R.: A simple model for solid polymer electrolyte (SPE) water electrolysis. Solid State Ionics 175 (2004) 1-4, S. 535-539
- [29] Marangio, F., Santarelli, M. u. Cali, M.: Theoretical model and experimental analysis of a high pressure PEM water electrolyser for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 3, S. 1143-1158

- [30] Millet, P., Mbemba, N., Grigoriev, S. A., Fateev, V. N., Aukauloo, A., and Etiévant, C.: Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 6, S. 4134-4142
- [31] Rozain, C., Mayousse, E., Guillet, N. u. Millet, P.: Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I—Pure IrO₂-based anodes. *Applied Catalysis B: Environmental* 182 (2016) 153-160
- [32] Ayers, K. E., Renner, J. N., Danilovic, N., Wang, J. X., Zhang, Y., Maric, R., and Yu, H.: Pathways to ultra-low platinum group metal catalyst loading in proton exchange membrane electrolyzers. *Catalysis Today* 262 (2016) 121-132
- [33] Grigoriev, S. A., Porembskiy, V. I., Korobtsev, S. V., Fateev, V. N., Aufrêtre, F., and Millet, P.: High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 3, S. 2721-2728
- [34] Mergel, J., Fritz, D. L. u. Carmo, M.: *Stack Technology for PEM Electrolysis, in Hydrogen Science and Engineering* (2016), Editor: D. Stolten und B. Emonts, WILEY-VCH: Weinheim, Germany. p. 331-358.
- [35] Ivanchev, S. S.: Fluorinated proton-conduction nafion-type membranes, the past and the future. *Russian Journal of Applied Chemistry* 81 (2008) 4, S. 569-584
- [36] Kontturi, K., Murtomäki, L. u. Manzanares, J. A.: *Ionic transport processes in electrochemistry and membrane science*. Oxford: Univ. Press 2015
- [37] Santarelli, M. G., Torchio, M. F. u. Cochis, P.: Parameters estimation of a PEM fuel cell polarization curve and analysis of their behavior with temperature. *Journal of Power Sources* 159 (2006) 2, S. 824-835
- [38] Grigoriev, S. A., Millet, P., Korobtsev, S. V., Porembskiy, V. I., Pepic, M., Etiévant, C., Puyenchet, C., and Fateev, V. N.: Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 14, S. 5986-5991
- [39] ABB Group: High Power Rectifiers for primary aluminum smelting (2012), Verfügbar unter https://library.e.abb.com/public/c92228d0c792faa9c1257c5a00576612/ABB_HPR_Aluminium_BR_V3.5.pdf, Aufgerufen am 08.03.2016
- [40] ThyssenKrupp-Uhde GmbH: Chlor-alkali electrolysis plants - Superior membrane process (2012), Verfügbar unter http://www.thyssenkrupp-electrolysis.com/fileadmin/documents/brochures/Chlor-alkali_electrolysis_plants.pdf, Aufgerufen am 08.03.2016
- [41] ABB Group: Technical data high current rectifiers (HCR) (2016), Verfügbar unter <http://new.abb.com/power-electronics/high-power-rectifiers/high-current-rectifiers/technical-data>, Aufgerufen am 08.03.2016
- [42] Ursúa, A., Sanchis, P. u. Marroyo, L.: Chapter 14 - Electric Conditioning and Efficiency of Hydrogen Production Systems and Their Integration with Renewable Energies A2 - Diéguez, Luis M. GandíaGurutze ArzamendiPedro M, in *Renewable Hydrogen Technologies* (2013), Editor: Elsevier: Amsterdam. p. 333-360.
- [43] Zach, F.: *Leistungselektronik: Ein Handbuch Band 1*. Springer Fachmedien Wiesbaden 2016
- [44] AEG Power Solutions B.V.: THYROBOX H2 Power supply for hydrogen electrolysis (2016), Verfügbar unter

- <https://www.aegps.com/en/products/customized-power-supply-systems/thyrobbox-h2/>, Aufgerufen am 08.03.2016
- [45] Huang, P.: Humidity Standard of Compressed Hydrogen for Fuel Cell Technology. ECS Transactions 12 (2008) 1, S. 479-484
- [46] International Organization for Standardization: Hydrogen fuel -- Product specification -- Part 2: Proton exchange membrane (PEM) fuel cell applications for road vehicles, ISO 14687-2:2012 (2012)
- [47] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.: Technische Regel - Arbeitsblatt Gasbeschaffenheit, DVGW G 260 (A) (2013)
- [48] Kast, W.: Adsorption aus der Gasphase: ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren. Weinheim: VCH Verl.Ges. 1988
- [49] Behr, A., Jörisen, J. u. Agar, D. W.: Einführung in die Technische Chemie von Arno Behr, David W. Agar, Jakob Jörisen. [E-Book]. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag 2010
- [50] Mischner, J., Fasold, H. G. u. Kadner, K.: gas2energy.net: Systemplanung in der Gasversorgung ; gaswirtschaftliche Grundlagen. Oldenbourg Industrieverl. 2011
- [51] U.S. Department of energy Fuel Cell Technologies Office: Fuel Cell Technologies Program Mult-Year Research, Development, and Demonstration Plan, (2012)
- [52] Krieg, D.: Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Strassenverkehrs mit Wasserstoff. Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek 2012
- [53] Neuman & Esser Group: Kompressoren (2016), Verfügbar unter <http://www.neuman-esser.de/de/produkte/kompressoren.html>, Aufgerufen am 15.03.2016
- [54] Andreas Hofer Hochdrucktechnik GmbH: Membrankompressoren (2007), Verfügbar unter http://www.andreas-hofer.de/fileadmin/user_upload/Download/membrankompressoren_deu.pdf, Aufgerufen am 16.03.2016
- [55] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Wärmeatlas : Berechnungsblätter für den Wärmeübergang. Berlin: Springer 2002
- [56] VDI-Richtlinie: Abnahme- und Leistungsversuche an Verdichtern Grundlagen und Beispiele, (1993)
- [57] Tietze, V. u. Stolten, D.: Thermodynamics of Pressurized Gas Storage, in Hydrogen Science and Engineering (2016), Editor: D. Stolten und B. Emonts, WILEY-VCH: Weinheim, Germany. p. 601-625.
- [58] Awasthi, A., Scott, K. u. Basu, S.: Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 22, S. 14779-14786
- [59] LeRoy, R. L., Bowen, C. T. u. LeRoy, D. J.: The Thermodynamics of Aqueous Water Electrolysis. Journal of The Electrochemical Society 127 (1980) 9, S. 1954-1962
- [60] Proton Onsite: Hydrogen Generator (2016), Verfügbar unter www.protononsite.com/products/hydrogen-generator/, Aufgerufen am 08.03.2016
- [61] Siemens AG: SILYZER 200 (2016), Verfügbar unter <http://www.industry.siemens.com/topics/global/en/pem-electrolyzer/silyzer/Documents/broschuere-silyzer-de.pdf>, Aufgerufen am 08.03.2016

- [62] Proton Onsite: M200, M400 (2016), Verfügbar unter <http://protononsite.com/products/m/#tab-overview>, Aufgerufen am 08.03.2016
- [63] H-TEC SYSTEMS: Wasserstoff-Erzeugung mit PEM-Elektrolyse (2013), Verfügbar unter http://www.h-tec.com/fileadmin/content/sys/Flyer/HTEC_EL30_dt_web.pdf, Aufgerufen am 08.03.2016
- [64] Hydrogenics Corporation: OnSite Hydrogen Generation HyLYZER PEM Electrolysis Technology (2013), Verfügbar unter <http://www.hydrogenics.com/docs/default-source/pdf/2-1-1-1-hylyzer-1-223F620871645.pdf?sfvrsn=2>, Aufgerufen am 08.03.2016
- [65] Briguglio, N., Brunaccini, G., Siracusano, S., Randazzo, N., Dispenza, G., Ferraro, M., Ornelas, R., Aricò, A. S., and Antonucci, V.: Design and testing of a compact PEM electrolyzer system. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 26, S. 11519-11529
- [66] Zhang, H., Lin, G. u. Chen, J.: Evaluation and calculation on the efficiency of a water electrolysis system for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 20, S. 10851-10858
- [67] Selamet, Ö. F., Becerikli, F., Mat, M. D. u. Kaplan, Y.: Development and testing of a highly efficient proton exchange membrane (PEM) electrolyzer stack. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 17, S. 11480-11487
- [68] Gahleitner, G.: Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 5, S. 2039-2061
- [69] Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie (NOW GmbH): Studie zur Integration von Wind-Wasserstoff-Systemen in das Energiesystem (2013), Verfügbar unter https://www.now-gmbh.de/content/1-aktuelles/1-presse/20140402-abschlussbericht-zur-integration-von-wind-wasserstoff-systemen-in-das-energiesystem-ist-veroeffentlicht/abschlussbericht_integratoin_von_wind-wasserstoff-systemen_in_das_energiesystem.pdf, Aufgerufen am 12.02.2016
- [70] Bensmann, B., Hanke-Rauschenbach, R., Müller-Syring, G., Henel, M. u. Sundmacher, K.: Optimal configuration and pressure levels of electrolyzer plants in context of power-to-gas applications. *Applied Energy* 167 (2016) 107-124
- [71] Ayers, K. E., Dalton, L. T. u. Anderson, E. B.: (Invited) Efficient Generation of High Energy Density Fuel from Water. *ECS Transactions* 41 (2012) 33, S. 27-38
- [72] Atkins, P. W. u. De Paula, J.: *Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH 2013
- [73] Gülich, J. F.: *Kreiselpumpen Handbuch für Entwicklung, Anlagenplanung und Betrieb / von Johann Friedrich Gülich*. [E-Book]. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010
- [74] Sattler, K. u. Kasper, W.: *Verfahrenstechnische Anlagen. Planung, Bau und Betrieb*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH 2000
- [75] Rodriguez, J. R., Pontt, J., Silva, C., Wiechmann, E. P., Hammond, P. W., Santucci, F. W., Alvarez, R., Musalem, R., Kouro, S., and Lezana, P.: Large current rectifiers: State of the art and future trends. *IEEE Transactions on Industrial Electronics* 52 (2005) 3, S. 738-746
- [76] Chua, H. T., Ng, K. C., Chakraborty, A., Oo, N. M. u. Othman, M. A.: Adsorption Characteristics of Silica Gel + Water Systems. *Journal of Chemical & Engineering Data* 47 (2002) 5, S. 1177-1181

- [77] Böge, A.: Handbuch Maschinenbau: Grundlagen und Anwendungen der Maschinenbau-Technik. Wiesbaden: Springer Vieweg 2015
- [78] Deutsche Edelstahlwerke GmbH: Acidur 4404 Werkstoffdatenblatt (2015), Verfügbar unter http://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4404_de.pdf, Aufgerufen am 29.03.2016

9 Anhang

9.1 Parameter des Wärmedurchgangs des Stacks

Für die Berechnung des Wärmedurchgangs nach Gleichung 3.29 müssen die Wärmedurchgangskoeffizienten k_k und die Durchgangsflächen A_k bestimmt werden. Die Wärmedurchgangskoeffizienten einer ebenen Wand ergeben sich nach Abbildung 9.1 aus der Reihenschaltung der Wärmeleitfähigkeiten λ_k und der Wärmeübergangskoeffizienten α_k nach Gleichung 9.1.

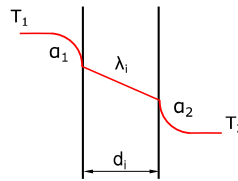


Abbildung 9.1: Wärmedurchgang an einer ebenen Wand [55]

$$\frac{1}{k_k} = \sum \frac{1}{\alpha_k} + \sum \frac{d_k}{\lambda_k} \quad (9.1)$$

Darin bezeichnet d_k die Wanddicke. Die Wärmeleitfähigkeiten der verwendeten Materialien können der Literatur entnommen werden [55]. Nach Abbildung 3.10 tritt ein Wärmestrom an den Rahmenelementen der Einzelzellen auf und jeweils ein Wärmestrom an den Endplatten des Stacks.

Für die Rahmenelemente wird in Polymer verwendet. Die Wärmeleitfähigkeit von Polymeren liegt zwischen $0,18$ und $0,28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [55]. Für die verwendeten Rahmenelemente wird eine Wärmeleitfähigkeit von $0,23 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ angenommen. Die Endplatten bestehen aus einem üblichen Konstruktionsstahl, wie beispielsweise Edelstahl 1.4404. Die Wärmeleitfähigkeit für Edelstahl 1.4404 beträgt $15 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [78].

Die Wärmeübergangskoeffizienten erhält man aus den Gleichungen des konvektiven Wärmeübergangs an einer ebenen Wand. Dabei muss zwischen der freien und der erzwungenen Konvektion unterschieden werden. Innerhalb des Stacks liegt eine erzwungene Konvektion vor, während an den Außenflächen mit einer freien Konvektion gerechnet werden kann.

Bei der erzwungenen Konvektion muss weiterhin zwischen laminarer und turbulenter Strömung unterschieden werden. Wie in Abschnitt 3.1.3 gezeigt, liegt innerhalb des Stacks

laminare Strömung vor. Damit kann die dimensionslose Nusselt-Zahl nach Gleichung 9.2 berechnet werden.

$$Nu_{lam} = 0,664 \cdot Re^{1/2} \cdot Pr^{1/3} \quad (9.2)$$

Darin bezeichnet Re die Reynoldszahl und Pr die Prandtl-Zahl. Für eine obere Abschätzung ergibt sich aus Abschnitt 3.1.3 eine Reynoldszahl von 15000. Für Wasser bei 80° C beträgt die Prandtl-Zahl 2,2. Aus der dimensionslosen Nusselt-Zahl ergibt sich der Wärmeübergangskoeffizient mit Gleichung 9.3 für die gegebene Konfiguration etwa zu 210 W m⁻² K⁻¹. Darin bezeichnet λ die Wärmeleitfähigkeit von Wasser und L die charakteristische Strömungslänge.

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{L} \quad (9.3)$$

Die Nusselt-Zahl der freien Konvektion an den Außenflächen des Stacks wird durch Gleichung 9.4 beschrieben.

$$Nu_{frei} = \left(0,825 + \frac{0,387 \cdot Ra^{1/6}}{[1 + (0,492/Pr)^{9/16}]^{8/27}} \right)^2 \quad (9.4)$$

Darin bezeichnet Ra die Rayleigh-Zahl. Für die gegebene Konfiguration und die Stoffdaten von Luft ergibt sich die Nusselt-Zahl zu 43,9. Mit Gleichung 9.3 berechnet sich der Wärmedurchgangskoeffizient an den Außenflächen des Stacks zu 3,8 W m⁻² K⁻¹.

Mit den angegebenen Größen der Wärmeübergangskoeffizienten und Wärmeleitfähigkeiten ergeben sich die Wärmedurchgangskoeffizienten zu den in Tabelle 9.1 angegebenen Werten. Dabei wird für die Rahmenelemente eine Dicke von 3 cm und für die Endplatten eine Dicke von 12 cm angenommen.

Tabelle 9.1: Wärmeübergangskoeffizienten des Stacks

	Rahmen	Endplatten
k_i [W m ⁻² K ⁻¹]	2,5	3,6

Zur Berechnung der spezifischen Wärmeverluste nach Gleichung 3.29 sind neben den Wärmedurchgangskoeffizienten auch die Flächenverhältnisse von den Außenflächen A_i zu der Zellfläche des Stacks A_{stack} notwendig. Die Abschätzung der Flächenverhältnisse wird für eine quadratische Zellefläche vorgenommen. Die spezifische Oberfläche der Rahmen ergibt sich aus dem Flächenverhältnis einer Einzelzelle zu Gleichung 9.5.

$$\frac{A_{Rahmen}}{A_{Zelle}} \left[\frac{m^2}{cm^2} \right] = \frac{4 \cdot L \cdot B_{zelle}}{L^2 \cdot 100^2} = \frac{4 \cdot B_{zelle}}{L} \cdot 10^{-4} \quad (9.5)$$

Darin bezeichnet B_{zelle} die Breite eines Zellelements und L die Kantenlänge der aktiven Zelfläche. Für die Endplatten hängt das Flächenverhältnis maßgeblich von der Zellanzahl n_{zelle} an. Es ergibt sich zu Gleichung 9.6.

$$\frac{A_{end}}{A_{stack}} \left[\frac{m^2}{cm^2} \right] = \frac{L^2}{n_{zelle} \cdot L^2 \cdot 100^2} = \frac{1}{n_{zelle}} \cdot 10^{-4} \quad (9.6)$$

In Abschnitt 3.1.2.2 wird der Skaleneffekt der Verlustwärme anhand zweier Systemgrößen verdeutlicht. Dabei werden die Geometrien eines kommerziellen 1,25-MW-Stacks der Firma Siemens und eines 100-kW-Stacks des Forschungszentrum Jülich verglichen. Tabelle 9.2 zeigt die verwendeten Parameter und die berechneten Flächenverhältnisse.

Tabelle 9.2: Parameter für zwei Stackgrößen zur Berechnung der Flächenverhältnisse

	1,25 MW Stack	100 kW Stack
L [m]	0,35	0,175
B_{zelle} [m]	0,02	0,015
n_{zelle} [-]	250	56
A_{rahmen}/A_{stack} [$10^{-7} \text{ m}^2/\text{cm}^2$]	228,6	346,8
A_{end}/A_{stack} [$10^{-7} \text{ m}^2/\text{cm}^2$]	5,0	17,86

9.2 Parameter des Wärmedurchgangs des Systems

Rohrleitungen

Für die Berechnung der Wärmeübergangskoeffizienten der Rohrleitungen und der Rohroberflächen werden die Innendurchmesser der Rohrleitungen d_{rohr} benötigt. Die Dimensionierung der Rohrleitung hängt von der Durchflussmenge $\dot{m}$ und der maximalen Strömungsgeschwindigkeit w ab. Zur Berechnung der Durchflussmenge wird geschätzt, dass maximal 40% der Stackleistung als Wärme ausgetragen werden muss und eine maximale Temperaturdifferenz von 5 K über den Stack eingehalten wird. Die gesamte Durchflussmenge verteilt sich auf Anoden- und Kathodenkreislauf, sodass pro Rohrleitung die halbe Durchflussmenge auftritt. Für die maximale Strömungsgeschwindigkeit wird 4 m s^{-1} vorgegeben. Tabelle 9.3 zeigt die Berechnungsschritte mit den jeweiligen funktionalen Zusammenhängen und Parametern.

Tabelle 9.3: Berechnung der Rohrlängendurchmesser zweier Systemgrößen

Formaler Zusammenhang	100 kW System	1,25 MW System
Maximale Stackabwärme		
$\dot{Q}_{max}[W] = P_{stack} \cdot 0,4$	$4 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$
Durchflussmenge pro Rohrleitung		
$\dot{m} \left[\frac{kg}{s} \right] = \frac{0,5 \cdot \dot{Q}_{max}}{c_{p,H2O} \cdot \Delta T}$	0,95	11,9
Querschnittsfläche Rohrleitung		
$A_{rohr}[m^2] = \frac{\dot{m}}{\rho w}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Rohrdurchmesser		
$d_{rohr}[m] = 2 \cdot \sqrt{\frac{A_{rohr}}{\pi}}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$

Weiterhin ist eine Abschätzung der Rohrlänge des gesamten Systems notwendig. Die Rohrlänge L_{rohr} wird über Länge des Stacks abgeschätzt. Zur Rückführung des Wassers wird eine Rohrleitung mit der Länge des Stacks benötigt. Zusätzlich wird am Ein- und Austritt des Stacks ein Übermaß von 0,5 m angenommen. Diese Rohrlänge liegt sowohl kathoden- als auch anodenseitig vor. Die gesamte Rohrlänge des Systems ergibt sich somit durch den Faktor 2. Zur Berechnung ergibt somit Gleichung 9.7.

$$L_{rohr} = 2 \cdot (n_{zelle} \cdot B_{zelle} + 2 \cdot 0,5) \quad (9.7)$$

Mit den in Abschnitt 9.2 angegebenen Parametern für die beiden Systemgrößen ergeben sich die in Tabelle 9.4 gezeigten Rohrlängen.

Tabelle 9.4: Rohrlängen nach Gleichung 9.7 für zwei Systemgrößen

	100 kW System	1,25 MW System
$L_{rohr} [m]$	3,7	12

Zur Bestimmung der Wärmedurchgangskoeffizienten müssen zunächst die Wärmeübergangskoeffizienten innerhalb und außerhalb des Rohres berechnet werden. Innerhalb des Rohres liegt eine turbulente Strömung vor. Zur Berechnung des Wärmeübergangs wird die Nusselt-Zahl nach Gleichung 9.8 ermittelt.

$$Nu = \frac{Re \cdot Pr \cdot \xi / 8}{1 + 12,7 \cdot \sqrt{\xi / 8} \cdot (Pr^{2/3} - 1)} \left[1 + \left(\frac{d_{rohr}}{L_{rohr}} \right)^{2/3} \right] \quad (9.8)$$

Mit $\xi = (1,8 \cdot \log_{10} Re - 1,5)^{-2}$

Zur Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizientens an der Rohraußenseite wird die Nusselt-Zahl einer freien Strömung um einen horizontalen Kreiszylinder nach Gleichung 9.9 verwendet.

$$Nu = \left(0,6 + \frac{0,387 \cdot Ra^{1/6}}{[1 + (0,559/Pr)^{9/16}]^{8/27}} \right)^2 \quad (9.9)$$

Es ergeben sich die in Tabelle 9.5 gezeigten Parameter.

Tabelle 9.5: Wärmedurchgangskoeffizienten der Rohrleitungen zweier Systemgrößen

	100 kW System	1,25 MW System
α_1 [W m ⁻² K ⁻¹]	20914	17052
α_2 [W m ⁻² K ⁻¹]	7,6	5,8
k [W m ⁻² K ⁻¹]	0,45	0,98
A_{rohr}/A_{stack} [10 ⁻⁵ m ² /cm ²]	1,97	0,9

Für die Parameter der Systembauteile ergeben sich für die beiden Systemgrößen die in Tabelle 9.6 gezeigten Werte.

Tabelle 9.6: Wärmedurchgangskoeffizienten und Geometriedaten der Systemkomponenten zweier Systemgrößen

	100 kW System	1,25 MW System
k	9	9
$A_{außen}/A_{stack}$ [10 ⁻⁵ m ² /cm ²]	7,95E-6	1,37E-6

9.3 Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

a	Aktivität
A	Aktive Zellfläche
c	Konzentration
c_p	Wärmekapazität
E	Elektrisches Potential
F	Faradaysche Konstante
ΔG	Gibbs-Energie
H	Enthalpie
ΔH_B	Bildungsenthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
i	Stromdichte
i_0	Austauschstromdichte
k	Wärmedurchgangskoeffizient
k_f	hydraulische Leitfähigkeit
M	Molare Masse
$\dot{m}$	Massenfluss
$\dot{n}$	Spezifischer Stoffstrom
$\dot{N}$	Stoffstrom
n_q	Spezifische Drehzahl
Nu	Nusselt-Zahl
p	Druck
P	Leistung
p^{spez}	Spezifische Leistung
Pr	Prandtlzahl
$\dot{Q}$	Wärmestrom
$\dot{q}$	Spezifischer Wärmestrom
R	Widerstand
R_m	universelle Gaskonstante
Re	Reynoldszahl
S	Entropie
T	Temperatur
U	Spannung
ΔU	Überspannung
$\dot{V}$	Volumenfluss
v	spezifisches Volumen
w	Spezifische technische Arbeit
w_f	Strömungsgeschwindigkeit
X	Gasfeuchte
Z	Realgasfaktor

Griechische Formelzeichen

α	Durchtrittsfaktor
δ	Schichtdicke
ε^{per}	Permeationskoeffizient
ε_{diff}	Diffusionskoeffizient
κ	Isentropenexponent
λ	Membranfeuchte
σ_R	Rohrbeiwert
η	Wirkungsgrad
σ	Leitfähigkeit
ρ	Dichte
ν	Stöchiometriefaktor

Indizes

$k; m$	Laufvariablen
akt	Aktivierungsverlust
an	Anodenseitig
$cool$	Kühlung
$diff$	Diffusion
ele	Elektrisch
$heat$	Heizung
I	Strombezug
ion	Ionisch
ka	Kathodenseitig
kon	Konzentrationsüberspannung
$kont$	Kontaktwiderstand
LE	Leistungselektronik
$loss$	Verlust
me	Membran
$nernst$	Nernstspannung
ohm	Ohmscher Verlust
per	Permeation
$prod$	Reaktionsbezogen
rev	Reversibel
$soll$	Sollgröße
st	Speicher
sys	System
U	Spannungsbezug
vap	Verdampfung
$zelle$	Zelle
0	Referenzwert

9.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Ladungsträger in der alkalischen Elektrolyse (a), der PEM-Elektrolyse (b) und der Festoxid-Elektrolyse (c)	6
Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer PEM-Elektrolysezelle mit den Komponenten Membran (ME), Anoden (AN), Kathode (KA), Stromkollektoren (SK) und der Kanalstruktur (KS)	6
Abbildung 2.3: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie und Gibbs-Energie von Wasser für den relevanten Temperaturbereich der PEM-Elektrolyse [24]	9
Abbildung 2.4: Bereich aktueller Polarisationskurven von PEM-Elektrolysezellen und Polarisationskurve einer kommerziellen PEM-Elektrolysezelle [32] [16]13	
Abbildung 2.5: Gemessene H_2 -in- O_2 -Konzentration für 6 bar Gleichdruckbetrieb und berechnete H_2 -in- O_2 -Konzentration für 30 bar Gleichdruckbetrieb mit technischer Grenzkonzentration von 2 Prozent [27]	14
Abbildung 2.6: Prozessschritte und Systemkomponenten der PEM-Elektrolyse	16
Abbildung 2.7: Verfahrenstechnisches Fließbild eines PEM-Elektrolyseurs mit den Komponenten: Stack (ST), Wärmetauscher (WT), Heizung (HZ), Kühltumpen (KP), Gasabscheider (GA), Druckregelung (DR) und Wassermanagement (WM)	17
Abbildung 2.8: Schematische Betriebsweise eines Elektrolyseurs im atmosphärischen Betrieb (a), Differenzdruckbetrieb (b) und Gleichdruckbetrieb (c)	19
Abbildung 2.9: Topologie einer Leistungselektronik zur Versorgung eines PEM-Elektrolyseurs mit einer thyristorbasierten B6-Brückenschaltung nach [43]	20
Abbildung 2.10: Relative Feuchte von Wasserstoff ermittelt durch den Sättigungsdampfdruck von Wasser in Wasserstoff nach [45]	21
Abbildung 2.11: Verfahrensließbild einer TSA-Anlage mit den Komponenten T1: erstes Trockenbett, T2: zweites Trockenbett, HZ: Heizung, GB: Gebläse	23
Abbildung 2.12: Spezifische Verdichterarbeit für die Verdichtung von Wasserstoff für einen isothermen und isentropen Prozess und einen isentropen Prozess mit Zwischenkühlung bei 5 und 25 bar	25
Abbildung 3.1: Modellstruktur mit den Parametern der jeweiligen Prozessschritte	29
Abbildung 3.2: Parameter zur Berechnung der Partialdrücke in den Elektrodenschichten für einen Betriebszustand mit M: Membran; A: Anode; K: Kathode; AS: Anoden-Stromkollektor; KS: Kathoden-Stromkollektor; AK: Anodenkanal; KK: Kathodenkanal	30

Abbildung 3.3: Partialdruckanteile der Kathodenseite für die konstanten Absolutdrücke links: 1 bar und rechts: 4 bar aufgetragen über der Stromdichte.....	33
Abbildung 3.4: Nernstspannung für verschiedene Drücke bei 20 °C	34
Abbildung 3.5: Polarisationskurven aus der Messung (Punkte) und der Simulation (Linien) für verschiedene Betriebstemperaturen der Zelle.....	36
Abbildung 3.6: Vergleich der simulierten Polarisationskurve bei 50° C zum Stand der Technik nach [32]	37
Abbildung 3.7: Stoffströme an einem Flächenelement mit den Komponenten Membran (M), Kathode (K), Anode (A), Stromkollektoren (KS,AS) und den Kanalstrukturen (KK,AK).....	37
Abbildung 3.8: Faradaywirkungsgrad für verschiedene Druckbereiche für einen Betrieb bei 80° C und einer Membrandicke von 200 µm	39
Abbildung 3.9: Wärmebilanz eines Zellelements für den Betrieb bei 80° C und a) atmosphärischen Betrieb und b) 3 bar Gleichdruckbetrieb.....	41
Abbildung 3.10: Wärmebilanz des Stacks mit Berücksichtigung der Verlustwärmeströme	42
Abbildung 3.11: Wärmebilanz eines Flächenelements für die Geometrie eines 1,25-MW-Stacks	43
Abbildung 3.12: Einfacher Regelkreis zur Regelung des Stackdurchflusses mit einem PID-Regler auf eine Sollwertvorgabe der Temperaturdifferenz.....	44
Abbildung 3.13: Durchflussregelung des Stacks mit der Durchflussmenge (rot) und der sich einstellenden Temperaturdifferenz (schwarz)	44
Abbildung 3.14: Wärmequellen und -senken des Elektrolyseurs an den Komponenten Stack (ST), Wärmetauscher (WT), Gasabscheider (GA), Heizung (HZ) und Wärmemanagement (WM).....	45
Abbildung 3.15: Verlauf der Heizleistung zur Temperierung der Frischwasserversorgung von Umgebungsbedingungen auf 80° C	47
Abbildung 3.16: Wärmeströme des Systems.....	47
Abbildung 3.17: Druckverlust des Stacks	49
Abbildung 3.18: Wirkungsgradkennlinie eine thyristorbasierten Gleichrichters nach [75]50	
Abbildung 3.19: Modellierung einer TSA Anlage mit zwei Trockenstrecken und Rückführung des Desorptionsstroms	51
Abbildung 3.20: Enddrücke der jeweiligen Druckstufen für eine Verdichtung auf 800 bar mit einem Startdruck von 1 bar und 10 bar	53
Abbildung 4.1: Temperatureinfluss auf die spezifische Verlustarbeit des Stacks des idealen Elektrolyseurs	56

Abbildung 4.2: Spezifische Heizleistung des Elektrolyseurs für verschiedene Temperaturniveaus	58
Abbildung 4.3: Spezifische Verlustanteile der Heizleistung bei einem Betrieb von a) 50° C und b) 80° C	59
Abbildung 4.4: Spezifische Pumparbeit des idealen Elektrolyseurs für verschiedene Temperaturniveaus zwischen 30° und 80° C	60
Abbildung 4.5: Spezifische Arbeit des Elektrolyseurs mit idealisierter Membran und deren Anteile für Betriebstemperaturen von a) 30°, b) 50°, c) 70° und d) 80° C	62
Abbildung 4.6: Druckabhängigkeit der spezifischen elektrischen Arbeit des Stacks bei 80° C und einem Betriebspunkt von a) 1 A cm ⁻² und b) 3 A cm ⁻²	64
Abbildung 4.7: Spezifische Arbeit zur idealen Produktion von Wasserstoff des Gleich- und Differenzdruckbetriebs im Vergleich zur isothermen Verdichtung bei 80° C	65
Abbildung 4.8: Einfluss des Druckbetriebs auf die Heizleistung des idealen Elektrolyseurs für einen a) Differenzdruckbetrieb und b) Gleichdruckbetrieb	66
Abbildung 4.9: Spezifische Pumparbeit des a) Differenzdruckbetriebs und b) Gleichdruckbetriebs verschiedenen Betriebsdrücken und 80° C	67
Abbildung 4.10: Druckabhängigkeit des spezifischen Arbeit des Elektrolyseurs mit idealisierter Membran für eine Betriebstemperatur von 80° C und a) atmosphärischen Betrieb, b) 50 bar Gleichdruckbetrieb, c) 50 bar Differenzdruck mit atmosphärischem Anodendruck und d) 50 bar Differenzdruck mit 2 bar Anodendruck	69
Abbildung 4.11: Optimale Betriebsparameter der Temperatur und des Anodendrucks in Abhängigkeit vom Kathodendruck für die Betriebsparameter 0,5, 1, 2 und 3 A cm ⁻²	70
Abbildung 4.12: Spezifische Arbeit des Elektrolyseurs für den Betrieb bei optimalen Betriebsparametern in Abhängigkeit vom Kathodendruck für verschiedene Betriebspunkte	71
Abbildung 4.13: Spezifischen Verluste durch die Überspannungen der Ionenleitung für verschiedene Betriebstemperaturen mit einer Membrandicke von a) 100 µm und b) 200 µm	73
Abbildung 4.14: Spezifische Arbeit des Elektrolyseurs für einen Betrieb bei 80° C für die ideale Membran und die reale Membran mit einer Dicke von 100 µm bzw. 200 µm	74

Abbildung 4.15: Druckabhängigkeit des Kehrwerts des faradayschen Wirkungsgrads für den Differenz- (links) und Gleichdruckbetrieb (rechts) für einen Elektrolyseur mit 200- μm -Membran und einem Betrieb bei 60° C.....	75
Abbildung 4.16: Temperaturabhängigkeit des Kehrwerts des faradayschen Wirkungsgrads für den Differenz- (links) und Gleichdruckbetrieb (rechts) für einen Elektrolyseur mit 200- μm -Membran und einem Betrieb bei 10 bar	75
Abbildung 4.17: Optimale Betriebsparameter des Elektrolyseurs mit realer Membran für die Betriebspunkte von 0,5 A cm ⁻² (links) und 1 A cm ⁻² (rechts)	77
Abbildung 4.18: Optimale Membrandicke des Elektrolyseurs mit realer Membran für verschiedene Betriebspunkte.....	78
Abbildung 4.19: Spezifische Systemarbeit der Elektrolyseure mit a) idealer und b) realer Membran bei einem Betrieb mit optimalen Betriebsparametern.....	79
Abbildung 5.1: Wirkungsgrad (bezogen auf LHV) der Vergleichsprozesse im Differenz- und Gleichdruckbetrieb mit tabellarischer Angabe ausgewählter Betriebspunkte	82
Abbildung 5.2: Definition der Betriebsparameter der Temperatur und des Anodendrucks für verschiedene Druckniveaus der Kathodenseite	83
Abbildung 5.3: Gemittelte Werte der optimalen Membrandicke und linearer Ansatz zur Beschreibung der Membrandicke in Abhängigkeit vom Kathodendruck	84
Abbildung 5.4: Wirkungsgrad (bezogen auf LHV) des Elektrolyseurs mit den in Abschnitt 5.1.1.2 gewählten Parametern.....	85
Abbildung 5.5: Spezifische Verlustarbeit der Leistungselektronik für den a) Differenzdruckbetrieb und b) den Gleichdruckbetrieb in Abhängigkeit vom Druckniveau der Kathodenseite	87
Abbildung 5.6: Spezifische Verlustarbeit der Leistungselektronik für den optimal betriebenen Elektrolyseur für verschiedene Betriebspunkte	88
Abbildung 5.7: Spezifische Arbeit der Gastrocknung für verschiedene Temperaturen des Wasserstoffs über dem Druckniveau der Kathodenseite.....	89
Abbildung 5.8: Spezifische Arbeit der Gaskompression über dem Druckniveau der Kathode für die Speicherdrücke von 100 bar, 200 bar und 750 bar	90
Abbildung 5.9: Spezifische Arbeit des Gesamtprozesses für den Differenzdruckbetrieb bei 0,5 A cm ⁻² (1) bzw. 2 A cm ⁻² (2) und den Gleichdruckbetrieb bei 0,5 A cm ⁻² (3) bzw. 2 A cm ⁻² (4) und einem Speicherdruck von 200 bar in Abhängigkeit vom Kathodendruck des Elektrolyseurs	92

Abbildung 5.10: Spezifische Arbeit für verschiedene Betriebspunkte des a) Differenzdruckbetriebs und b) Gleichdruckbetriebs für einen Speicherdruck von 200 bar	93
Abbildung 5.11: Variation des Speicherdrucks für einen Betrieb bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ des a) Differenz- und b) Gleichdruckbetriebs	94
Abbildung 5.12: Optimales Druckniveau des a) Differenzdruckbetriebs und b) des Gleichdruckbetriebs in Abhängigkeit von der Stromdichte für verschiedene Speicherdrücke	95
Abbildung 5.13: Anteile der spezifischen Arbeit des Prozesses mit optimierter Betriebsführung des Elektrolyseurs für einen Betrieb bei $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ und 2 A cm^{-2} für einen Speicherdruck von 200 bar	97
Abbildung 5.14: Spezifische Arbeit des Gesamtprozesses für den Betrieb mit optimierter Betriebsführung bei einem Speicherdruck von 200 bar	97
Abbildung 5.15: Spezifische Arbeit des Prozesses mit optimierter Betriebsführung an dem Betriebspunkt $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ für verschiedene Speicherdrücke	98
Abbildung 5.16: Optimale Druckniveaus der Kathodenseite für den Betrieb mit optimierter Betriebsführung für verschiedene Speicherdrücke	99
Abbildung 5.17: Vergleich der a) Polarisationskurven und b) Spannungswirkungsgrade bezogen auf den unteren Heizwert für den aktuellen Stand der Technik, mit optimierte Membrandicke und für das zukünftige Potenzial nach [16]	101
Abbildung 5.18: Spezifische Arbeit und Wirkungsgrad des Elektrolyseurs (a;b) und der gesamten Anlage (c;d) für den aktuellen Stand der Technik, die optimierte Membrandicke und das Potential des Spannungswirkungsgrads.....	102
Abbildung 5.19: Spezifische Arbeit und Wirkungsgrad der gesamten Anlage mit reduzierten Permeationsanteilen	104
Abbildung 5.20: Potenzialanalyse für die Steigerung von faradayschem Wirkungsgrad und Spannungswirkungsgrad mit Darstellung der spezifischen Arbeit (a) und des Wirkungsgrads des Elektrolyseurs (b) sowie der spezifischen Arbeit (c) und den Wirkungsgraden der Gesamtanlage (d)	105
Abbildung 9.1: Wärmedurchgang an einer ebenen Wand [55].....	121

9.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: PEM-Elektrolyseur-Module und die wesentlichen Spezifikationen (Stand: 03.2016)	27
Tabelle 3.1: Verwendete Parameter zur Bestimmung der Polarisationskurven.....	36
Tabelle 3.2: Parameter nach Anhang 9.1 zur Berechnung der Verlustwärme zweier Stackgeometrien.....	43
Tabelle 3.3: Parameter der Verlustwärmeströme an Rohrleitungen und Gasabscheidern nach Anhang 9.2.....	46
Tabelle 3.4: Ausgangsdrücke zum Erreichen einer definierten Stufenanzahl für eine Verdichtung auf 200 bzw. 750 bar.....	53
Tabelle 4.1: Optimale Betriebstemperatur und spezifische Systemarbeit für verschiedene Lastpunkte des Elektrolyseurs mit idealisierter Membran.....	62
Tabelle 4.2: Spezifische Arbeit und relative Änderung in Bezug auf den atmosphärischen Betrieb des Stacks für einen Betrieb bei 80° C und Differenzdruck an einem Betriebspunkt von 1 A cm ⁻²	65
Tabelle 5.1: Verwendete Parameter für die Potenzialanalyse mit reduzierten Permeationsraten	103
Tabelle 9.1: Wärmeübergangskoeffizienten des Stacks	122
Tabelle 9.2: Parameter für zwei Stackgrößen zur Berechnung der Flächenverhältnisse	123
Tabelle 9.3: Berechnung der Rohrrinnendurchmesser zweier Systemgrößen.....	124
Tabelle 9.4: Rohrlängen nach Gleichung 9.7 für zwei Systemgrößen.....	124
Tabelle 9.5: Wärmedurchgangskoeffizienten der Rohrleitungen zweier Systemgrößen	125
Tabelle 9.6: Wärmedurchgangskoeffizienten und Geometriedaten der Systemkomponenten zweier Systemgrößen	125

Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist während meiner Tätigkeit am Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) der Forschungszentrum Jülich GmbH entstanden.

Ich danke meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten für das Ermöglichen und die Förderung meiner Arbeit. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Wessling bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats. Für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Manfred Wirsum.

Sehr herzlich möchte ich mich bei meinem Abteilungsleiter Dr.-Ing. Martin Müller bedanken. Die vielen Gespräche und Anregungen haben wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Ebenso danke ich für die freundliche und hilfsbereite Arbeitsatmosphäre im IEK-3 und insbesondere in der Abteilung VEL. Die kollegiale Unterstützung und Zusammenarbeit hat mich stets neu motiviert und inspiriert. Insbesondere bedanke ich mich bei Frau Dr. Wiebke Lücke für viele hilfreiche Ratschläge zur Dokumentation der Arbeit.

Ich danke allen Doktoranden des IEK-3 für die gegenseitige Unterstützung und die angenehme Atmosphäre. Besonders hilfreich waren die vielen Diskussionen mit den Kollegen im Bereich der PEM-Elektrolyse. Auch die Zusammenarbeit mit Kollegen aus dem Bereich der Energiesystemanalyse hat einen wertvollen Beitrag zu meiner Promotion geliefert.

Ich bedanke mich bei vielen guten Freunden aus Aachen, Düsseldorf, Braunschweig, Zillern und von Spiekeroog. Die gemeinsame Zeit mit euch hat mir immer den notwendigen Ausgleich gegeben. Insbesondere bedanke ich mich bei meinem besten Kumpel Merten und seiner Familie. Mein größter Dank gebührt meiner Familie, die mich auf meinem Weg immer begleitet und unterstützt hat.

Band / Volume 353

Untersuchungen zur Luftqualität in Bad Homburg

C. Ehlers, D. Klemp, C. Kofahl, H. Fröhlich, M. Möllmann-Coers
und A. Wahner (2016), IV, 93 pp

ISBN: 978-3-95806-199-6

Band / Volume 354

**Herstellung thermisch gespritzter Schichten
mit optimierten Spannungseigenschaften**

M. Mutter (2016), VI, 142, VII-XXII, xxvi pp

ISBN: 978-3-95806-200-9

Band / Volume 355

Entwicklung selbstheilender Wärmedämmschichten

D. Koch (2016), X, 120 pp

ISBN: 978-3-95806-201-6

Band / Volume 356

**Betriebsstrategien für Brenngaserzeugungssysteme
zur Anwendung in HT-PEFC-Hilfsstromaggregaten**

D. Krekel (2017), IX, 265 pp

ISBN: 978-3-95806-203-0

Band / Volume 357

**Korrosion metallischer Bipolarplatten in
Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**

V. Weißbecker (2017), viii, 194 pp

ISBN: 978-3-95806-205-4

Band / Volume 358

**Realistic Bandwidth Estimation in the Theoretically
Predicted Radionuclide Inventory of PWR-UO₂ Spent
Fuel Derived from Reactor Design and Operating Data**

I. Fast (2017), XI, 129 pp

ISBN: 978-3-95806-206-1

Band / Volume 359

Light Trapping by Light Treatment

Direct Laser Interference Patterning

For the Texturing of Front Contacts in Thin-Film Silicon Solar Cells

T. Dyck (2017), vi, 172, XI pp

ISBN: 978-3-95806-208-5

Band / Volume 360

Interface and Topography Optimization for Thin-Film Silicon Solar Cells with Doped Microcrystalline Silicon Oxide Layers

C. Zhang (2017), VII, 156 pp

ISBN: 978-3-95806-209-2

Band / Volume 361

Calibration and large-scale inversion of multi-configuration electromagnetic induction data for vadose zone characterization

C. von Hebel (2017), ix, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-210-8

Band / Volume 362

Process-based modelling of regional water and energy fluxes taking into account measured neutron intensities by cosmic-ray probes

R. Baatz (2017), xvi, 135 pp

ISBN: 978-3-95806-211-5

Band / Volume 363

Quantitative Analyse der Lithiumverteilung in Kathoden- und Elektrolyt-Dünnschichten für Festkörperbatterien

C. Dellen (2017), vi, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-214-6

Band / Volume 364

Intragruppentrennung Seltener Erden mittels neuer phosphororganischer Liganden

S. Hadić (2017), VIII, 164 pp

ISBN: 978-3-95806-215-3

Band / Volume 365

Automated Magnetic Divertor Design for Optimal Power Exhaust

M. Blommaert (2017), xxiv, 220 pp

ISBN: 978-3-95806-216-0

Band / Volume 366

PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen

G. Tjarks (2017), IV, 135 pp

ISBN: 978-3-95806-217-7

**Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 366
ISBN 978-3-95806-217-7**

