

# Systemanalyse der Druckwasser-Elektrolyse im Kontext von Power-to-Gas-Anwendungen

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

## **Doktoringenieur (Dr.-Ing.)**

von Dipl.-Ing. Boris Bensmann

geb. am 16. September 1982 in Georgsmarienhütte

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission:      Jun.-Prof. Dr.-Ing. Andreas Bück (Vorsitz)  
                                         Prof. Dr.-Ing. habil. Kai Sundmacher (Gutachter)  
                                         Prof. Dr.-Ing. habil. Stephan Kabelac (Gutachter)  
                                         Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten (Gutachter)

eingereicht am:                      27.03.2017

Promotionskolloquium am:      12.06.2017



## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit umfasst Untersuchungen zur Druck-Wasserelektrolyse im Kontext der Sektorenkopplung, die in drei zusammenhängende Untersuchungsstränge untergliedert werden. Im ersten Teil der Arbeit wird ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Messkonzept zur Quantifizierung des Wasserstoff-Permeationsstroms in PEM-Elektrolyseuren vorgestellt. Im Vergleich zu existierenden Methoden kann das Konzept unter Elektrolysebedingungen eingesetzt werden und die Messung ohne zusätzliche Apparate einzig über eine Rückrechnung des angelegten elektrischen Stroms erfolgen. Die Methode eignet sich auch für weitere regelmäßige Analysen, wie z. B. Alterungstests.

Im zweiten Teil der Arbeit wird der Druckeinfluss von drei bestehenden Konzepten zur Wasserstoffherstellung und -verdichtung auf den notwendigen spezifischen Arbeitsbedarf untersucht. Diese Analyse basiert auf einem einheitlichen thermodynamischen Grundgerüst, das auf eine Fundamentalgleichung zur Zustandsbeschreibung zurückgreift. Durch den Vergleich auf Basis des reversiblen Verhaltens werden intrinsische Nachteile der Konzepte identifiziert. Die sich anschließende Analyse unter Berücksichtigung der Entropieproduktion zeigt deutlich, dass die Wasserstoffpermeation einen großen Einfluss auf dessen spezifischen Arbeitsbedarf hat und den limitierenden Faktor bei der Wahl des Betriebsdrucks darstellt.

Im dritten Teil wird die theoretische Analyse um den Prozessschritt einer Kompressionskühlung sowie einer Gastrocknung erweitert. Der entscheidende Einfluss der Trocknung auf den Gesamtarbeitsbedarf wird deutlich. Diese sollte auf möglichst hohem Druck erfolgen. Denn sowohl die Wasserstoffproduktion auf hohem Druck als auch eine vorgelagerte mechanische Verdichtung führen bereits vor der Trocknung zu einer deutlich geringeren relativen Gasfeuchte. Auch hier limitiert die Wasserstoffpermeation den maximal zu empfehlenden Betriebsdruck des Elektrolyseurs, sodass eine Kombination aus Elektrolyse und mechanischer Verdichtung zum Erreichen des Lieferdrucks aus energetischer Sicht optimal ist.

Die vorliegende Analyse liefert einen wichtigen Beitrag zum einheitlichen qualitativen Vergleich der vorgestellten Konzepte und Konfigurationen in Abhängigkeit der Produkteigenschaften Lieferdruck und Reinheit des Wasserstoffs. Die Bedeutung der Wasserstoffpermeation und der Gastrocknung bei der Auslegung in Bezug auf den Betriebsdruck der Einzelanlagen sowie der Konfiguration eines solchen Systems werden herausgestellt. Zudem bildet das verwendete Modell auf Grund der allgemeinen aber tiefgreifenden Formulierung ein wertvolles Fundament für weitere systematische Analysen.



## Abstract

The present dissertation focuses on pressure water electrolysis in context of using electricity in other energy vectors, nowadays often referred to as Power-to-X processes. The analyses can be separated in three interrelated studies. The first part contains the introduction and description of a new experimental method for hydrogen permeation measurements in PEM water electrolysis cells. It bases on a current compensation technique and allows for an in-situ quantification of hydrogen crossover in as assembled PEM water electrolysis cells under electrolysis conditions. The permeation flux can be directly read from the applied current density, eliminating sources of uncertainty that could influence the exact determination of the permeation flux, such as gas recombination or gas impurities.

In the second part are three existing concepts for hydrogen production and compression energetically compared. The analysis bases on a rigorous thermodynamic model, consisting of balances for energy, entropy and mass as well as a modern equation of state. In the first step, the analysis under reversible conditions gives a good insight into the intrinsic advantages and drawbacks of each concept. Additional consideration of entropy production discloses the significant drawback of hydrogen permeation with increasing operation pressure, limiting the recommended operation pressure of the electrolyzer.

The third part extends the theoretical analysis by the process steps active cooling and hydrogen drying. It is shown that the drying step has an important influence on the required technical work. Drying should be processed at high pressures, since hydrogen production at elevated pressure as well as an upstream mechanical hydrogen compression already leads to a reduction of gas water content prior to drying. Due to the increasing hydrogen permeation with electrolyzer pressure, these elevated pressure levels should be reached by use of a combination of water electrolysis and mechanical hydrogen compression.

This present analyses are an important contribution for a qualitative comparison of the introduced concepts and configurations in dependence of the needed delivery pressure and hydrogen quality. The importance of hydrogen permeation and hydrogen drying for the process design with regard to operation pressure of the single process steps are highlighted. The used model approach with its general but profound formulation lays the basis for further systematic studies.



## Danksagung

Während der Anfertigung der vorliegenden Dissertationsschrift wurde ich von vielen Personen unterstützt, denen ich an dieser Stelle danken möchte. Zunächst gilt mein Dank meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Kai Sundmacher, der mir nach meinem Studium in Magdeburg die Möglichkeit zur Promotion gab und mir während der Promotionszeit hervorragende wissenschaftliche Rahmenbedingungen zur Verfügung stellte.

Darüber hinaus gilt mein Dank natürlich den beiden weiteren Gutachtern, Herrn Professor Dr. Ing. Stephan Kabelac und Herrn Professor Dr. Detlef Stolten, für die schnelle Erstellung der Gutachten und die wertvolle Kritik zur Arbeit.

Zum guten Umfeld in Magdeburg gehörten natürlich auch die Kollegen, die die Promotionszeit in vielerlei Hinsicht bereichert haben. Zum einen haben die vielen gemeinsamen Diskussionen einen Beitrag zur Arbeit geleistet, zum anderen sind aus den neuen Bekanntschaften auch viele Freundschaften entstanden, die auch weit über die Arbeitszeit hinaus Bedeutung hatten, haben und hoffentlich noch lange haben werden.

Mein spezieller Dank gilt Herrn Professor Dr. Ing. Richard Hanke-Rauschenbach. Er hat mich als Kollege, Betreuer und Freund während meiner wissenschaftlichen Laufbahn, beginnend mit der Betreuung meiner Studienarbeit, begleitet und mich mit dem notwendigen Grundwissen zum wissenschaftlichen Arbeiten ausgestattet. Darüber hinaus hat er durch zahlreiche Diskussionen und Impulse wertvolle Beiträge zur Arbeit geleistet.

Schließlich möchte ich natürlich noch ganz besonders meiner Familie danken. Insbesondere meine Eltern haben allein durch Ihre Unterstützung während des Studium und der Promotionszeit selbst die grundlegenden Voraussetzungen für meine Promotion geschaffen.

Letztlich hat meine Frau Astrid durch zahlreiche Diskussionen und einer Menge Verständnis maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Dies gilt natürlich für die eigentliche Promotionszeit, insbesondere aber auch für die Zeit während der finalen Fertigstellung der Dissertationsschrift und der Vorbereitung des Vortrags.

Vielen herzlichen Dank

Boris Bensmann

Hannover, im Juli 2017



# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xi</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Technik der PEM-Wasserelektrolyse</b>	<b>15</b>
2.1 Aufbau und Funktionsweise des PEM-Wasserelektrolyseurs . . . . .	18
2.2 Betriebswichtige Kenngrößen und Betriebsführung . . . . .	27
2.3 Druckelektrolyse im Kontext von Power-to-Gas-Anwendungen . . . . .	32
<b>3 Ein Ansatz zur Quantifizierung der Wasserstoff-Permeation in PEM-Wasserelektrolyseuren</b>	<b>39</b>
3.1 Überblick über vorhandene Quantifizierungsmethoden . . . . .	40
3.2 Messaufbau und Durchführung der entwickelten Methode . . . . .	44
3.3 Ergebnisse . . . . .	46
<b>4 Energetische Betrachtungen zur Wasserelektrolyse mittels PEM-Elektrolyseuren</b>	<b>49</b>
4.1 Bilanzgerüst und verwendete Zustandsgleichung . . . . .	49
4.2 Reversible Untersuchung der Druck- und Temperaturabhängigkeit . . . . .	53
4.3 Irreversible Betrachtung . . . . .	61
<b>5 Vergleich von Konzepten zur Druckwasserstofferzeugung</b>	<b>65</b>
5.1 Beschreibung der Konzepte zur Druckwasserstofferzeugung . . . . .	66
5.2 Vergleich Konzept I und II . . . . .	69
5.3 Komponentenmodelle und zusätzliche Überlegungen . . . . .	70
5.4 Konzeptvergleich auf Basis des reversiblen Arbeitsbedarfs . . . . .	81
5.5 Konzeptvergleich unter Berücksichtigung der Entropieproduktion . . . . .	85
<b>6 Druckwasserstofferzeugung im Power-to-Gas-Kontext</b>	<b>91</b>
6.1 Druck- und Temperatureinfluss auf den Wassergehalt . . . . .	93
6.2 Zusätzliche Komponentenmodelle . . . . .	95

6.3	Arbeitsbedarf im Kontext einer Power-to-Gas-Anlage . . . . .	110
6.3.1	Konfiguration Trocknung vor der Verdichtung . . . . .	110
6.3.2	Konfiguration Verdichtung vor der Trocknung . . . . .	116
6.4	Einfluss von aktiver Kühlung auf Arbeitsbedarf und optimalen Elektrolysedruck . . . . .	123
6.5	Kurze ökonomische Betrachtung . . . . .	125
6.6	Fazit . . . . .	128
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Schlussfolgerungen</b>	<b>131</b>
<b>A</b>	<b>Detailmodell der Wasserstofftrocknung</b>	<b>135</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>139</b>

# Symbolverzeichnis

Symbole, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit überwiegend von lokalem Interesse sind, werden am Ort ihrer Verwendung erklärt und sind hier nicht aufgeführt.

## Lateinische Symbole

$A$	Querschnittsfläche der Membranelektrodeinheit	$\text{m}^2$
$b$	Sorptionskoeffizient	$\text{Pa}^{-1}$
$c_\alpha$	Konzentration der Spezies $\alpha$	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
$\delta_m$	Dicke der Polymermembran	$\text{m}$
$D^{\text{eff}}$	effektiver Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$F$	Freie Energie	$\text{kJ}$
$f$	Spezifische freie Energie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$F$	Faraday-Konstante	$96.485 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$
$G_\alpha$	Mengenstrom eines Stoffes oder Stoffgemisches $\alpha$	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
$G$	frei Enthalpie	$\text{J}$
$g$	spezifische freie Enthalpie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$h$	spezifische Enthalpie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$h_{1+x}$	spezifische Enthalpie des Gas-Wasser-Gemisches bezogen auf die trockene Gasmenge	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$H_u$	Heizwert	$\text{kJ}$
$i$	Elektrische Stromdichte	$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$
$I$	Elektrischer Strom	$\text{A}$
$k_{\text{ads}}$	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption	$\text{s}^{-1}$
$k_{\text{hy}}^{\text{eff}}$	effektive hydraulische Permeabilität	$\text{m}^2$
$k_{\text{d}}^{\text{eff}}$	effektive diffusive Permeabilität	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$
$M_\alpha$	Molare Masse der Spezies $\alpha$	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
$N_\alpha$	Stoffmenge der Spezies $\alpha$	$\text{mol}$
$p$	Gesamtdruck	$\text{Pa}$
$p^{\text{ad}}$	Adsorptionsdruck	$\text{Pa}$
$p^{\text{re}}$	Regenerationsdruck	$\text{Pa}$
$P_{\text{el}}$	Elektrische Leistung	$\text{W}$

## Lateinische Symbole (Fortsetzung)

$p_\alpha$	Partialdruck der Spezies $\alpha$	Pa
$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$	Sättigungsdampfdruck von Wasser	Pa
$p^v$	Druck während der Verdichtung	Pa
$p^0$	Normdruck	$10^5$ Pa
$q$	stoffmengenbezogener Wärmestrom	$\text{W} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Q$	Wärmestrom	W
$q^{\text{dampf}}$	stoffmengenbezogener Wärmestrom	$\text{W} \cdot \text{mol}^{-1}$
$R$	Allgemeine Gaskonstante	$8,3145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$s$	Spezifische Entropie eines Stoffes oder Stoffgemisches	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$S_{\text{irr}}$	Entropieproduktionsrate	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$S_{\text{H}_2}$	Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$
$T$	Temperatur	K
$T^v$	Temperatur während der Verdichtung	K
$T^0$	Normtemperatur	273,15 K
$\tau$	Reduzierte Temperatur	–
$\delta$	Reduzierte Dichte	–
$\Delta_r g$	Spezifische freie Reaktionsenthalpie	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	Dynamische Viskosität von Wasser	$\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$
$U$	Elektrische Spannung	V
$U_0$	Ruheklemmenspannung	V
$U_{\text{Ely}}$	Elektrolysespannung	V
$\Delta U$	Überspannung des Elektrolyseurs	V
$v_{\text{H}_2\text{O}}$	Konvektionsgeschwindigkeit des Wassers	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$w_t$	spezifischer Arbeitsbedarf	$\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$
$w_t^*$	spezifischer Arbeitsbedarf des vorgelagerten Prozesses	$\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$
$w_t^{\text{rev}}$	spezifischer reversibler Arbeitsbedarf	$\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$
$X_s$	Wasserbeladung des Adsorbens	$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{kg}_{\text{ads}}^{-1}$
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	Wasserbeladung des Gases	$\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{kg}_{\text{gas}}^{-1}$
$x_\alpha$	Stoffmengenanteil der Komponente $\alpha$	–
$x_{\text{H}_2\text{O},*}$	Stoffmengenanteil des Wassers: gesättigte Bedingungen	–

## Griechische Symbole

---

$\alpha$	Durchtrittskoeffizient	–
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
$\delta_m$	Dicke der Membran	m
$\phi$	Reduzierte spezifische freie Energie	–
$\psi$	Materialspezifischer Parameter	–
$\psi_{\text{tr}}$	Verlustfaktor der Trocknung	–
$\psi_{\text{tr}}^{\text{min}}$	Minimaler Verlustfaktor der Trocknung	–
$\epsilon$	Faradaischer Wirkungsgrad	–
$\epsilon_{\text{km}}^{\text{max}}$	Maximale Leistungszahl der Kältemaschine	–
$\epsilon_{\text{H}_2}$	Faradaischer Wirkungsgrad der Wasserstoffproduktion	–
$\epsilon_{\text{O}_2}$	Faradaischer Wirkungsgrad der Sauerstoffproduktion	–
$\eta_{\text{akt}}$	Aktivierungsüberspannung	V
$\eta_{\text{ohm}}$	Ohmsche Überspannung	V
$\eta_{\text{diff}}$	Diffusionsüberspannung	V
$\eta_{\text{isen}}$	Isentroper Wirkungsgrad	–
$\eta_{\text{mech}}$	Mechanischer Wirkungsgrad	–
$\eta_{\text{tr}}$	Wirkungsgrad der Trocknung	–
$\eta_{\text{km}}$	Wirkungsgrad der Kältemaschine	–
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient der Reaktion	–
$\kappa$	Isentropenkoeffizient	–
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	Dynamische Viskosität von Wasser	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\zeta$	Fortschritt der Nebenreaktionen	–
$\rho$	Dichte	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\rho_\alpha$	Partialdichte der Spezies $\alpha$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\phi$	Reduzierte freie Energie	–
$\sigma$	Quelle/Senke	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$

---

## Indizes

---

$\alpha$	Spezies $\alpha$
A	Anode
ad	Adsorbtion
ads	Adsorbens
C	Kathode
dp	Taupunkt
dif	Diffusion
eff	effektiv
Ely	Elektrolyseur
eq	Gleichgewicht
g	gasförmig
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
l	flüssig
in	Eintritt
km	Kältemaschine
kon	Konvektion
M	Membran, Membranseite
max	maximal
min	minimal
N	Nebenreaktion
o	oben
out	Austritt
per	Permeation
prod	produziert
re	Regeneration
rek	rekombiniert
rev	reversibel
ver	verbraucht
u	unten

---

## Abkürzungen und Akronyme

---

AEL	Alkalische Wasserelektrolyse
GDE	Gasdiffusionselektroden
MEE	Membran-Elektroden-Einheit
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PEMEL	PEM-Wasserelektrolyse
PFSA	Perfluorosulfonic acid (engl.)
PTFE	Polytetrafluorethan
SOEL	Solid Oxid water Electrolysis (engl.)

---



# Kapitel 1

## Einleitung

Das Energiesystem in Deutschland erfährt zurzeit einen massiven Wandel. Dieser wird geprägt durch das weltweite Bestreben, die Treibhausgasemissionen zu reduzieren, und das gesteckte Ziel, die Erderwärmung auf 2 °C zu begrenzen, einzuhalten. Zum anderen nimmt Deutschland durch den geplanten vollständigen Ausstieg aus der Atomenergie zum Jahr 2022 eine Sonderstellung bei der Integration erneuerbarer Energien in das bestehende System ein.

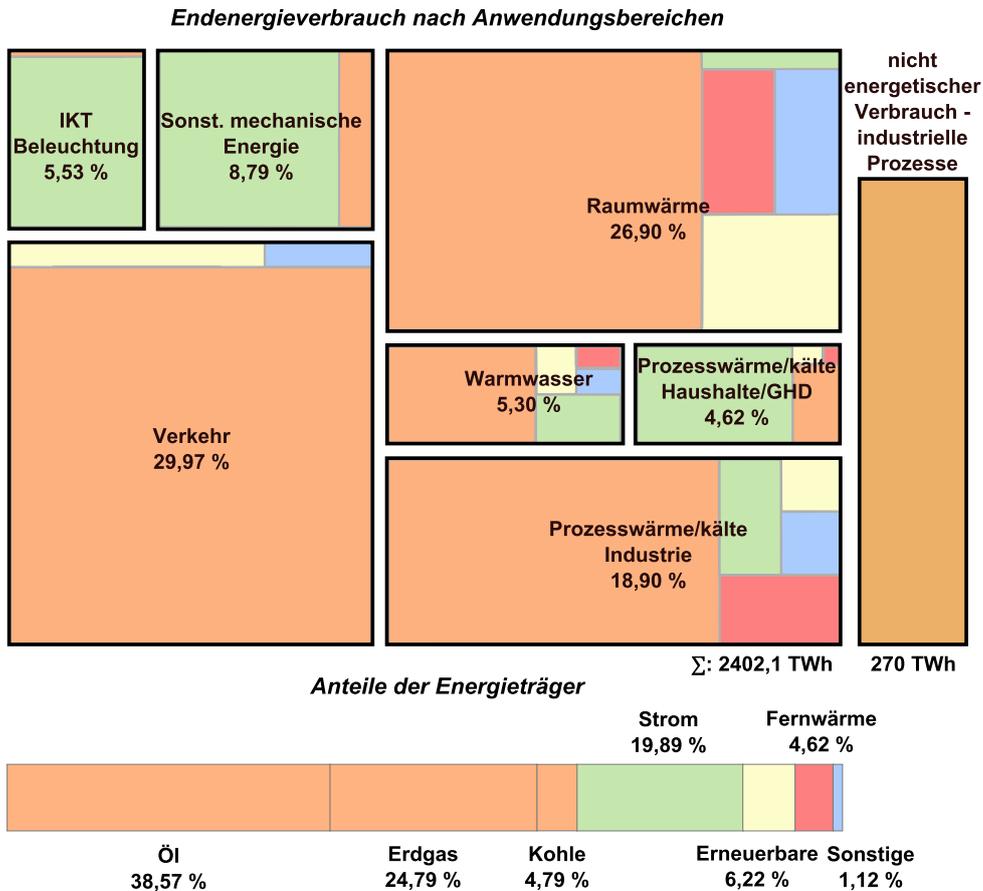
Das übergeordnete Ziel der Bundesregierung ist eine Senkung der CO<sub>2</sub>-Emissionen um 80–95 % zum Jahr 2050 im Vergleich zum Referenzjahr 1990. Um dies zu ermöglichen, sind mehrere Teilziele formuliert worden. Der Anteil erneuerbarer Energien am Bruttostromverbrauch soll demnach bis zum Jahr 2050 auf 80 % und der Anteil am Bruttoendenergieverbrauch auf 60 % steigen. Außerdem werden neben dem Ausbau der erneuerbaren Energien auch eine Steigerung der Energieeffizienz und eine Reduktion des Strom- und des Gesamtenergieverbrauchs angestrebt (BMW, 2015a). Das Erreichen dieser Ziele erfordert eine grundlegende Umstrukturierung des aktuellen Energiesystems, die nur mit dem nahezu vollständigen Verzicht auf fossile Energieträger und der Substitution durch erneuerbare Energien realisierbar ist.

Trotz der erwähnten Beschlüsse aus dem Jahr 2010 liegt der deutsche Endenergieverbrauch<sup>1</sup> in den letzten Jahren, von leichten Schwankungen auf Grund von Wetter und Konjunkturlagen abgesehen, nahezu konstant bei rund 2400 – 2600 TWh. Auch für das Jahr 2015 sowie das erste Halbjahr 2016 setzt sich dieser Trend fort (AGEB, 2016).

In Abbildung t die Zusammensetzung des deutschen Endenergieverbrauchs sowie der nicht-energetische Verbrauch für das Jahr 2014 dargestellt. Der Endenergieverbrauch von 2402 TWh ist in sieben Anwendungsbereiche unterteilt. Diese sind die Informations- und Kommunikationstechnologien (IKT) und Beleuchtung, die mecha-

---

<sup>1</sup>Bruttoendenergieverbrauch bereinigt um den Eigenverbrauch der Kraftwerke und Leitungsverluste sowie dem Rohstoffverbrauch der chemischen Industrie



**Abbildung 1.1:** Endenergieverbrauch aufgeschlüsselt nach Anwendungsbereichen und eingesetzten Energieträgern sowie nicht-energetischer Verbrauch. Darstellung nach eigenen Berechnungen auf Basis der Daten des UBA (2016c).

nische Energie, aufgeteilt in Verkehr und sonstige Anwendungen, sowie der Wärmebereich. Letzterer unterteilt sich in Raumwärme, Warmwasser sowie Prozesswärme/-kälte, die wiederum für die Sektoren Haushalt und Gewerbe, Handel, Dienstleistungen (GHD) sowie Industrie getrennt ausgewiesen wird. Für jeden Anwendungsbereich sind die verwendeten Energieträger aufgeschlüsselt. Berücksichtigt werden die drei fossilen Energieträger Öl, Erdgas und Kohle (orange) sowie Strom (grün), Erneuerbare ohne Strom (gelb), Fernwärme (rot) und Sonstige (blau).

Die Anwendungsbereiche unterscheiden sich teils deutlich bzgl. der verwendeten Energieträger. Die größte Diversität ist in den vier der Wärme zuzuordnenden Bereichen sichtbar, die zusammen einen Anteil von rund 55 % am gesamten Endenergieverbrauch ausmachen. Zwar dominiert hier mit knapp 68 % der Einsatz von

fossilen Energieträgern, aber neben Strom (rund 12 %) kommen in gleicher Größenordnung auch Fernwärme (rund 8,29 %) und Erneuerbare (rund 8,65 %), wie z. B. Biomasse oder Solar- und Geothermie zum Einsatz.

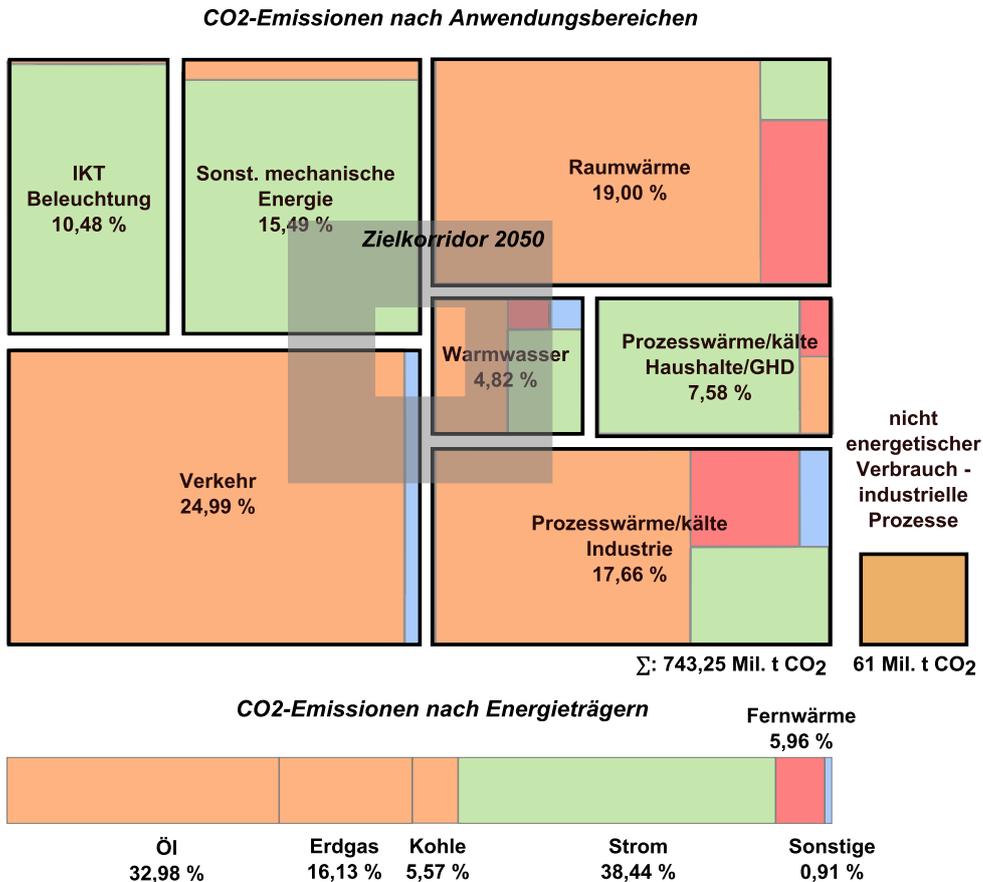
Knapp die Hälfte des Wärmebedarfs fällt für die Raumwärme an. Die Bereitstellung erfolgt überwiegend über die Verbrennung von Erdgas (49 %) und Öl (23 %). Ähnlich stellt sich die Situation bei der Deckung des Warmwasserbedarfs dar (43 bzw. 19 %). Für die Erzeugung der Prozesswärme in der Industrie kommt neben Erdgas (45 %) auch zu knapp einem Viertel Kohle als Energieträger zum Einsatz. Zur Bereitstellung von Prozesswärme in Haushalt und GHD, z. B. zum Kochen, wird hingegen zu 76 % Strom verwendet.

Knapp 30 % des Endenergieverbrauchs fallen im Verkehrssektor an. Hier dominiert mit einem Anteil von 94 % Öl in Form von Kraftstoffen. Die Deckung des deutlich geringeren Bedarfs der Informations- und Kommunikationstechnologien (IKT) sowie der Beleuchtung, die zusammen nur 13 % des Endenergieverbrauchs ausmachen, erfolgt nahezu vollständig über Strom.

Insgesamt stellen die fossilen Energieträger mit zwei Dritteln den weitaus größten Anteil zur Deckung des Endenergieverbrauchs (Abbildung 1.1 unten) dar. Davon sind allein rund 38 % Öl. Strom hat einen Anteil von 20 %. Erneuerbare und Fernwärme stellen zusammen noch rund 11 %. Zusätzlich zu diesen Endenergieverbräuchen werden noch etwa 270 TWh in Form von Rohstoffen für industrielle Prozesse benötigt. Auch hier dominieren mit rund 85 % die fossilen Energieträger (Abbildung 1.1 rechts).

In Abbildung 1.2 sind die CO<sub>2</sub>-Emissionen in gleicher Weise dargestellt. Im Vergleich zum Endenergiebedarf (Abbildung 1.1) haben sich die Anteile der Anwendungsbereiche verschoben. So haben die drei strombasierten Bereiche IKT/Beleuchtung, sonstige mechanische Anwendungen und Prozesswärme für Haushalt und GHD zusammen einen Anteil von rund 33 % am CO<sub>2</sub>-Ausstoß, während sie nur 19 % des Endenergieverbrauchs ausmachen. Alle anderen Bereiche weisen im Vergleich zum Endenergiebedarf einen geringeren Anteil auf. Der größte Unterschied tritt im Bereich Raumwärme auf, der trotz eines Anteils von knapp 27 % am Endenergiebedarf nur für 19 % der CO<sub>2</sub>-Emissionen verantwortlich ist. Den größten Anteil an den Emissionen hat der Verkehr mit 25 %.

Die Verschiebung der Anteile ist mit den unterschiedlichen Emissionsfaktoren der Endenergieträger zu begründen. Der aktuelle deutsche Kraftwerkspark ist trotz des zunehmenden Anteils erneuerbarer Energien weiterhin stark durch Kohlekraftwerke dominiert. Daraus folgte im Jahr 2014 ein Emissionsfaktor von rund 600 gCO<sub>2</sub> pro erzeugter kWh Strom (UBA, 2016b). Dieser liegt somit weit über den Emissionsfaktoren zur Wärmeerzeugung mit Erdgas von 200 gCO<sub>2</sub>/kWh<sub>th</sub> oder Öl von 264 gCO<sub>2</sub>/kWh<sub>th</sub> (UBA, 2016a). Daraus resultiert, dass der Energieträger Strom in



**Abbildung 1.2:** CO<sub>2</sub>-Emissionen nach Anwendungsbereichen und eingesetzten Energieträgern sowie des nicht-energetischen Verbrauchs. Der Umfang des grauen Quadrats entspricht den CO<sub>2</sub>-Emissionen im Jahr 2050 unter Annahme einer Reduktion von 80–95 % im Vergleich zu 1990. Darstellung nach eigenen Berechnungen auf Basis der Daten des UBA (2016a,b,c)

der Summe aller Anwendungsbereiche einen Anteil von knapp 38 % an den energiebedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen aufweist, obwohl er nur einen Anteil von 20 % am Endenergieverbrauch hat (Abbildung 1.2 unten).

Aus dieser Betrachtung wird deutlich, dass in der Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energieträger zur Stromerzeugung zwar ein großes Potential zur Emissionsreduktion liegt. Jedoch wird selbst eine 100-prozentige Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energien unter Beibehaltung der aktuellen Verbrauchsstrukturen nicht in ausreichendem Maß dazu beitragen, dass die Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen um 80–95 % erreicht wird. Hierzu sind Maßnahmen notwendig, die in allen Anwendungs-

bereichen zur Substitution der fossilen Energieträger durch erneuerbare Energien führen. Dies ist je nach Anwendungsbereich auf verschiedenen Wegen möglich. Im Folgenden sollen die bereits erzielten Fortschritte und die damit zusammenhängenden Probleme im Einzelnen näher beleuchtet werden.

### **Erneuerbare Energien im Stromsektor und resultierende Probleme der Integration**

Zum Erreichen der formulierten langfristigen Ziele ist ein weiterer kontinuierlicher Ausbau der erneuerbaren Energien notwendig. Vor allem der Bereich der Stromproduktion war im letzten Jahrzehnt einem drastischen Wandel unterworfen. Der Anfang des 21. Jahrhunderts begonnene Zubau erneuerbarer Energien hat mit dem 2011 beschlossenen Atomausstieg einen weiteren Schub erfahren. Im Jahr 2015 betrug der Anteil erneuerbarer Energien am Bruttostromverbrauch bereits 32,6 % (196 TWh). Aktuell tragen überwiegend vier Quellen dazu bei. Dies sind vor allem die Photovoltaik (PV) und die Windenergie mit zusammen rund 21 % sowie die Wasserkraft (3,2 %) und die Bioenergie (8,4 %).

Jedoch ist die Stromproduktion aus Bioenergie, die Biomasse, Biogas und den biogenen Anteil des Abfalls mit einschließt, nach einem starken Zuwachs in den letzten Jahren auf Grund von politischen Entscheidungen und gesellschaftlicher Bedenken mittlerweile in eine Sättigung gelangt (DBFZ, 2016). Zum Potential für die energetische Nutzung von Reststoffen in Form von Biomasse und Biogas gibt es verschiedene Schätzungen, wobei aber von maximal 70 TWh/a (2014: 50 TWh) ausgegangen wird (SRU, 2011). Bzgl. der Wasserkraft sind zusätzliche Kapazitäten zur Stromgewinnung auf Grund von geographischen Gegebenheiten stark begrenzt. Das Potential zur Stromerzeugung aus Lauf- und Speicherwasserkraftwerken beträgt 27,6 TWh/a und ist damit zu klein, um zu einer signifikanten Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energien beizutragen (SRU, 2011). Diese kann daher nur aus Windkraft- und PV-Anlagen erfolgen. Nach dem Szenario des Sachverständigenrats für Umweltfragen (SRU) wird im Fall einer 100 % Versorgung aus erneuerbaren Quellen eine jährliche Stromerzeugung aus Photovoltaik von bis zu 112 TWh erwartet. Zudem würde weit mehr als die Hälfte des Strombedarfs durch Windenergie (rund 400 TWh) abgedeckt werden müssen. Ein Großteil dieser würde auf See (offshore) bereitgestellt werden (ca. 317 TWh).

Bereits heute zeichnet sich jedoch ab, dass die bedeutende Rolle, die der Windenergie demnach bei einer Vollversorgung mit Strom aus erneuerbaren Energien zukommt, eine große Herausforderung mit sich bringt.

Aus geografischen Gründen wird ein Großteil des Stroms aus Windenergie in Nord- bzw. Nordostdeutschland erzeugt. Im Gegensatz zur historisch gewachsenen, gut

über Deutschland verteilten Produktion durch konventionelle Kraftwerke oder auch durch Photovoltaikanlagen erfolgt die Stromproduktion aus Windkraft damit überwiegend örtlich konzentriert. Beim Transport des Stroms in die verbrauchsstarken Regionen im Westen und Süden Deutschlands kommt es zu Netzengpässen, die vermehrt zu Eingriffen in den marktbasieren Fahrplan der Kraftwerkseinspeisung (sog. Redispatch) führen. Beim Redispatch werden gezielt vor einem Netzengpass liegende Kraftwerke gedrosselt oder vom Netz genommen, um den entsprechenden Netzabschnitt vor einer Überlastung zu schützen. Hinter dem Engpass muss dann entsprechende Erzeugungskapazität bereitgestellt werden. Diese Problematik der räumlichen Konzentration tritt aktuell sowohl lokal im engmaschigen Verteilnetz als auch im großmaschigen deutschlandweiten Versorgungsnetz auf.

Zusätzlich kommt es durch die fluktuierende und mit Prognosefehlern behaftete Erzeugung der Windkraftanlagen bereits heute zu vermehrten Drosselungen oder sogar zu Abschaltungen von Windkraftanlagen (sog. Einspeisemanagement), weil die aktuellen Netzkapazitäten nicht mehr ausreichen (BNetzA, 2016). Auch der geplante Netzausbau könnte diese Probleme nur vorübergehend abschwächen. Für das Erreichen der Ausbauziele bis zum Jahr 2050 genügen die aktuellen Ausbaupläne jedoch nicht (BNetzA, 2016).

Die geschilderten Netz- und Systemsicherheitsmaßnahmen verursachen alleine für das Jahr 2015 Kosten in Höhe von rund 1 Mrd. €. Diese sind Teil der EEG-Umlage (EEG: Erneuerbare-Energien-Gesetz), die die aktuell entstehenden Kosten der Energiewende auf die Stromkunden verteilen (2014, rund 21 Mrd. €). Die Steigerung des Anteils erneuerbarer Energien wird die Anzahl der notwendigen Eingriffe und damit auch die entstehenden Kosten weiter erhöhen (BNetzA, 2016).

Der beschriebene Aspekt ist überwiegend der räumlichen Koordinate zuzuschreiben. Doch auch die zeitliche Koordinate wird vor allem zukünftig eine immer bedeutendere Rolle einnehmen. Durch die sich an den Energiemärkten ergebende Einsatzreihenfolge des Kraftwerksparks auf Basis der sortierten Grenzkostenkurve (sog. Merit Order) verdrängen die Erzeuger erneuerbarer Energien die konventionellen Kraftwerke auf Grund der aktuellen Vorrangregelung aus dem Markt. Durch den zunehmenden Anteil erneuerbaren Stroms werden die für einen rentablen Kraftwerksbetrieb erforderlichen Volllaststunden von konventionellen Kraftwerken immer seltener erreicht werden können. Deshalb ist damit zu rechnen, dass die Erzeugungsleistung des konventionellen Kraftwerksparks parallel zum weiteren Ausbau erneuerbarer Energien reduziert wird. Vor allem in Schwachwindperioden steigt damit die Gefahr von Versorgungslücken, weil die konventionellen Erzeuger als Grundlastversorger fehlen. Diese Schwachwindzeiten können mit Hilfe von Energiespeichern überbrückt werden. Allerdings ist dies bei einem hohen Anteil erneuerbarer Energien mit der

Bereitstellung großer Kapazitäten über Zeiträume unterschiedlicher Länge verbunden. Für eine Vollversorgung während einer 24-stündigen sogenannten Dunkelflaute, also einer Schwachwindperiode an einem trübem Wintertag, wäre bei einem durchschnittlichen Leistungsbedarf von rund 65 GW eine Strommenge von etwa 1,5 TWh notwendig.

Als weiteren Aspekt gilt es zu berücksichtigen, dass die fluktuierende Erzeugung durch erneuerbare Energien eine Installation von Erzeugungsleistung erfordert, die weit über dem durchschnittlichen Leistungsbedarf liegen wird (SRU, 2011). Die oben genannte Energiemenge von 196 TWh für das Jahr 2015, die einen Anteil von 32,6 % am Bruttostromverbrauch ausmachten, wurden mit einer installierten Leistung von knapp 99 GW bereit gestellt. Diese übersteigt bereits bei weitem die durchschnittliche aktuelle Netzlast von rund 70 GW. Für das Jahr 2050 wird eine installierte Leistung zwischen 230 und 283 GW erwartet. Dies wird vor allem an windigen Sommertagen zu einer großen Überproduktion führen. Studien der letzten Jahre rechnen für das Jahr 2050 mit Energiemengen von jährlich über 100 TWh (Fraunhofer Umsicht, 2014), die nicht im aktuellen Stromsektor zu verwerten sind. Die Kapazität der aktuell zur Verfügung stehenden Stromspeicher (rund 40 GWh in Pumpspeicherkraftwerken) reicht deshalb bei weitem nicht aus, um die Schwachwindperioden zu überbrücken oder die überschüssige Energie zu speichern. Auch eine langfristige Speicherung über Lithium-Ionen- oder Redoxflow-Batterien, die aktuell vermehrt in kleinskaligen Anwendungen eingesetzt werden, ist in naher Zukunft aufgrund ökonomischer Erwägungen unwahrscheinlich.

Da zurzeit keine Strategie zur Lösung der geschilderten Probleme vorliegt, ist im EEG ab 2017 eine Reduktion der Installationsgeschwindigkeit der erneuerbaren Energien beschlossen worden, damit zunächst der Ausbau des Stromnetzes erfolgen und dessen Verteilung sichergestellt werden kann (EEG, 2016).

### **Potentiale zum Erreichen der Klimaschutzziele**

Dieser Netzausbau ermöglicht zunächst die Erhöhung des Anteils der erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch und macht das Erreichen des angestrebten Anteils von 80 % im Jahr 2050 wahrscheinlich. Wie bereits zuvor dargestellt, ist jedoch der Anteil des Stroms am Endenergieverbrauch zurzeit zu gering, um allein durch diese Maßnahme das Emissions-Reduktionsziel zu erreichen. Zusätzlich muss auch der Anteil der fossilen Energieträger am Endenergiebedarf reduziert werden. Dies kann sowohl über die vermehrte Nutzung von Strom aus erneuerbaren Energien als auch über die direkte Nutzung erneuerbarer Endenergien erfolgen. Letztere hatten 2014 einen Anteil von etwa 9 % an der Wärmezeugung, wovon rund drei Viertel zur

Raumwärmeerzeugung eingesetzt wurden. Überwiegend werden hier biogene Brennstoffe wie z. B. Holzpellets verwendet. In den letzten Jahren erlangten aber die Geo- und Solarthermie größere Bedeutung. Diese hatten im Jahr 2014 bereits einen Anteil von rund 6 % an der Wärmeerzeugung (UBA, 2015). Ein weiterer signifikanter Ausbau dieser Technologien ist jedoch durch natürliche Gegebenheiten begrenzt. Eine Erhöhung des Anteils ist aber durch die Verwendung von Wärmepumpen möglich. Je nach Leistungszahl der Wärmepumpe kann die nutzbare thermische Energie vervielfacht werden. Nach dem aktuellen Stand der Technik ist unter Einsatz einer kWh Strom eine Verdreifachung der thermischen Energie problemlos zu erreichen. (Quaschnig, 2016). Zurzeit wird in jedem dritten Neubau eine Wärmepumpe installiert (BWP, 2016).

Die Wärmepumpe ist damit ein Beispiel, wie die Integration erneuerbarer Energien aus dem Stromsektor in den Wärmesektor möglich ist. Zur Raum- und Prozesswärmeerzeugung kommen außerdem direktelektrische Anlagen in Betracht. Da über diesen Weg rund eine kWh thermisch durch eine kWh elektrisch ersetzt werden kann, ist der Substitutionseffekt hier jedoch im Vergleich zur Wärmepumpe kleiner, wobei der technische Aufwand und die Investitionskosten geringer ausfallen.

Eine vorübergehende Alternative zur Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes bietet die vermehrte Nutzung von Fernwärme, die einen vergleichsweise guten Emissionsfaktor aufweist. Allerdings begrenzen das Temperaturniveau der Fernwärme sowie die nicht ausreichend ausgebaute Infrastruktur ihre Einsatzmöglichkeiten. Ebenfalls nur kurzfristiges Potential zur Reduktion bietet die Substitution von Öl als Heizmittel durch Erdgas. Zwar weist Erdgas einen niedrigeren Emissionsfaktor auf, müsste aber für eine hinreichende Emissionsreduktion rigoros durch biogene Brennstoffe und klimaneutral erzeugtes Biomethan ersetzt werden. Eine mögliche Limitierung stellt hier aber die Flächennutzungskonkurrenz mit dem Nahrungsmittelanbau dar (z. B. BMVBS (2013)).

Eine ähnliche Situation wie im Wärmebereich liegt auch im Verkehrssektor vor. Trotz eines leichten Anstiegs biogener Kraftstoffe, vor allem in Form von Biodiesel, dominieren weiterhin Kraftstoffe auf Erdölbasis. Zudem ist, wie auch bei der Wärmenutzung, die Nutzung biogener Kraftstoffe auf Grund der Flächennutzungskonkurrenz umstritten. Viel diskutiert ist deshalb der Ausbau der Elektromobilität. Bei einem großflächigen Einsatz von batterie-elektrischen Fahrzeugen würde der mobilitätsbedingte Energiebedarf in den Strombereich verlagert werden. Nachteilig stellen sich hier allerdings aktuell noch die geringe Reichweite, die hohen Kosten und die nicht ausreichend ausgebaute Infrastruktur dar, sodass der Anteil der Elektromobilität an der Gesamtmobilität im Jahr 2014 nur 0,5 % betrug.

Eine wichtige Voraussetzung für die Substitutionswirkung elektrischer Energie ist allerdings die Verwendung erneuerbarer Energien zur Stromerzeugung. Unter Einsatz des aktuellen Kraftwerksparks führt das Ersetzen von Erdgas oder Öl durch elektrische Energie sogar zu einer Erhöhung der Emissionen. Eine Emissionseinsparung ist nur zu erreichen, wenn der Anteil erneuerbarer Energien an der Stromerzeugung in den kommenden Jahren merklich erhöht wird.

Ein weiteres aber geringfügiges Potential zur Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen bietet die Substitution fossiler Rohstoffe in industriellen Prozessen. So erfolgt beispielsweise die Erzeugung von jährlich 19 Mrd. Normkubikmeter Wasserstoff zu über 50 % auf Basis von Erdgas oder flüssigen Kohlenwasserstoffen. Alleine die Substitution des zur Ammoniak- und Methanolsynthese eingesetzten Wasserstoffs bietet ein jährliches Einsparpotential von mehreren Millionen Tonnen CO<sub>2</sub> (z. B. Ausfelder *et al.* (2015)).

### **Sektorenkopplung**

Die Darstellung der aktuellen Situation in Zusammenhang mit den gesetzten Zielen verdeutlicht die Vielschichtigkeit der benötigten Transformation des Energiesystems. Da die erneuerbaren Energien überwiegend in Form von Strom zur Verfügung stehen, aber wie geschildert aktuell nur ein geringer Teil der Energie in Form von Strom benötigt wird, wird die Umwandlung des Stroms in andere Energieformen diskutiert, um die erneuerbaren Energien sektorübergreifend nutzbar zu machen. Unter dieser sog. Sektorenkopplung wird die Umwandlung von Strom in gasförmige Energieträger wie Wasserstoff oder Methan (Power-to-Gas), zu Wärme (Power-to-Heat), zu flüssigen Energieträgern (Power-to-Liquids) oder zu Stoffen der chemischen Wertschöpfungskette (Power-to-Chemicals) verstanden. Deshalb wird die Nutzung der erneuerbaren Energieträger außerhalb des Verbrauchssektors Strom auch generell als Power-to-X zusammengefasst. Eine Kopplung der Sektoren wird zur Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energien am Bruttoendenergieverbrauch sowie der Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen eine entscheidende Rolle spielen.

Die Umwandlung von Strom in die oben genannten Energieträger hat neben der Nutzarmachung des Stroms aus erneuerbaren Energien in den anderen Sektoren noch einen weiteren grundsätzlichen Vorteil. Sie ermöglicht die Erschließung weiterer Speicher- und Verteilstrukturen, durch die eine höhere Flexibilität im Energiesystem erzielt werden kann. So können die geschilderten zeitlichen und räumlichen Probleme abgemildert werden. Zur Verteilstruktur gehört in Deutschland neben dem Stromnetz auch ein gut ausgebautes Erdgasnetz. Weiterhin besteht eine Infrastruktur für Treib- und Kraftstoffe, die überwiegend auf Schienen- und LKW-Transport beruht. Kleinere, meist lokale Infrastrukturen gibt es für Fernwärme und weitere stoffliche, überwie-

gend industrielle, Energieträger sowie für Wasserstoff. Jedoch sind die notwendigen Kopplungsstellen vergleichsweise gering ausgeprägt oder nicht vorhanden. In jedem der Netze sind Zwischenspeicher zum Lastausgleich vorhanden, die sich bei Bedarf erweitern lassen.

Im Zusammenhang mit der Sektorenkopplung wird vor allem über die Bedeutung der Wasserelektrolyse, mit der sich die vorliegende Arbeit befasst, als wichtiger Kopplungsprozess diskutiert. Im Folgenden soll deshalb auf Basis der oben beschriebenen Ausgangssituation bewertet werden, welche Möglichkeiten der Kopplung zwischen den Sektoren bestehen und welche Rolle Wasserstoff in diesem Kontext einnehmen kann.

Eine erste Möglichkeit ist die dezentrale Produktion von Wasserstoff zur weiteren stofflichen Verwertung in der Industrie, wie sie z. B. in Ausfelder *et al.* (2015) analysiert wird. Die Wasserstofferzeugung über Strom aus erneuerbaren Energien und Wasserelektrolyse könnte die konventionellen Produktionsverfahren ersetzen. Allerdings sind diese Verfahren aktuell deutlich günstiger und zudem oft in eine längere Prozesskette eingebunden, was eine Substitution erschwert. Seit einigen Jahren gibt es dennoch vermehrt Bestrebungen, Wasserstoff aus erneuerbaren Energien in die chemische Wertschöpfungskette zu integrieren. So startete im Jahr 2013 ein Projekt unter Leitung des ChemCoast e.V. zur Realisierung einer Windwasserstoff-Wirtschaft in der Region Unterelbe, die mehrere Industriestandorte mit angesiedelter Chemie-, Petro- und Stahlindustrie einschließt (ChemCoast e.V, 2015). Eine ebenso weitreichende Idee wird im Rahmen des HYPOS-Projektes durch das Cluster Chemie/Kunststoff Mitteldeutschland verfolgt. Hierbei soll der Wasserstoffbedarf des mitteldeutschen Chemiedreiecks,  $100.000 \text{ Nm}^3$  pro Stunde, durch Wasserstoff aus Windenergie gedeckt werden und die aktuelle Erzeugung mittels Erdgasreformierung ersetzen. Durch die bereits vorhandene Wasserstoffinfrastruktur und die Nähe zu den Windkraftanlagen im Nordosten Deutschlands hat diese Region ideale Voraussetzungen für ein solches Vorhaben. Nach Aussage des Konsortiums können so durch die Installation von 1–1,2 GW Elektrolyseleistung  $\text{CO}_2$ -Emissionen von 700.000 Tonnen pro Jahr vermieden werden (Cluster Chemie/Kunststoffe Mitteldeutschland, 2015). Zudem wird durch die Substitution von Erdgas als Edukt eine Reduktion der Importabhängigkeit erreicht. Allerdings würde der Strombedarf der angesiedelten Chemieindustrie durch diese Maßnahme um 4–8 TWh ansteigen.

Erst kürzlich initiierte Thyssen Krupp das Projekt Carbon2Chem. Dessen Ziel ist die Weiterverwertung der bei der Stahlproduktion anfallenden Hüttengase zu Dünger und Kraft- oder Kunststoffen. Wird der für die Umwandlungsschritte benötigte Wasserstoff nicht wie üblich durch Reformierung sondern aus Wasserstoff aus erneuerbaren Energien erzeugt, beträgt das  $\text{CO}_2$ -Einsparpotential hier insgesamt 20

Mio. t CO<sub>2,q</sub> pro Jahr (Thyssen Krupp, 2016). Während in diesem Projekt die CO<sub>2</sub> Produktion vermieden werden soll, soll im Projekt CO<sub>2</sub>rrect bereits erzeugtes CO<sub>2</sub> wieder gebunden werden (Wang *et al.*, 2012). CO<sub>2</sub> aus Braunkohlekraftwerken soll dabei zur Herstellung chemischer Zwischenprodukte verwendet werden, die dann z. B. in der Kunststoffindustrie eingesetzt werden können. Durch diesen Kreislauf soll trotz fossiler Stromerzeugung eine Reduktion des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes erreicht werden.

Ein größeres Potential wird zurzeit der Elektrifizierung des Verkehrssektors zugeschrieben. Neben der Batteriemobilität wird vor allem die Verwendung von wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellenfahrzeugen diskutiert. Diese haben im Vergleich zu batteriebetriebenen Fahrzeugen den Vorteil, dass die Reichweite im Vergleich der aktuell verfügbaren Modelle 2–4 Mal höher ist. Der Ausbau des notwendigen Tankstellennetzes wird von Automobilkonzernen und Betreibern konventioneller Tankstellen mit gemeinsamen Initiativen oder Betreibergesellschaften wie der Clean Energy Partnership oder H2 Mobility vorangetrieben. Allerdings besteht in Deutschland noch keine ausreichend ausgebaute Infrastruktur zur Verteilung des Wasserstoffs. Der Wasserstoff müsste deshalb entweder dezentral am Ort des Verbrauchs erzeugt werden oder es müsste eine zusätzliche Infrastruktur zu dessen Verteilung geschaffen werden. Die dezentrale Erzeugung hat den Nachteil, dass das Stromnetz als Verteilstruktur noch stärker als bisher belastet würde. Nach Krieg (2012) belaufen sich die notwendigen Investitionen für eine durchdringende Wasserstoffinfrastruktur zur Versorgung der Tankstellen auf 23 Mrd. €. Für einen Stromnetzausbau liegen die Kosten zwischen 23 und 30 Mrd. € (ÜNB, 2015)). Für die EEG-Umlage werden im Jahr 2014 etwa 21,8 Mrd. € veranschlagt (BMW, 2015b)). Dieser Vergleich zeigt, dass die Kosten für eine Wasserstoffinfrastruktur zwar hoch sind, aber in der gleichen Größenordnung wie andere Lösungsansätze oder Kompensationsmaßnahmen liegen. Allerdings sind diese Kostenschätzungen für den Ausbau der jeweiligen Infrastruktur bei dem aktuellen Stand der Planungen mit großen Unsicherheiten behaftet.

Eine solche Infrastruktur bietet zudem die Möglichkeit Wasserstoff auch in die anderen Sektoren zu integrieren. Im Wärmebereich könnten kleinskalig, neben den bereits oben genannten Möglichkeiten, Brennstoffzellen-Heizgeräte zur Erzeugung von Raum- und Prozesswärme verwendet werden, die bereits heute kommerziell im Bereich bis 10 kW zu erwerben sind (e-mobil BW, 2014). Alleine in der Wärmeversorgung der Haushalte könnten so jährlich bis zu 88 Mio. t CO<sub>2,q</sub> eingespart werden (Greenpeace, 2015). Der Einsatz von Wärmepumpen ist für Hochtemperatur-Anwendungen nur begrenzt möglich. Allerdings ist für den großskaligen Einsatz (>200 kW) grundsätzlich der Einsatz von H<sub>2</sub>-basierten Gas- und Dampfturbinen-Kraftwerken denkbar. Wird die Abwärme als Prozesswärme weiter verwendet, beträgt das jährliche Einsparpotential knapp 100 Mio. t CO<sub>2,q</sub> (Greenpeace, 2015).

Auch hier ist wichtig zu erwähnen, dass die Nutzung von Wasserstoff im Wärmesektor nur auf Basis einer nahezu vollständigen Stromversorgung mit erneuerbaren Energien zu einer Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen führen kann. Dies ist insofern bedeutsam, da eine Elektrifizierung des Wärmesektors zu einem vermehrten Strombedarf führen würde und es damit auch eines Kapazitätsausbaus der erneuerbaren Energien bedarf. Prognosen gehen hier von einem zusätzlichen Stromverbrauch von bis zu 530 TWh aus (Quaschnig, 2016; AGEE, 2015).

Bei einem hohen erneuerbaren Deckungsgrad ließe sich Wasserstoff auch im Stromsektor vorteilhaft nutzen. Wasserstoff würde die oben beschriebene Problematik der Zwischenspeicherung der erwähnten Stromüberschüsse, sowie die Überbrückung von Schwachwindzeiten ermöglichen. Eine Zwischenspeicherung ist z. B. in Kavernen möglich, die in ausreichender Kapazität zur Verfügung stehen und deren Nutzung bereits gut untersucht wurde (Stolzenburg, 2014; Zander-Schiebenhöfer *et al.*, 2015). Eine zwischenzeitliche Speicherung von Wasserstoff und die Nutzung von vorhandenen Überkapazitäten würden zudem zu einer Verfügbarkeit von Wasserstoff zur Wärmebereitstellung und zur Versorgung des Verkehrssektors führen.

Um die Problematik der fehlenden Wasserstoffinfrastruktur zu umgehen, wird auch das Erdgasnetz als zu erschließende Verteilstruktur betrachtet. Die Verwendung des Erdgasnetzes hätte den Vorteil, dass die hierfür notwendige Infrastruktur hervorragend ausgebaut ist und in zunehmendem Maße nicht in seiner vollen Kapazität genutzt wird. Aktuell werden zu seiner Erschließung vor allem zwei Varianten diskutiert. Zum einen besteht die Möglichkeit den Wasserstoff direkt ins Erdgasnetz einzuspeisen. Allerdings ist die Wasserstoffaufnahmekapazität durch technische Limitierungen auf einen Anteil von 2–10 % begrenzt (DVGW, 2013b). Zudem würden die sehr strikten Anforderungen einiger Endverbraucher kostspielige Umbaumaßnahmen erfordern. Alternativ kann der Wasserstoff über einen weiteren Umwandlungsschritt unter Hinzunahme von CO<sub>2</sub> zu synthetischem Erdgas umgewandelt werden (Methanisierung). Der Prozessschritt der Methanisierung ist aber mit zusätzlichen Wirkungsgradverlusten verbunden. Ferner sind CO<sub>2</sub> Punktquellen zur Herstellung notwendig.

Im Verkehrssektor gibt es bereits Bestrebungen, das so erzeugte Erdgas vermehrt in Erdgasantrieben zu nutzen. So wird z. B. im Audi-e-gas Projekt (dena, 2016) erneuerbares, synthetisches Methan im MW-Maßstab erzeugt und als Kraftstoff für Erdgasfahrzeuge verwendet. Auch im Wärmesektor könnte das synthetische Erdgas ebenso wie der Wasserstoff in Turbinen oder Brennstoffzellen verwendet werden (e-mobil BW, 2014). Zudem bietet das Erdgasnetz gute Speichermöglichkeiten in Form von vorhandenen Kavernenspeichern. Die aktuell zur Verfügung stehenden

Speicher haben ein Arbeitsgasvolumen von 230 TWh, das zur Überbrückung der Schwachwindzeiten zur Verfügung steht (Busack, 2015).

Die dargelegten Überlegungen zeigen, dass Wasserstoff, falls er durch erneuerbare Energien erzeugt wird, für die Verwirklichung der aktuell diskutierten Szenarien zur Sektorenkopplung ein wichtiger Baustein sein wird, unabhängig davon, ob der Wasserstoff direkt genutzt oder zu Methan weiterverarbeitet wird. Über die Methanisierung könnte eine Integration in die Erdgasinfrastruktur erfolgen. Damit könnten die Brennstoffnutzung, die in allen Sektoren einen erheblichen Anteil aufweist, den erneuerbaren Energien zugänglich gemacht und notwendige Speicherkapazitäten erschlossen werden. Ebenso ist eine direkte Wasserstoffnutzung denkbar. Durch den Aufbau einer Wasserstoffinfrastruktur sowie der Nutzung von Brennstoffzellen für die Mobilität und auch in den stationären Anwendungen könnte Wasserstoff die fossilen Energieträger ersetzen und auf diese Weise erheblich zur Dekarbonisierung des Energiesystems beitragen.

### **Zielsetzung und Gliederung**

Aus der Vielzahl und der Verschiedenheit der Anwendungsgebiete lässt sich die große Bedeutung von Wasserstoff als Zwischen- oder Endprodukt ableiten. Durch die Notwendigkeit einer CO<sub>2</sub>-freien Wasserstofferzeugung müssen die konventionellen Verfahren ersetzt werden. Zudem ist zur Sicherstellung der Energieversorgung in einem System mit hohem Anteil erneuerbarer Energien eine hohe Lastflexibilität der eingesetzten Anlagen erforderlich. Dies gilt zum einen für die Schnelligkeit der Lastwechsel, aber in steigendem Maße auch für deren ansteigende Gradienten. Die Deckung des stetigen Energiebedarfs sowie die Überbrückung von Dunkelflauten erfordern eine hohe installierte Leistung an Energiewandlern sowie eine hohe Speicherkapazität für Wasserstoff. Unter Berücksichtigung der Anwendungsgebiete ist eine Wasserstofferzeugung auf verschiedenen Druckniveaus und mit unterschiedlichen, teils sehr hohen Reinheiten notwendig. Von besonderer Bedeutung sind die Konfiguration und das Betriebsregime einer solchen Anlage zur bestmöglichen Anbindung an die möglichen Wasserstoffabnehmer. Dabei ist vor allem die effiziente Erzeugung des Wasserstoffs auf dem geforderten Druckniveau und mit der notwendigen Reinheit von großer Bedeutung.

Die Ziele der vorliegenden Arbeit sind eng mit den obigen Anforderungen verknüpft. Es werden Anlagenkonfigurationen untersucht, die zur Sektorenkopplung eingesetzt werden können und auf einem Wasserelektrolyseur mit Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) zur Wasserstofferzeugung aufbauen. Anhand des spezifischen Arbeitsbedarfs als Bewertungskriterium wird eine geeignete Konfiguration zur Druck-

wasserstofferzeugung und -trocknung identifiziert. Wichtige Einflussfaktoren sind hierbei der Betriebsdruck der Wasserstoffanwendung sowie die geforderte Wasserstoffreinheit.

Im folgenden Kapitel werden zunächst verschiedene Optionen zur Wasserstofferzeugung vorgestellt und bzgl. der Möglichkeit des Einsatzes für die beschriebene Aufgabe bewertet. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden der Stand der Technik zur PEM-Wasserelektrolyse ausgeführt und charakteristische Kenngrößen erläutert. Einen Schwerpunkt bildet dabei die druckabhängige Wasserstoffpermeation, die eine grundlegende Limitierung des Druckbetriebs darstellt. Auf Grund der großen Bedeutung dieser Permeation für einen sicheren und effizienten Betrieb wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zur druckabhängigen Quantifizierung der Wasserstoffpermeation entwickelt. Diese wird in Kapitel 3 vorgestellt.

In den weiteren Kapiteln dieser Arbeit wird in einer zweiteiligen Analyse die Auslegung von Power-to-Gas-Anlagen in Abhängigkeit des Wasserstoff-Lieferdrucks betrachtet. Als Grundlage für diese Analyse wird im vierten Kapitel zunächst ein thermodynamisches Modell zur Berechnung des reversiblen Arbeitsbedarfs vorgestellt, das auf der Verwendung einer fundamentalen Zustandsgleichung beruht. Zunächst wird dieses zur Untersuchung des druck- und temperaturabhängigen Arbeitsbedarfs des PEM-Elektrolyseurs verwendet. Es kommt für die folgenden Analyse ebenfalls zur Berechnung des reversiblen Arbeitsbedarfs zusätzlich benötigter Prozesseinheiten zum Einsatz.

Im ersten Teil der Systemanalyse (Kapitel 5) werden drei Konzepte zur Druckwasserstofferzeugung analysiert, die neben dem Elektrolyseur die Speisepumpe und den mechanischen Verdichter beinhalten. Auf Basis des in Kapitel 4 aufgestellten Modells werden intrinsische Nachteile der Konzepte herausgearbeitet. Im Anschluss erfolgt unter Berücksichtigung der Entropieproduktion die Analyse und Bewertung des elektrischen Arbeitsbedarfs zur Wasserstofferzeugung und -verdichtung.

In Kapitel 6 wird die Anlage um eine Kompressionskühlung und eine Adsorptionstrocknung erweitert. Ausgehend von der Berechnung des druckabhängigen elektrischen Arbeitsbedarfs der einzelnen Prozessschritte wird für eine beispielhaft festgelegte Gasreinheit schließlich der Einfluss der Variation des Lieferdrucks sowie der Reihenfolge der Prozessschritte auf den elektrischen Arbeitsbedarf der Gesamtanlage untersucht.

## Kapitel 2

# Stand der Technik der PEM-Wasserelektrolyse

Der sektorübergreifende Beitrag von Wasserstoff zum Erreichen der CO<sub>2</sub>-Emissionsziele wurde bereits im ersten Kapitel herausgestellt. Ebenso wurde die Bedeutung einer Wasserstoffherstellung auf Basis erneuerbaren Energien hervorgehoben. Neben einer erheblichen Änderung der Wasserstoff-Verbrauchsstruktur ist zur Emissionsreduktion eine grundlegende Umstellung der Wasserstoffproduktion erforderlich. Aktuell wird Wasserstoff überwiegend über Reformierung fossiler Energieträger gewonnen. Eine CO<sub>2</sub>-neutrale Wasserstoffproduktion ist aktuell nur auf Basis von Biomasse oder durch Wasserspaltung möglich. Einen guten Überblick über die möglichen Verfahren gibt z. B. Holladay *et al.* (2009).

Wie bei der Wasserstoffherstellung aus fossilen Energieträgern kann dieser auch aus Biomasse durch Vergasung oder Pyrolyse erfolgen. Jedoch ist, wie bereits zuvor erwähnt, fraglich, ob die Erzeugung aus Biomasse in notwendigem Umfang möglich ist. Die Wasserstofferzeugung auf Basis von Wasserspaltung ist über thermische, photobiologische, photokatalytische oder elektrochemische Verfahren möglich. Darunter sind allerdings bisher nur die Wasserelektrolyseverfahren in der notwendigen Größenordnung erprobt.

Die Spaltung von Wasser findet generell nicht spontan statt, sondern muss durch Zufuhr von Energie angestoßen werden. In einem Wasserelektrolyseur geschieht dies durch die Zufuhr von elektrischer Energie. Wasserstoff und Sauerstoff werden dann in der Regel in getrennten Kompartimenten erzeugt. Eine genaue technische Betrachtung folgt im weiteren Verlauf dieses Kapitels.

Wasserelektrolyseure kommen international seit Jahrzehnten im großen Maßstab zum Einsatz. Der Schwerpunkt lag und liegt insbesondere auf Anwendungen, bei denen Wasserstoff entweder abseits einer Erdgasinfrastruktur oder in vergleichsweise kleinen Mengen benötigt wird, wie z. B. zur Generatorkühlung oder der Halbleiterfer-

tigung (Millet und Grigoriev, 2013). Installiert wurden hierfür vor allem alkalische Wasserelektrolyseure (AEL), die über die Jahrzehnte eine hohe technische Reife und in den Marktnischen eine gute Wirtschaftlichkeit erreicht haben (Carmo *et al.*, 2013).

In Deutschland gab es Anfang der 90er-Jahre erstmals Bestrebungen, die Wasserelektrolyse zur Zwischenspeicherung erneuerbarer Energien zu nutzen. In diesem Zusammenhang kamen neben den alkalischen Wasserelektrolyseuren bereits vereinzelt Wasserelektrolyseure auf Basis von Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM) zum Einsatz (SWB, 1999; Ghosh *et al.*, 2003; Voss *et al.*, 1996). Derartige Systeme ähneln in ihrem Aufbau den PEM-Brennstoffzellen, deren Entwicklungsfortschritt in den vergangenen drei Dekaden die schnelle Weiterentwicklung der PEM-Wasserelektrolyse (PEMEL) ermöglicht hat.

Die Ergebnisse bezüglich der prinzipiellen Realisierung der Projekte waren überwiegend positiv und erlaubten wichtige Schlussfolgerungen hinsichtlich des Druckniveaus der Systeme und der Auslegung der peripheren Systemkomponenten. Probleme wurden teilweise bei der Degradation, z. B. auf Grund von dynamischen Lastwechseln, und bei der Energieeffizienz der Systeme festgestellt. Ein Betrieb der Anlagen über das Projektende hinaus oder eine Weiterführung der Aktivitäten erfolgte allerdings auf Grund der noch fehlenden Notwendigkeit zur Energiespeicherung nicht.

Neben den beiden etablierten Verfahren wird zusätzlich der Einsatz der Hochtemperatur-Elektrolyse (engl.: SOEL = solid oxide electrolysis) untersucht. Die hohe Betriebstemperatur (800–1000° C) bietet thermodynamische Vorteile und macht die SOEL damit zu einer vielversprechenden Technologie in Bezug auf eine effiziente Wasserstoffherzeugung. Allerdings ist diese aktuell nur im Labormaßstab verfügbar, da die verwendeten Materialien zurzeit nicht über die notwendige Langzeitstabilität verfügen.

Seit dem Jahr 2009 gibt es in Deutschland wieder vermehrt Demonstrationsprojekte zur Energiespeicherung oder zur sektorübergreifenden Integration erneuerbarer Energien, in denen die Wasserelektrolyse eine tragende Rolle spielt. Eine gute Übersicht über die aktuellen Projekte bietet eine von der Deutschen Energie-Agentur (DENA) geführte Plattform (dena, 2016). In allen 26 dort gelisteten Projekten (Stand: Oktober 2016) werden Wasserelektrolyseure zur Erzeugung von Wasserstoff eingesetzt. Dazu wird sowohl auf die AEL als auch auf die PEMEL zurückgegriffen. Aktuell ist offen, ob sich eine der Technologien durchsetzen wird. Für beide Technologien lassen sich spezifische Vor- und Nachteile identifizieren. Eine gute Übersicht zu den einzelnen Technologien ist z. B. in Smolinka *et al.* (2015) oder Carmo *et al.* (2013) zu finden. Deshalb wird hier auf einen ausführlichen Vergleich verzichtet. Stattdessen wird nur kurz auf die im Kontext dieser Arbeit wichtigen Punkte eingegangen.

Die Hauptnachteile der PEM-Wasserelektrolyseure gegenüber alkalischen Wasserelektrolyseuren sind aktuell die geringere technische Reife, die geringere Lebensdauer (20.000 h, AEL: 90.000 h (NOW, 2011)) und die höheren spezifischen Kosten (2.500 EUR/kW, AEL: 1.000 EUR/kW (NOW, 2011)). Die Ursache für die höheren Kosten der PEMEL-Systeme ist neben teureren Materialien vor allem die gegenwärtig kleine Dimension der Einzelzellen, aus denen der Wasserelektrolyseur aufgebaut ist. Während alkalische Systeme bereits mit Einzelzellflächen von bis zu 4 m<sup>2</sup> ausgeführt werden, werden PEM-Wasserelektrolyseure bisher nur mit deutlich kleineren Flächen um die 600 cm<sup>2</sup> realisiert. Größere Zellstapel mit einer Leistung von 10–100 MW Leistung sind allerdings bereits in der Entwicklung (Siemens, 2016). Auch bezüglich der Lebensdauer wird ein Angleichen an die alkalischen Elektrolyseure prognostiziert: So werden in militärischen Anwendungen bereits Betriebszeiten von 100.000 h erreicht (Smolinka *et al.*, 2015).

Vorteilhaft sind im Vergleich zu alkalischen Wasserelektrolyseuren die höheren Stromdichten (PEMEL: 2,3 A/cm<sup>2</sup>, AEL: 0,6 A/cm<sup>2</sup>) und die damit verbundene kompaktere Bauweise. Außerdem ist der Spannungswirkungsgrad höher. Während PEMELs bei einer Stromdichte von 2,3 A/cm<sup>2</sup> einen Wirkungsgrad von 70 % erreichen, wird dieser in AELs bereits bei einer Stromdichte von 0,5 A/cm<sup>2</sup> erreicht (NOW, 2011).

Vor allem in Hinblick auf die Kombination einer Wasserelektrolyse mit erneuerbaren Energiequellen und der späteren Verwendung in Bereichen, in denen Wasserstoff mit hoher Gasreinheit benötigt wird, wie z. B. bei der Rückverstromung in Brennstoffzellen oder der Zwischenspeicherung in Gastanks, sind zwei weitere Eigenschaften von Vorteil für die PEMEL. Diese hängen mit dem Aufbau beider Systeme zusammen. Grundsätzlich werden die Produktgase Sauerstoff und Wasserstoff bei beiden Typen in getrennten Kompartimenten erzeugt. In alkalischen Wasserelektrolyseuren werden Flüssigelektrolyte verwendet (z. B. Kaliumhydroxid-Lösung), in die die beiden gaserzeugenden Elektroden getaucht werden. Zur Trennung der Kompartimente wird ein gasundurchlässiges Diaphragma eingesetzt. Zur Herstellung der Leitfähigkeit ist dieses mit Elektrolyt getränkt und ermöglicht so die Leitung der OH<sup>-</sup>-Ladungsträger. Dem entgegen steht die Verwendung des Festelektrolyten in den PEM-Systemen, der in direktem Kontakt mit den Elektroden steht. Deshalb kann auf Flüssigelektrolyt zur Herstellung der Ionenleitung verzichtet werden. In PEM-Anlagen entfällt somit sowohl die Notwendigkeit eines Elektrolytkreislaufs als auch die Separation des Wasserstoffs aus dem Elektrolyten. Sie haben somit eine kleinere volumetrische Energiedichte und einen geringeren Platzbedarf. Die kompaktere Bauweise mit weniger Systemmasse wirkt sich auch positiv auf das thermische Reaktionsvermögen des

Systems und die Lastflexibilität aus (PEMEL: 5 bis 300 %, AEL: 10 bis 100 % (z. B. NOW (2011)).

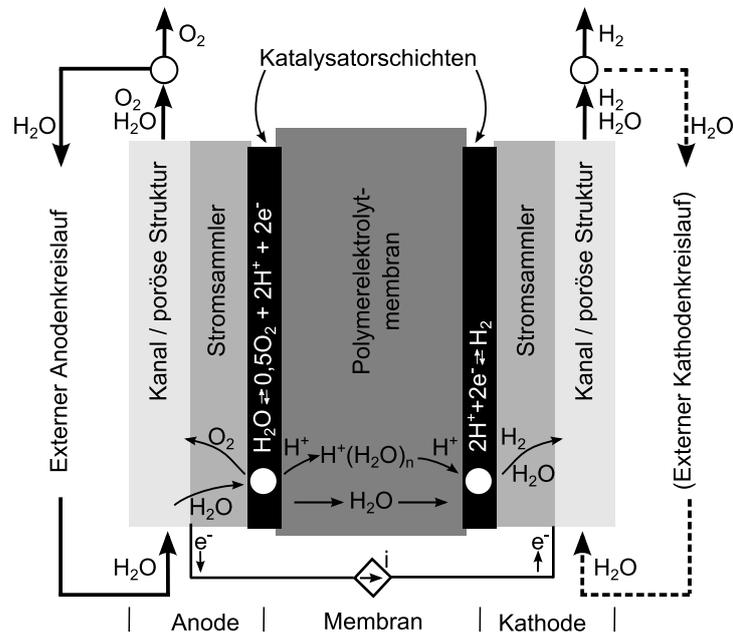
Der Festelektrolyt ermöglicht zusätzlich eine hohe Anlagenflexibilität bzgl. des Druckniveaus. Die feste Trennung der Kompartimente erlaubt Sauerstoff und Wasserstoff bei unterschiedlichen Drücken, also unter Anlegen einer Druckdifferenz über die Membran zu erzeugen (asymmetrischer Betrieb). Das Druckniveau kann dabei flexibel variiert werden. Alkalische Wasserelektrolyseure hingegen reagieren sehr empfindlich auf Druckunterschiede in den beiden Kompartimenten. Deshalb ist die flexible Betriebsweise schlechter möglich oder zumindest mit einem Mehraufwand bei der Regelung der Systeme verbunden (Roy *et al.*, 2006).

Aktuelle Demonstrationsprojekte zeigen, dass durch beide Technologien prinzipiell Wasserstoff auf Basis einer Stromversorgung aus erneuerbaren Energien erzeugt werden kann. Allerdings scheinen die PEM-Wasserelektrolyseure langfristig auf Grund der beschriebenen Vorteile besser für die Lösung der in Kapitel 1 angesprochenen Probleme geeignet. Deshalb wird in dieser Arbeit die Wasserstofferzeugung auf Basis eines PEM-Wasserelektrolyseurs betrachtet.

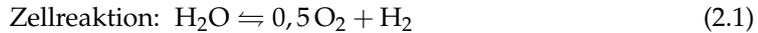
In Folgenden wird auf den Stand der Technik der PEM-Wasserelektrolyse eingegangen. Zunächst werden Aufbau und Funktionsweise eines PEM-Wasserelektrolyseurs erläutert. Anschließend werden betriebswichtige Kenngrößen eingeführt und einige Aspekte zur Betriebsführung diskutiert. Letztlich werden die Aufgabe und die Bedeutung der Druckelektrolyse sowie die Anforderungen an die notwendige Anlagenperipherie im Kontext von Power-to-Gas-Anwendungen erläutert.

## **2.1 Aufbau und Funktionsweise des PEM-Wasserelektrolyseurs**

In Abbildung 2.1 ist der typische Aufbau einer PEM-Elektrolysezelle schematisch dargestellt. In der integralen Betrachtung findet in der Gesamtzelle eine elektrochemische Umwandlung von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) zu Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) statt (Gleichung (2.1)). Die im Prinzip gasdichte Polymermembran ermöglicht eine räumlich getrennte Gasproduktion und damit die unabhängige Nutzung der beiden produzierten Gase. In der Katalysatorschicht der Anoden-Halbzelle findet die Wasserspaltung in Sauerstoff, Protonen und Elektronen statt (Gleichung (2.2)). In der Kathoden-Katalysatorschicht werden die über die Membran transportierten Protonen und die über einen äußeren elektrischen Stromkreis bereitgestellten Elektronen zu Wasserstoff reduziert (Gleichung (2.3)).



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung eines PEM-Waserelektrolyseurs



Den Abschluss einer Zelle oder eines Zellstapels bilden zwei massive bis zu 3 cm dicke Endplatten, die über Bolzen verbunden werden und auch im Druckbetrieb für die mechanische Stabilität sowie den notwendigen Anpressdruck sorgen (z. B. Smolinka *et al.* (2015)). In Zellstapeln werden zusätzlich wesentlich dünnere Bipolarplatten zur Trennung und individuellen Versorgung der Einzelzellen eingesetzt. Die Wasserversorgung sowie der Abtransport der Produktgase erfolgt über Verteilstrukturen, die typischerweise als strukturierte Kanäle in die End- und Bipolarplatten eingebracht werden. Zusätzlich dienen die Platten zum Elektronentransport sowie zur Ableitung der entstehenden Wärme aus dem System. Darüber hinaus ist das zu verwendende Material an der Anode korrosiven Betriebsbedingungen ausgesetzt, da hier flüssiges Wasser und Sauerstoff bei einem Potential über 1,4 V vorliegen (Pitschak und Mergel, 2014).

Aufgrund dieser hohen Anforderungen wird hauptsächlich Titan als Material für die End- und Bipolarplatten verwendet. Die hohe Korrosionsbeständigkeit von Titan

ist allerdings mit der Ausbildung einer Oxidschicht verbunden, die wiederum die elektrische Leitfähigkeit herabsetzt. Diese Passivierung des Titans kann mit einer zusätzlichen Vergoldung verhindert werden. Die hohen Anforderungen zusammen mit der für die Strukturierung der Platten notwendige Bearbeitung und dem Materialverlust führen dazu, dass die Kosten für die Bipolarplatten bis zu 60 % der Kosten des gesamten Elektrolyseurs ausmachen können (Smolinka *et al.*, 2015). Im Sinne der Kostenreduzierung wird deshalb vermehrt an alternativen Ansätzen geforscht. Dazu gehören die Verwendung anderer Metalle oder Kunststoffe, die besser zu bearbeiten sind oder direkt mit einem 3D-Druck in der benötigten Form erstellt werden und anschließend mit Titan beschichtet werden (z. B. Chisholm *et al.* (2014); Carmo *et al.* (2013)). Nachteile dieser Verfahren sind allerdings eine schlechtere Leitfähigkeit auf Grund der Beschichtung sowie eine schlechtere Stabilität der Materialien. Eine weitere Alternative ist der Verzicht auf die Strukturierung der Platten. In diesem Fall werden poröse Strukturen verwendet, die den Medientransport gewährleisten (z. B. (NEXPEL, 2013)). Allerdings ist dies auf Grund einer möglichen ungleichmäßigen Wasserverteilung nur bei kleinen Zellgeometrien möglich (Carmo *et al.*, 2013).

Unabhängig von der Verwendung dieser Strukturen oder segmentierter Endplatten schließen an die Verteilstruktur poröse Stromsammler an (vgl. Abbildung 2.1). Diese werden mit Dicken von bis zu 2 mm verbaut. Die Stromsammler müssen zum einen die elektrische Kontaktierung zwischen der Katalysatorschicht und den Verteilstrukturen herstellen, zum anderen aber auch für den Wassertransport zur Reaktionszone sowie den Sauerstoffabtransport sorgen. Auf Grund dieser Anforderungen ist eine Optimierung der Stromsammlerstruktur von großer Bedeutung. Die Porosität muss ausreichend klein gehalten werden, sodass hinreichende elektrische Leitfähigkeit gegeben ist. Zugleich muss durch die Poren der gegenläufige Transport von Wasser und Sauerstoff möglichst ohne Transportwiderstände erfolgen. Typische Porositäten liegen im Bereich von 20–50%, wobei die Porengröße zwischen 5 und 30  $\mu\text{m}$  betragen sollte (z. B. Grigoriev *et al.* (2009a); Ito *et al.* (2013)). Ebenfalls untersucht wird der Einsatz von Stromsammlerstrukturen, die aus mehreren Schichten unterschiedlicher Porosität bestehen (NEXPEL, 2013). Eine solche Struktur könnte sowohl den Medientransport als auch die Kontaktierung mit der Katalysatorschicht verbessern (Carmo *et al.*, 2013).

Prinzipiell haben die Stromsammler auf Grund der vorhandenen Betriebsbedingungen die gleichen materialtechnischen Anforderungen wie die Endplatten. Deshalb wird in der Regel auf der Anode Titan als Hauptmaterial verwendet, das überwiegend in Form von Streckmetallen oder Vliesen eingesetzt wird. Eine Alternative ist auch hier eine Titanbeschichtung, z. B. auf Edelstahlbasis (Carmo *et al.*, 2013). Von Mo *et al.* (2016) wird die Möglichkeit der Herstellung der Stromsammler durch Elektronen-

strahlsintern untersucht. Hierbei wird Titanpulver aufgeschmolzen und dann über einen 3D-Druck in Form gebracht. Dieses Herstellungsverfahren hat den Vorteil, dass die Eigenschaften des Materials, wie die Porosität bzw. die Morphologie, sehr gut beeinflusst werden können. Auf der Kathode können, wie bei Brennstoffzellen üblich, auch Graphitplatten verwendet werden. Alternativ werden auch Titanstrukturen verbaut, die zwar ein bessere Leitfähigkeit aufweisen, aber zum Schutz vor Korrosion, vor allem durch Wasserstoffversprödung, mit Gold oder Platin beschichtet werden sollten (Carmo *et al.*, 2013).

Die Katalysatorschicht wird typischerweise mittels Sprüh- oder Druckverfahren auf die Membran aufgebracht und bildet mit dieser eine sogenannte Membran-Elektroden-Einheit (MEE). Alternativ kann die Katalysatorschicht auch direkt auf die Stromsammler gesprüht werden. Die so entstehenden Einheiten werden als Gasdiffusionselektroden (GDE) bezeichnet und können den Transportwiderstand zwischen der Katalysatorschicht und dem Stromsammler erheblich reduzieren (z. B. Polonský *et al.* (2014)). Allerdings besteht bei diesem Setup die Gefahr einer schlechteren Kontaktierung zwischen der Katalysatorschicht und der Membran.

Da die Elektrodenreaktion an der Anode (Gleichung (2.2)) und der Kathode (Gleichung (2.3)) aber nur an einer Dreiphasengrenze aus Katalysator, protonen- sowie elektronenleitendem Material stattfinden kann, ist die bestmögliche Kontaktierung zwischen Stromsammler, Katalysatorschicht und Membran zu gewährleisten. Dazu besteht die Katalysatorschicht zu einem Anteil von bis zu 30 % aus einer Lösung des verwendeten protonenleitfähigen Membranpolymers, einem elektronenleitenden Trägermaterial und dem Katalysator (Xu und Scott, 2010). Als Trägermaterial ist auf der Anode Titandioxid üblich, auf der Kathode wird meist Graphit verwendet. Als Katalysatoren kommen auf Grund ihrer Eigenschaften generell alle sechs Elemente der sog. Platingruppe in Frage, da diese die höchste katalytische Reaktivität aufweisen. Auf Grund der korrosiven Eigenschaften auf der Anode ist ihr Einsatz dort allerdings nur eingeschränkt möglich. So ist z. B. Ruthenium, das die höchste katalytische Aktivität bzgl. der Sauerstoffentstehung aufweist, unter anodischen Elektrolysebedingungen nicht langzeitstabil und deshalb als Katalysator auf der Anode nicht gut geeignet (Millet und Grigoriev, 2013). Gegenwärtig kommt dort vor allem Iridiumdioxid zum Einsatz. Auf Grund der hohen Kosten und der limitierten Verfügbarkeit, wird allerdings versucht, den Iridiumanteil durch Hinzugabe von Metalloxiden anderer Übergangsmetalle, die nicht Teil der Platin-Gruppe sind, wie Zinn, Tantal oder Niob, zu senken (z. B. Polonský *et al.* (2012); Di Blasi *et al.* (2009)). Auf der Kathode findet auf Grund der hohen katalytischen Reaktivität für die Wasserstoffentstehungsreaktion nahezu uneingeschränkt Platin als Katalysator Verwendung (Carmo *et al.*, 2013).

Während die produzierten Gase, Sauerstoff auf der Anode und Wasserstoff auf der Kathode sowie die Elektroden über bzw. durch die porösen Stromsammler von der Reaktionszone weg transportiert werden, werden die an der Anode frei werdenden Protonen durch die angrenzende Membran zur Kathode transportiert. Neben der Gasdichtigkeit ist deshalb die stark feuchtigkeitsabhängige Protonenleitfähigkeit der Membran ein wichtiges Merkmal. Am Häufigsten werden hier, wie auch in Brennstoffzellen, sulfonierte und perfluorierte Polymere verwendet. Das Grundgerüst dieses Ionomers bildet dabei zumeist Polytetrafluorethylen (PTFE), das sich durch hohe Stabilität, Spannungsfestigkeit und Gasdichtheit auszeichnet. Durch das Einbinden von Sulfonsäuregruppen wird die Protonenleitfähigkeit hergestellt. Allerdings hat das entsprechende Ionomer eine vergleichsweise niedrige Glasübergangstemperatur von rund 100°C, sodass eine Betriebstemperatur von 60–80°C meist nicht überschritten wird. Die Dicke der Membran wird stark vom Druckniveau der Elektrolyse beeinflusst. Dieses kann in Abhängigkeit der Anwendung variieren. Neben einem anoden- und kathodenseitig angehobenem Betriebsdruck (symmetrischer Betrieb) ist dabei auch eine einseitige Druckerhöhung (der zuvor erwähnte asymmetrische Betrieb) realisierbar. Durch die hervorragende mechanische Stabilität des Ionomers sind bei Dicken zwischen 20  $\mu\text{m}$  und 300  $\mu\text{m}$  Druckdifferenzen von bis zu 350 bar möglich (Ayers *et al.*, 2010). Unter den sich noch im Entwicklungsstadium befindlichen vielversprechenden Alternativen finden sich sulfonierte thermoplastische Kunststoffe (z. B. Siracusano *et al.* (2013)) oder aromatische Polymere, die eine höhere Temperaturbeständigkeit aufweisen sowie teilweise bessere Leitfähigkeiten versprechen. Eine ausführliche Übersicht über die einsetzbaren Materialien ist in Rao *et al.* (2015) zu finden.

### **Gaspermeation**

Trotz der vergleichsweise hohen Gasdichtigkeit des Ionomers findet im Betrieb eine Permeation von Sauerstoff, von der Anode zur Kathode, und von Wasserstoff, von der Kathode zur Anode, statt. Dies ist zum einen damit zu begründen, dass eine vollständige Gasundurchlässigkeit des Ionomers nicht zu erreichen ist. Zum anderen nimmt die Membran durch den direkten Kontakt mit Wasser bis zu 38 Gew.-% Wasser auf (Weber und Newman, 2004). Da die Gasdurchlässigkeit von Wasser rund eine Größenordnung über der der trockenen Membran liegt, erhöht sich die Durchlässigkeit im gesättigten Zustand um das fünf- bis achtfache (Ito *et al.*, 2011). In beiden Fällen ist die Durchlässigkeit bzgl. Sauerstoff um ein Vielfaches geringer als die bzgl. Wasserstoff.

Die durch die Permeation auftretenden Fremdgase verursachen unerwünschte Nebenreaktionen, die den Wirkungsgrad der Wasserelektrolyse senken und gegebenenfalls die Membran schädigen können. Aus den Beobachtungen an PEM-Brennstoffzellen ist bekannt, dass Wasserstoff und Sauerstoff bei Kontakt mit sehr aktiven Katalysatoren zu Wasser rekombinieren oder aber eine Wasserstoffperoxidbildung stattfindet (Mittelsteadt *et al.*, 2015). Der Kontakt zwischen Wasserstoffperoxid und Ionomer kann zu Radikalbildung und schließlich zur Auflösung des Ionomers führen. Die Reaktionsmechanismen werden dabei durch die Potentiallage an der Elektrode und den Wassergehalt der Membran beeinflusst (Ruvinskiy *et al.*, 2011). Niedrige Potentiallagen unter 0,4 V sowie ein geringer Wassergehalt begünstigen eine Wasserstoffperoxidbildung. Deshalb findet diese in PEM-Wasserelektrolyseuren nach aktuellem Kenntnisstand nur in geringem Ausmaß statt (Chandesris *et al.*, 2015). Zwar liegen auf der Kathode ein geringes Potential sowie mit Platin ein aktiver Katalysator vor, allerdings ist der Wassergehalt des Ionomers höher als im Brennstoffzellenbetrieb (Mittelsteadt *et al.*, 2015). Das an der Anode des Elektrolyseurs überwiegend verwendete Iridiumdioxid hat eine deutlich geringere Aktivität, so dass hier bislang kaum nennenswerte Rückreaktionen beobachtet wurden (Schalenbach *et al.*, 2013). Da bis auf Wasserstoff und Sauerstoff in PEM-Elektrolyseuren in der Regel keine weiteren Fremdgase vorliegen, sind weitere Nebenreaktionen nicht zu erwarten.

Ein weiterer Nachteil der Permeation ist die Abweichung der tatsächlich für die weitere Verwendung zur Verfügung stehenden von der stöchiometrisch produzierten Gasmenge. Neben dem direkten Gasverlust durch den Transport in das jeweils andere Kompartiment, kann durch die damit vorhandenen Fremdgase über die zuvor beschriebenen Nebenreaktionen ein weiterer Verlust des eigentlichen Produktgases verursacht werden.

Außerdem besteht durch die erhöhten Fremdgaskonzentrationen die Gefahr, dass die Explosionsgrenzen der vorliegenden Sauerstoff-Wasserstoff-Gemische verletzt werden. Unter atmosphärischen Bedingungen beträgt die untere Explosionsgrenze 3,9 mol% Wasserstoff in Sauerstoff, während die obere Grenze bei 95,8 mol% liegt (Janssen *et al.*, 2004). Von Janssen *et al.* (2004) wurde außerdem eine deutliche Druckabhängigkeit beider Grenzen nachgewiesen. Dies ist vor allem für die Elektrolyse unter erhöhtem Druck von Bedeutung. Demnach steigt die untere Explosionsgrenze von Wasserstoff in Sauerstoff bei einem Betriebsdruck von 10 bar auf etwa 5,0 mol% und bei Drücken über 200 bar auf bis zu 6,0 mol%. Dieser Sicherheitsaspekt betrifft auf Grund der deutlich höheren Permeation von Wasserstoff sowie der stöchiometriebedingt nur halb so großen Sauerstoffproduktionsrate in erster Linie die Anode und damit die Wasserstoffkonzentration in Sauerstoff.

Experimentelle Untersuchungen der letzten Jahre zeigen, dass die Einhaltung dieser Explosionsgrenzen vor allem im Bereich kleiner Stromdichten, und damit entsprechend geringen produzierten Gasmengen, kritisch ist. So wurden z. B. von Grigoriev *et al.* (2009b) bei Stromdichten zwischen 0,5 und 1 A/cm<sup>2</sup> und Elektrolysedrücken zwischen 30 und 70 bar Wasserstoffanteile im Anodensauerstoff von 3–4 % gemessen. Bei einer Reduzierung der Stromdichte auf 0,1 A/cm<sup>2</sup> erhöhte sich dieser Anteil auf 10 %.

Auf Grund der Bedeutung der Gaspermeation für einen sicheren und effektiven Betrieb werden Anstrengungen unternommen, diese zu reduzieren oder zumindest die sicherheitstechnisch kritischen Folgen abzuschwächen. Allerdings sind diese Bemühungen Gegenstand aktueller Forschung und kommen in kommerziellen Elektrolyseuren noch nicht zum Einsatz. Deshalb werden die Möglichkeiten zwar im Folgenden kurz diskutiert, haben aber auf die späteren Analysen oder die Modellformulierung keinen Einfluss.

Eine Reduzierung der Permeation ist durch die Verwendung von dickeren Membranen möglich, durch die der Transportwiderstand erhöht wird. Allerdings ist dies auch mit negativen Auswirkungen bzgl. des Wirkungsgrads des Elektrolyseurs verbunden, die im folgenden Abschnitt noch näher betrachtet werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von verstärkten Membranen. Die mechanische Verstärkung kann durch das Einbringen einer zusätzlichen PTFE-Schicht (PTFE = Polytetrafluorethylen) in die konventionelle PFSA-Membran erreicht werden. Verstärkte Membranen sind bei gleicher Dicke auf Grund der Eigenschaften der PTFE-Schicht weniger gasdurchlässig als konventionelle Membranen (Ayers *et al.*, 2010; Rao *et al.*, 2015).

Auch das Einbringen einer Platinelektrode in die Membran wird untersucht (z. B. Schalenbach und Stolten (2015)). Durch das Herstellen einer elektrischen Verbindung mit der Kathode wird Wasserstoff an der zusätzlichen Elektrode unter zusätzlichem elektrischem Arbeitsbedarf noch in der Membran oxidiert und die Protonen und Elektronen zurück zur Kathode transportiert. So wird die Permeation von Wasserstoff zur Anode unterbunden.

Eine weitere Möglichkeit, die nicht bei der Vermeidung der Permeation ansetzt, sondern versucht die Folgen der Permeation abzumildern, ist die Verwendung von zusätzlichen Katalysatoren, die die Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser unterstützen. Diese können anodenseitig entweder hinter der Zelle in separaten Behältern oder aber bereits direkt in der Zelle installiert werden. Beispielsweise konnte von Grigoriev *et al.* (2009b) gezeigt werden, dass durch das Aufbringen eines Platinkatalysators auf den anodenseitigen Stromableiter der Wasserstoffanteil der Anode erheblich herabgesenkt werden kann.

Die grundlegenden materialspezifischen Vorgänge und Abhängigkeiten der für den Einsatz in PEM-Elektrolyseuren in Frage kommenden Polymermaterialien sind bereits gut untersucht (z. B. Schalenbach *et al.* (2015b); Mukaddam *et al.* (2016); Ito *et al.* (2011); Nagahisa *et al.* (2011)), da diese größtenteils ebenfalls für PEM-Brennstoffzellen und auch in der Lebensmittelbranche verwendet werden können. Die zugehörigen Permeationsmessungen, über die im folgenden Kapitel eine Übersicht gegeben wird, wurden allerdings überwiegend in speziellen Messaufbauten und unter besonderen experimentellen Bedingungen durchgeführt. Jedoch bilden die Bedingungen während dieser Messungen für gewöhnlich nicht den Elektrolysebetrieb ab. Während die Betriebstemperaturen zwischen 60–80°C vergleichbar sind, unterscheidet sich vor allem das Wassermanagement und das Druckniveau. In PEM-Brennstoffzellen wird versucht Flüssigwasserkontakt der Membranen zu vermeiden. Im Elektrolysebetrieb wird die Anode, und gegebenenfalls auch die Kathode, mit Flüssigwasser durchspült. Vor allem bezüglich des Druckniveaus sind die Unterschiede beträchtlich. In PEM-Brennstoffzellen werden in der Regel nur leichte Überdrücke gefahren. Das Druckniveau von PEM-Elektrolyseuren kann, wie zuvor beschrieben, in Abhängigkeit der Anwendung um einige Größenordnungen variieren.

Auf Grund der geschilderten Nachteile der Gaspermeation sind aber neben der Untersuchung der materialspezifischen Eigenschaften eben diese Informationen über den Einfluss der elektrolysespezifischen Betriebsbedingungen von großer Bedeutung. Allerdings sind bisher nur wenige Studien zu finden, die die Gaspermeation in Anhängigkeit des Betriebsdrucks unter Elektrolysebedingungen untersucht haben.

Von Barbir (2005) wurden an einem kommerziellen Elektrolyse-Setup Wasserstoff-Permeationsmessungen für Differenzdrücke von bis zu 200 bar durchgeführt. In diesem Fall wurde zwar die Anode mit Flüssigwasser beaufschlagt, allerdings erfolgte die Messung im stromlosen Zustand. Die Messungen zeigten für drei unterschiedliche Temperaturen eine lineare Abhängigkeit vom Betriebsdruck, wobei höhere Temperaturen eine absolut höhere Permeationsrate zur Folge hatten.

In einer eigenen Arbeit wurde ebenfalls die Wasserstoffpermeation an einer kommerziellen Einzelzelle gemessen (Bensmann *et al.*, 2014). Die verwendete Methode, die in Kapitel 3 im Detail erläutert wird, wurde speziell für die Quantifizierung der Gaspermeation im Elektrolysebetrieb entworfen. Auch für diese Permeationsmessungen, die für Kathodendrücke zwischen 5 und 19 bar und bei sehr kleinen Stromdichten durchgeführt wurde, wurde eine nahezu lineare Abhängigkeit vom Differenzdruck festgestellt.

Weitere experimentelle Analysen mit Bezug zur Wasserelektrolyse wurde bereits 1985 von Sakai *et al.* (1985) veröffentlicht. Die Autoren untersuchten sowohl die Durchlässigkeit einzeln eingespannter Nafion<sup>®</sup>-Membranen bezüglich Sauerstoff und

Wasserstoff, als auch die Druckabhängigkeit der Sauerstoff- und Wasserstoffpermeation durch vollständige Membran-Elektroden-Einheiten im Elektrolysebetrieb. In beiden Fällen wurde für Differenzdrücke bis zu 30 bar eine lineare Abhängigkeit der Wasserstoff- und Sauerstoffpermeation vom Differenzdruck gemessen, wobei auch hier eine deutlich geringere Sauerstoffpermeation ermittelt wurde.

Qualitativ gleiche Zusammenhänge wurden von Schalenbach *et al.* (2015a), ebenfalls für Messungen im stromlosen Zustand, für Druckdifferenzen mit bis zu 5 bar erzielt. Vergleichsexperimente, in denen neben dem Kathoden- auch der Anodendruck erhöht wurde, ergaben äquivalente Permeationsraten. Diese Ergebnisse lassen laut Schalenbach *et al.* (2015a) die Schlussfolgerung zu, dass der Permeabilitätskoeffizient der Membran druckunabhängig ist und damit von einem rein diffusiven Gastransport durch die Membran mit dem Wasserstoffpartialdruck als Triebkraft ausgegangen werden kann.

Von Trinke *et al.* (2016) wurden Messungen mit Differenzdrücken bis zu 33 bar durchgeführt. Der Permeatstrom zeigt in dieser Analyse einen leicht quadratischen Verlauf. Die erhaltenen Daten konnten gut unter Berücksichtigung eines diffusiven und eines hydraulischen Anteils für den Permeatstrom beschrieben werden.

Die wenigen veröffentlichten Studien zeigen bzgl. der Druckabhängigkeit der Permeationsrate kein eindeutiges Bild. Die Interpretation der besprochenen Ergebnisse wird weiterhin dadurch erschwert, dass sowohl die experimentellen Messmethoden als auch die verwendeten Materialien nicht einheitlich sind. So wurde in der Studie von Trinke *et al.* (2016) eine MEE vom Typ fumea EF-40 verwendet, während in Barbir (2005) MEEs auf Basis von Nafion<sup>®</sup>-Membranen zum Einsatz kamen. Die abweichenden Eigenschaften der eingesetzten Membranen, wie z. B. das geringere Äquivalenzgewicht der fumea-MEE, können in einem unterschiedlichen Durchlässigkeitsverhalten der Membranen resultieren Fales *et al.* (1986).

## **Wassermanagement**

Neben seiner Funktion als Edukt übernimmt das Wasser während der Elektrolyse im Normalbetrieb die Funktion eines Kühlmittels. Deshalb wird der Zelle üblicherweise deutlich mehr als die stöchiometrisch notwendige Wassermenge zugeführt. Die Bereitstellung des Wassers kann über verschiedene Strategien erfolgen. Üblich ist die Wasserversorgung über die Anode während an der Kathode keine Medienzufuhr stattfindet (Abbildung 2.1). Das Wasser wird der Anode meist über einen externen Pumpkreislauf zugeführt. Selten wird die Zufuhr unter Ausnutzung der Schwerkraft über oberhalb der Zelle angeordnete Behälter (z. B. Kobayashi *et al.* (2014)) realisiert.

Generell ist aber auch eine rein kathodenseitige Zirkulation denkbar (Mittelsteadt *et al.*, 2015). Anwendung findet dieser Aufbau vor allem in Systemen, bei denen die Produktion von möglichst trockenem Sauerstoff unter erhöhtem Druck im Fokus steht, wie es zum Beispiel in U-Booten oder Weltraumanwendungen der Fall ist. Die Kathode wird für diese Anwendungen bei geringeren Drücken betrieben. Somit ist die Wasserversorgung über die Kathode technisch einfacher zu realisieren. Nachteilig wirkt sich allerdings die indirekte Wasserversorgung der Anode aus. Das Reaktionsprodukt muss zunächst über die Membran zur Anode diffundieren. Der Transport durch Elektroosmose wirkt zusätzlich entgegen dieser für den Ablauf der Reaktion notwendigen Transportrichtung. Deshalb werden bei diesen Systemen nur geringe Stromdichten erreicht.

Weiter verbreitet ist hingegen die symmetrische Versorgung mit Wasser über die Anode und die Kathode. Diese Anordnung bietet den Vorteil, dass die Temperierung der Zelle deutlich vereinfacht wird. Bei der einseitigen Zirkulation wird die wasserbe-spülte Seite kontinuierlich mit dem vortemperierten Wasser versorgt, während auf der Seite ohne vorhandene Zirkulation meist nur die Gasphase vorliegt. Dies führt zu einer ungleichen Temperaturverteilung entlang des Kanals. Durch die beidseitige Zirkulation lässt sich die Temperatur deutlich besser regeln (Smolinka *et al.*, 2015). Zudem bietet dieser Betrieb die Möglichkeit mehr Wasser zur Kühlung bereitzustellen. Dies kann vor allem bei hohen Strömen erforderlich werden, da zum Teil erhebliche Wärmemengen aus der Zelle abzuführen sind.

Einen weiteren Aspekt stellt das verwendete Druckniveau dar. Die symmetrische Betriebsweise des Elektrolyseurs, bei der Anode und Kathode auf gleichem Druck betrieben werden, erlaubt die Verwendung einer besonders dünnen Membran. Dies setzt voraus, dass keine Druckgradienten über die Membran entstehen, die diese nachhaltig beschädigen könnten. Durch eine beidseitige Zirkulation ist eine bessere Druckkontrolle möglich. Zudem wird der Druckverlust über die Verteilstrukturen reduziert, da weniger Wasser pro Halbzelle bereitgestellt werden muss.

## 2.2 Betriebswichtige Kenngrößen und Betriebsführung

Eine der wichtigsten Kenngrößen des Elektrolyseurs ist die Zellspannung. Im Fall offener Klemmen liegt zwischen diesen die sogenannte Ruheklemmenspannung  $U_{\text{Ely}}^{\text{rev}}$  an, die der theoretischen Zersetzungsspannung von Wasser bei den vorherrschenden Druck- und Temperaturbedingungen entspricht.

$$U_{\text{Ely}}^{\text{rev}} = \frac{\Delta_r g(T, p)}{2F} \quad (2.4)$$

Hierin sind  $\Delta_r g$  die molare Reaktionsenthalpie von Wasser und  $F$  die Faradaykonstante. Der Temperatur- und Druckeinfluss auf die Ruheklemmenspannung wird in Kapitel 4 in Zusammenhang mit der thermodynamischen Betrachtung näher erläutert. Für die Spaltung von Wasser ist in der Praxis das Anheben der Spannung über die tatsächliche Zersetzungsspannung notwendig. Die Beziehung zwischen der anliegenden Spannung  $U_{\text{Ely}}$  und dem fließenden Strom kann über folgende Gleichung hergestellt werden.

$$U_{\text{Ely}} = U_{\text{Ely}}^{\text{rev}}(T, p) + \Delta U_{\text{Ely}}(i, p, T, \psi) \quad (2.5)$$

Worin  $\Delta U_{\text{Ely}}$  die sog. Überspannungen repräsentiert, die sich auf Grund der ablaufenden Prozesse einstellen. Aus den Überspannung und dem anliegenden Strom lässt sich die Strom-Spannungs-Kennlinie berechnen, die für jeden Elektrolyseur einen charakteristischen Fingerabdruck darstellt. Dabei wird in der Regel die Zellspannung über der Stromdichte  $i$  aufgetragen, die über den Quotienten des anliegenden Stroms  $I$  und der Zellfläche des Elektrolyseurs  $A_{\text{Ely}}$  gebildet wird. Die Ruheklemmenspannung ist dabei der Aufhängepunkt der Kurve für stromlose Bedingungen. Höhere Stromdichten gehen mit einer über weite Strecken degressiv steigenden Zellspannung einher. Die genaue Form der Kurve hängt aber von den Betriebsbedingungen, wie dem Druck  $p$  und der Temperatur  $T$ , sowie weiteren Design-Parametern  $\psi$  ab.

Grundsätzlich sind die Überspannungen auf drei verschiedene Ursachen zurück zu führen. Dies ist zunächst die Aktivierungsüberspannung  $\eta_{\text{akt}}$ , die sowohl an der Anode als auch an der Kathode auf Grund der Überwindung der zur Reaktion notwendigen Barrieren auftritt. Bei sehr kleinen Stromdichten ist die gesamte Überspannung nahezu vollständig durch diese Aktivierungsüberspannung geprägt. Dies ist vor allem mit der langsamen anodenseitigen Sauerstoffabscheidung zu begründen, die eine hohe Aktivierungsenergie benötigt und um mehrere Größenordnungen langsamer abläuft als die kathodenseitige Wasserstoffentstehung (z. B. Carmo *et al.* (2013)). Beide Aktivierungsüberspannungen werden sowohl durch die Katalysatorbeladung und -aktivität als auch durch die zur Verfügung stehende Reaktionsoberfläche oder weitere morphologische Eigenschaften der Katalysatorstruktur beeinflusst.

Mit steigendem Strom- und Protonenfluss nehmen zudem die ohmschen Überspannungen  $\eta_{\text{ohm}}$  zu. Diese entstehen zum einen durch vorhandene elektrische Leitungswiderstände in den stromdurchflossenen Komponenten Katalysatorschicht, Gasdiffusionsschicht und den Abschlussplatten. Elektrische Widerstände bilden z. B. die angesprochene schlechte Kontaktierung zwischen den Stromsammlern und den Endplatten oder Passivierung der Oberflächen durch die Bildung von Oxidschichten. Zum anderen führt eine unzureichende Befeuchtung der Membran zu Verschlechte-

nung der Protonenleitung, die eine entsprechende Überspannung zur Folge hat. Auch die zunehmende Dicke der Membran wirkt sich negativ auf diese Überspannung aus. Damit sind die angesprochenen Bestrebungen zur Reduzierung der Permeation durch einen entsprechenden Anstieg der ohmschen Überspannung begrenzt.

Als dritter Effekt werden durch die Diffusions- oder Konzentrations-Überspannung  $\eta_{\text{diff}}$  die Transportwiderstände berücksichtigt, die durch unzureichenden An- oder Abtransport der an der Reaktion beteiligten Spezies hervorgerufen werden. Diese Widerstände können sowohl in den Poren der Stromsammler als auch in der Katalysatorschicht auftreten. Sie sind aber bei einem angemessenen Zelldesign erst bei hohen Produktions- bzw. Verbrauchsdaten zu erwarten und spielen bei kleinen und moderaten Stromdichten nur eine untergeordnete Rolle. Einflussparameter sind hier die Porosität und Porengröße der beiden genannten Schichten. Allerdings kann sich hier eine Verbesserung der Transporteigenschaften negativ auf die elektrische Leitfähigkeit auswirken und damit zu einer Erhöhung der ohmschen Überspannung führen.

Wie zuvor bereits angesprochen, ist die Form der Strom-Spannungskennlinie und damit auch der Anteil der einzelnen Verluste stark vom Aufbau, den verwendeten Materialien und den Betriebsparametern abhängig. Deshalb ist eine pauschale Aussage zum Anteil der einzelnen Verluste nicht möglich und an dieser Stelle werden beispielhaft die Werte aus der Arbeit von Suermann *et al.* (2016) angeführt. Hierin wurden die Einzelbeiträge für eine ausgewählte Konfiguration nach dem Stand der Technik bestimmt. Demnach liegt für Stromdichten zwischen 1 und 3 A/cm<sup>2</sup> und einer Elektrolysetemperatur von 60°C der Anteil der Diffusions- oder Konzentrations-Überspannung bei 10–15 %. Der Anteil der ohmschen Überspannung steigt dabei von knapp 30 % bei einer Stromdichte von 1 A/cm<sup>2</sup> auf fast 50 % bei 3 A/cm<sup>2</sup>. Mit fallender Temperatur nimmt dieser Anteil weiter zu. Für tiefergehende Analysen und grundsätzlichere physikalische Beschreibungen der angesprochenen Effekte wird an dieser Stelle auf die Grundlagenliteratur verwiesen (z. B. Bessarabov *et al.* (2016)).

Eine Erhöhung der Überspannung führt zu einer vermehrten Entropieproduktion, die mit einer stärkeren Wärmeerzeugung im System verbunden ist. Zur Temperierung des Elektrolyseurs wird daher in der Regel mehr als die aus stöchiometrischen Überlegungen notwendige Menge Flüssigwasser zugeführt. Die entsprechende Überstöchiometrie wird durch die Kennzahl  $\lambda$  beschrieben zu deren Berechnung gewöhnlich die tatsächlich zugeführte Menge Flüssigwasser  $G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,in}}$  auf die aus dem 1. Faradayschen Gesetz und nach stöchiometrischen Überlegungen zu Gleichung (2.2) verbrauchte Menge  $G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,ver}} = I/2/F$  bezogen wird.

Eine weitere wichtige Kenngrößen zur Bewertung der energetischen Eigenschaften der Wasserelektrolyse ist der spezifische technische Arbeitsbedarf  $w_t$ . Da dem Elek-

trolyseur die Arbeit nur elektrisch zugeführt wird, werden die Begriffe elektrischer Arbeitsbedarf und Arbeitsbedarf im Folgenden synonym verwendet. Diese spezifische Größe wird berechnet, indem die zugeführte elektrische Leistung  $P_{el} = U_{Ely} \cdot I$  auf die am Kathodenausgang des Elektrolyseurs zur Verfügung stehende Wasserstoffmenge  $G_{H_2}^{C,out}$  bezogen wird<sup>2</sup>.

$$w_t = \frac{P_{el}}{G_{H_2}^{C,out}} \quad (2.6)$$

Damit wird neben dem Einfluss der Zellspannung auch eine geringere Wasserstoffausbeute durch Permeation berücksichtigt. Diese kann über den sogenannten Faradayschen- oder auch Strom-Wirkungsgrad (Gleichung (2.7)) erfasst werden (z. B. Smolinka *et al.* (2015)).

$$\epsilon_{H_2} = \frac{G_{H_2}^{C,out}}{I/2F} \quad (2.7)$$

Hierin wird die tatsächlich zur Verfügung stehende Wasserstoffmenge  $G_{H_2}^{C,out}$  auf die aus dem 1. Faradayschen Gesetz und stöchiometrischen Erwägungen zu Gleichung (2.3) zu bestimmenden Menge produzierten Gases  $G_{H_2}^{C,prod} = I/2F$  bezogen. Für den Fall, dass keine Permeation auftritt, entspricht die Gasmenge am Zellausgang der produzierten Menge und es folgt  $\epsilon_{H_2} = 1$ . Mit steigender Permeationsrate sinkt jedoch die Ausbeute unter 1 und erhöht damit den spezifischen Energiebedarf.

Auf Basis der zuvor angestellten Überlegungen kann  $G_{H_2}^{C,out}$  aus Gleichung (2.8) bestimmt werden.

$$G_{H_2}^{C,out} = \frac{I}{2F} - G_{H_2}^{per} - \zeta_{rek}^C \nu_{H_2}^N G_{O_2}^{per} \quad (2.8)$$

Hierin sind  $G_{H_2}^{per}$  und  $G_{O_2}^{per}$  die Permeationsflüsse von Wasserstoff und Sauerstoff,  $\nu_{H_2}^N$  berücksichtigt die Stöchiometrie der Nebenreaktionen und  $\zeta_{rek}^C$  steht für dessen Intensität. Im Fall der Rückreaktion zu Wasser ist  $\nu_{H_2}^N = 2$ , während für die Wasserstoffperoxidbildung  $\nu_{H_2}^N = 1$  gilt. Geht  $\zeta_{rek}^C$  gegen 1, ist dies gleichbedeutend mit einer vollständigen Rekombination der vorhandenen Gase.  $\zeta_{rek}^C$  gegen 0 hingegen bedeutet, dass keine Rekombination stattfindet.

---

<sup>2</sup>Die elektrische Arbeit kann auch auf die produzierte Sauerstoffmenge bezogen werden. Das Vorgehen ist analog und wird nicht weiter erläutert.

Damit folgt die Berechnung des spezifischen Arbeitsbedarfs mittels Gleichung (2.9).

$$w_t = \frac{P_{el}}{G_{H_2}^{C,out}} = \frac{(U_{Ely}^{rev,0} + \Delta U_{Ely}) \cdot 2 \cdot F}{\epsilon_{H_2}} \quad (2.9)$$

Der spezifische Arbeitsbedarf wird durch die Wahl des Betriebspunktes, dem Stromdichte-Zellspannungs-Paar, beeinflusst. Dieser Betriebspunkt ist im Elektrolysebetrieb grundsätzlich frei wählbar. Für einen energetisch günstigen Betrieb ist der Bereich kleiner Stromdichten vorteilhaft, da sich für kleine Stromdichten eine vergleichsweise kleine Überspannung einstellt, die nach Gleichung (2.9) zu einem niedrigen spezifischen Arbeitsbedarf führt. Dieser geringere Arbeitsbedarf spiegelt sich auch entsprechend in niedrigeren Betriebskosten pro produzierter Einheit Wasserstoff wider.

Allerdings ist an die gewählte Stromdichte auch die Wasserstoffproduktionsrate gekoppelt. Eine niedrige Stromdichte hat demnach eine geringere produzierte absolute Wasserstoffmenge zur Folge. Ein gutes Maß zur Einschätzung dieser Beziehung ist der spezifische Flächenbedarf des Elektrolyseurs, der direkt aus Gleichung (2.10) abzulesen ist.

$$\frac{G_{H_2}^{C,out}}{A_{Ely}} = \frac{i}{2F} \epsilon_{H_2} \quad (2.10)$$

Hieraus ist erkennbar, dass, wie zuvor erläutert, eine Halbierung der Stromdichte zwar zu einer Verringerung der Zellspannung führt, aber unter Annahme eines konstanten Faradayschen Wirkungsgrads eben auch zu einer Halbierung der Wasserstoffausbeute bei gleichen Investitionskosten führt. Unter Annahme einer bestimmten zu liefernden Wasserstoffmenge  $G_{H_2}^{C,out}$  würde eine Halbierung der Stromdichte eine Verdopplung der notwendigen Zellfläche und damit entsprechend höhere Investitionskosten bedeuten.

Der auf Grund der niedrigeren Stromdichte erzielte geringere Arbeitsbedarf bzw. die geringeren Betriebskosten sind also gegen zusätzliche Investitionskosten für eine größere Zellfläche abzuwägen. Auf Grund des degressiven Verlaufs der Stromspannungs-Kennlinie wird aktuell eine Stromdichte von  $1 \text{ A/cm}^2$  als ein guter Kompromiss zwischen diesen beiden Aspekten angesehen (Carmo *et al.*, 2013). Weitere Betrachtungen u.a. zur Druckabhängigkeit der Zellspannung folgen in Kapitel 5.

## 2.3 Druckelektrolyse im Kontext von Power-to-Gas-Anwendungen

Im Kontext von Power-to-Gas-Anwendungen ergeben sich zusätzliche Anforderungen an die Wasserelektrolyseure, die in ihren bisherigen Einsatzbereichen so nicht gefordert waren. Deren Erfüllung ist allerdings für eine erfolgreiche Integration von Wasserstoff in die betreffenden Anwendungsgebiete notwendig. Bezüglich der Betriebsweise sind hier vor allem die dynamische Fahrweise mit schnellen Lastwechseln und hohen Leistungsgradienten zu nennen, die aus der fluktuierenden Einspeisung aus Windkraft- oder Photovoltaikanlagen resultieren. Flexibilität bezüglich des Druckniveaus und eine hohe Gasreinheit des Wasserstoffs sind weitere wichtige Aspekte, die sich allerdings je nach Anwendungsgebiet in dem der Wasserstoff eingesetzt werden soll, stark unterscheiden können.

In den Tabellen 2.1 und 2.2 sind typische Einsatzgebiete für Wasserstoff und deren Anforderungen an diese beiden Parameter aufgelistet. Wird der produzierte Wasserstoff z. B. zum Zweck einer nachgeschalteten Methanisierung erzeugt, kann eine bestimmte Restfeuchte des Gases für den weiteren Prozess von Vorteil sein und damit eine Trocknung überflüssig machen. Für den Fall der Rückverstromung in Brennstoffzellen oder der Langzeitspeicherung in Gastanks werden allerdings besondere Anforderungen an die Gasreinheit gestellt. So ist z. B. eine maximale Restfeuchte von rund 50 mg/kg Voraussetzung für einen Einsatz in Brennstoffzellenfahrzeugen (ISO, 2012).

Auch für die Wasserstoffverwertung in der chemischen Industrie sind erhöhte Druckniveaus und eine hohe Reinheit erforderlich. Dies trifft vor allem dort zu, wo der Wasserstoff als Edukt in weiteren katalytischen Reaktionen genutzt wird, wie z. B. bei der Ammoniak-Produktion über das Haber-Bosch-Verfahren. Sowohl Sauerstoff als auch Wasserdampf sind hier als Katalysatorgifte anzusehen und wirken sich negativ auf die Reaktivität des Katalysators aus (Djinović und Schüth, 2015).

Unabhängig von der späteren Anwendung ist teilweise eine Zwischenspeicherung des Wasserstoffs als Puffer zwischen Produktion und Verbrauch notwendig. Für die Speicherung des Wasserstoffs in Tanks oder insbesondere in Hydridspeichern ist sowohl eine hohe Reinheit in Bezug auf Sauerstoff aber auch eine intensive Trocknung des Gases erforderlich (Tabelle 2.3). Auch für die Verteilung in Rohrnetzen oder LKW sind strikte Vorgaben einzuhalten.

Schon anhand dieser Beispiele wird deutlich, dass die Anforderungen an die Wasserstoffproduktion vielseitig sind. Insbesondere die Einhaltung der Druck- und Reinheitsanforderungen sowie die effiziente Erzeugung von Wasserstoff unter diesen

**Tabelle 2.1: Typisches Druckniveau und Reinheitsanforderungen potentieller Wasserstoff-Anwendungen.**

Anwendung	Druck, in MPa von bis	Reinheit bzgl.	Obergrenze	Kommentare
<b>Rückverstromung in Brennstoffzellen</b> (z. B. ISO (2012); Murugan und Brown (2015))				
Automobile Anwendungen	35,0	H <sub>2</sub> O O <sub>2</sub> C <sub>y</sub> H <sub>x</sub> CO <sub>2</sub> CO	5,0 μmol/mol 5,0 μmol/mol 2,0 μmol/mol 2,0 μmol/mol 0,2 μmol/mol	Das Druckniveau hängt von der jeweiligen Technologie ab. Beide Systeme sind aktuell im Einsatz.
Stationäre Anwendungen	0,5	H <sub>2</sub> O O <sub>2</sub>	n.k. bei Umg. <sup>(a)</sup> 50 μmol/mol	Abhängigkeit von Länge der Speicherung (direkte Nutzung oder kurzzeitige Speicherung), für Druckniveau siehe Tabelle 2
<b>Methanisierung<sup>(b)</sup></b> (z. B. DVGW (2013b), Djinović und Schüth (2015))	0,1	H <sub>2</sub> O	0,001–1 mol %	Wasserdampf hat negativen Einfluss auf das Gleichgewicht der Synthesegas-Reaktion, wirkt aber einer Verkokung entgegen (Djinović und Schüth, 2015)
<b>Direkte Einspeisung ins Erdgasnetz (DVGW, 2013a)</b>	0,5	O <sub>2</sub>	≤ 1 μmol/mol	Sauerstoff vergiftet den Katalysator
	8,5	H <sub>2</sub> O	200 mg/m <sup>3</sup> 50,0 mg/m <sup>3</sup> 3,0 mol-% 10 μmol/mol <sup>(c)</sup>	bei p ≤ 1,0 MPa sonst Hydrat-Bildung bei p > 1,0 MPa und Korrosion bei p < 1,6 MPa bei p ≥ 1,6 MPa oder Kupplungsstellen zu Untergrundspeichern oder int. Grenzen

<sup>(a)</sup> nicht kondensierend bei Umgebungsbedingungen

<sup>(b)</sup> Ein Überblick über Methanisierungsmethoden, von kommerziellen Anlagen bis hin zu Pilotanlagen, ist in DVGW (2013b) zu finden.

<sup>(c)</sup> bedeutet beispielsweise bei einem Wasserstoffgehalt von 1 % im Ergas eine maximale Sauerstoffkonzentration von 0,1 % in Wasserstoff

**Tabelle 2.2:** (Fortsetzung) Typisches Druckniveau und Reinheitsanforderungen potentieller Wasserstoff-Anwendungen.

Anwendung	Druck, in MPa von	bis	bzgl.	Reinheit Obergrenze	Kommentare
<b>Industrieller Rohstoff<sup>(d)</sup> (z. B. Djinovic und Schüth (2015))</b>					
Ammoniak (Haber-Bosch)	15,0	25,0	H <sub>2</sub> O O <sub>2</sub>	≤ 10 μmol/mol ≤ 10 μmol/mol	Sauerstoff und Wasser vergiften den Katalysator (z. B. Bartholomew (2001))
Erdölverarbeitende Industrie, z. B. Hydrosulfurierung Cracken	2,0 7,0	8,0 20,0	alle	≤ 10 μmol/mol	Halbbarkeit des Katalysators ist proportional zum Quadrat von PH <sub>2</sub> Cracking via Burton-Prozess: 0,6 MPa
Eisenreduktion (Stahlherstellung)	15,0	25,0			
Generatorkühlung	0,1	0,6	H <sub>2</sub> O alle	T <sub>dp</sub> < -20°C 50 μmol/mol	Wasser kann Korrosion verursachen i) Weniger Kühlung durch kleinere Wärmekapazität ii) Erhöhung der Gasdichte (=höhere Reibung, 1% Luft erzeugt eine um 14% höhere Reibung)
<b>Weitere synthetische Energieträger (z. B. Djinovic und Schüth (2015))</b>					
Methanol	5,0	30,0			Die meisten industriellen Prozesse benötigen Reinheitslevel I, Grad B.  Vielversprechenster Kandidat (z. B. Teichmann <i>et al.</i> (2011))
Höhere Alkohole	5,0	30,0			
Fischer-Tropsch synthetische Kraftstoffe	1,0	4,0			
Flüssige organische Wasserstoffträger (LOH) wie z. B. N-Ethylcarbazol (Eberle <i>et al.</i> , 2009)	5,0	8,0			
	≈ 7,0				

<sup>(d)</sup> 63% Chemische Industrie (53% Ammoniakproduktion), 31% Petrochemie, anderweitige Produktion (z. B. Stahl) (Balat, 2008)

**Tabelle 2.3:** Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung und Verteilung sowie typische technologieabhängige Druckniveaus

Speicherung und Verteilung	Druck, in MPa von bis	Kommentare
<b>Gasförmiger Wasserstoff in Tanks/Rohren (CHG)</b> (z. B. Sterner und Stadler (2014); e-mobil BW (2014))		CHG ist Stand der Technik, kommerziell verfügbar, vergleichsweise geringe Kosten und hohe Kapazitäten
Kleines Volumen/hoher Druck	50.0 100	Hoher Wassergehalt von Wasserstoff kann zu Rost und Korrosion führen. Eine Beschichtung im Inneren des Tanks/Rohres kann dies abmildern erfordert aber intensive Wartung (z. B. Nash <i>et al.</i> (2012)).
Mittleres Volumen/Druck	5.0 50.0	
Großes Volumen/niedriger Druck	1.0 5.0	
<b>Hydride (z. B. Eberle <i>et al.</i> (2009))</b>		Periodischer Kontakt mit Verunreinigungen hat negativ akkumulierenden Effekt auf die Kapazität von Metallhydriden.
Metallhydride	0.1 2.0	
komplexe/chemische Hydride	0.1 35.0	Bei komplexen und chemischen Hydriden können Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit (<10 ppm) nicht vollständig entfernt werden (z. B. Yang <i>et al.</i> (2010)).
Gashydrate	5.0 200.0	
<b>Sorbentien</b> (z. B. Züttel (2003))	2.5 10.0	z. B. Metall-organische Gerüste (engl. metal-organic frameworks, MOF). MOFs können reversibel arbeiten, haben aber geringere Kapazitäten.
<b>Natürliche Unterspeicher</b> (z. B. Sterner und Stadler (2014))	6.0 20.0	Erfordern einen Sauerstoffgehalt von unter 0.001 mol% (DVGW (2013a))
<b>Wasserstoff-Pipelines</b> (Baufumé <i>et al.</i> (2013))	aktuell 1.5 2.5 zukünftig 3.0 10.0	
<b>LKWs</b> (z. B. e-mobil BW (2014))	aktuell 20.0 35.0 zukünftig 20.0 > 50.0	Reinheitsanforderungen wie bei CHG-Speichern.
<b>Flüssig-Wasserstoff</b>	0.1 1.0	Der Wassergehalt im Wasserstoff sollte vor der Verflüssigung unter 0.1 ppm liegen.

Bedingungen sind wichtige Voraussetzungen für die Integration von Wasserstoff aus erneuerbaren Energien in die genannten Anwendungsgebiete.

Diese Anforderungen bestimmen auch die notwendigen Komponenten einer typischen Anlage zur Erzeugung von Druckwasserstoff mit der geforderten Reinheit, der für die in den Tabellen 2.1 und 2.2 aufgelisteten Anwendungen entweder als Endprodukt oder als Zwischenprodukt angesehen werden kann. Dabei soll bei der Betrachtung einer entsprechenden Anlage im Rahmen dieser Arbeit zwischen Einzelkomponenten und Prozesseinheiten unterschieden werden, wobei im weiteren Verlauf fünf Einheiten berücksichtigt werden. Neben der Elektrolyseeinheit wird für dessen Wasserversorgung auf Betriebsdruck eine Speisepumpe benötigt. Zum Erreichen des notwendigen Wasserstoffdrucks und der Gasreinheit werden im weiteren Prozessverlauf eine mechanische Wasserstoffverdichtung sowie eine aktive Kühlung und eine Gastrocknung berücksichtigt.

In allen Prozesseinheiten enthalten sind zum Betrieb notwendige Komponenten wie z. B. Abscheider, Mess- und Regeleinrichtungen oder Rückkühler, die auch teils mehrfach in den einzelnen Einheiten zum Einsatz kommen. Diese Komponenten haben im Vergleich zur entsprechenden Einheit nur einen geringen elektrischen Arbeitsbedarf und werden deshalb in der energetischen Betrachtung nicht separat ausgewiesen.

Zur Wasserstoffverdichtung kommen generell Kolben- und Membranverdichter in Frage. Das übliche Verdichtungsverhältnis wird in erster Linie über die maximale Austrittstemperatur bestimmt und für Wasserstoff mit 1:3 bis 1:4 angegeben (Tzimas *et al.*, 2003). Eine besondere Schwierigkeit stellen wiederum die hohen Reinheitsanforderungen an den Wasserstoff dar, die in den meisten Fällen einen ölfreien Betrieb der Kolbenverdichter erfordern. Deshalb sind ebenfalls wassergeschmierte Verdichter oder Membranverdichter im Einsatz. Letztere sind aber bisher nur mit vergleichsweise kleinen Durchflüssen realisierbar (Tzimas *et al.*, 2003). Sowohl die wassergeschmierten Verdichter als auch die Membranverdichter werden auf Grund ihrer hohen Ausfallquote durch schnellen Verschleiß zumeist redundant installiert, wodurch die Investitionskosten einer möglichen Verdichterstrecke erhöht werden. Detaillierte Informationen zum Einsatz von mechanischen Wasserstoffverdichtern sind u.a. in Eifler (2009) oder Tzimas *et al.* (2003) zu finden.

Zur aktiven Kühlung wird im Rahmen dieser Arbeit eine Kompressionskältemaschine berücksichtigt. Diese stellt, im Gegensatz zu Sorptionskältemaschinen, Kälte durch den Einsatz von mechanischer Arbeit bereit und ist aktuell die meist installierte Technologie zur Kälteerzeugung. Als Arbeitsmedium kommen in der Regel leicht siedende Kältemittel, wie z. B. Fluorkohlenwasserstoffe, zum Einsatz. Bei der Verdampfung dieser Kältemittel auf niedrigem Druck- und Temperaturniveau erfolgt die

Wärmeaufnahme aus dem zu kühlenden Gas. Anschließend erfolgt eine Verdichtung des nun gasförmig vorliegenden Mediums, bei der sich dieses zusätzlich erwärmt. Bei der folgenden Kühlung kondensiert das Kältemittel und gibt Wärme an die Umgebung ab. Letztlich wird es in einer Drossel entspannt. Dieses Vorgehen erlaubt die Wärmeaufnahme auf einem vergleichsweise niedrigen Temperaturniveau. Weitere Informationen zu Kompressionskältemaschinen sind gut in thermodynamischer Grundlagenliteratur dokumentiert (z. B. Baehr und Kabelac (2012)).

Zur Berücksichtigung der Gastrocknung wird auf Grund der hohen Anforderungen an die Restfeuchte mit der Adsorptionstrocknung ein Verfahren zur physikalischen Gastrennung ausgewählt, das z. B. auch bei der Erdgastrocknung zum Einsatz kommt. Die Trocknung beruht in diesem Fall auf der Wasseraufnahme eines Adsorptionsmittels aus dem feuchten Gas. Dabei wird die Abhängigkeit der Wasserbeladung der Adsorbentien vom Wasserpartialdruck der Gasphase ausgenutzt. Wegen des hohen Druckniveaus des Wasserstoffs bietet sich für die Betrachtung im Rahmen dieser Arbeit eine Ausführung als Druckwechseladsorption (DWA) an, die unter den gegebenen Bedingungen nahezu isotherm geführt werden kann. Eine detaillierte Betrachtung der DWA erfolgt in Kapitel 6.

Der Wasserelektrolyseur bildet die Hauptkomponente in Power-to-Gas-Anlagen. Einer der wichtigsten Betriebsparameter ist in diesem Kontext der Betriebsdruck des Elektrolyseurs. Der Druckbetrieb ist zum einen mit den Anforderungen der zu bedienenden Anwendung zu begründen. Zum anderen ist eine Druckerhöhung für eine effiziente Speicherung des Wasserstoffs auf Grund des geringen spezifischen Volumens unumgänglich. Dies wird bei der Betrachtung der kommerziell verfügbaren PEM-Elektrolyseure sowie den in den letzten Jahren durchgeführten Demonstrationsprojekten im Kontext von Power-to-Gas deutlich (z. B. dena (2016)).

Allerdings werden PEM-Wasserelektrolyseure bislang kaum großskalig vertrieben. Aktuell finden sie häufig kleinskalig in Nischenanwendungen Einsatz, wenn ein kompaktes Design erforderlich ist, wie zum Beispiel in U-Boot-Anwendungen. Hier sind die spezifischen Kosten der Anlagen meist zweitrangig. Dieser Markt wird überwiegend durch die amerikanischen Hersteller Giner und Treadwell bedient. Diese vertreiben Wasserelektrolyseure mit dem zur Zeit höchsten kommerziell angebotenen Betriebsdruck von rund 200 bar. Anlagen mit etwas geringeren Betriebsdrücken bis 165 bar aber höheren Produktionsraten werden von Proton OnSite z. B. für die Halbleiterfertigung oder Generatorkühlung angeboten. Anlagen mit Drücken bis rund 30 bar werden z. B. von ITM oder H-Tec bis 150 kW installierter Leistung gefertigt. Auch bei den aktuell größten Anlagen, die z. B. von Hydrogenics oder Siemens vertrieben werden, liegt das Druckniveau überwiegend zwischen 10 und 30 bar. Diese Systeme werden in Containerbauweise gefertigt und sind mit Leistungen bis zu 2 MW erhält-

lich. Eine umfassende Auflistung aller Hersteller und der verfügbaren Druckniveaus findet sich z. B. auch in Übersichtsarbeiten von Kurzweil und Dietlmeier (2015) oder Pitschak und Mergel (2014).

Auch Elektrolyseure, die in den letzten Jahren im Rahmen von Demonstrationsprojekten installiert wurden, haben in der Regel einen Betriebsdruck von über 10 bar (dena, 2016). So hat z. B. der Elektrolyseur, der im CO<sub>2</sub>rrect-Projekt eingesetzt wird, einen Betriebsdruck von 50 bar (Wang *et al.*, 2012). Für die nachgeschaltete Verwertung von CO<sub>2</sub> zu chemischen Zwischenprodukten ist der hohe Betriebsdruck von Vorteil. Gleiches gilt für die Anlagen, die lokal Wasserstoff in das Erdgasnetz einspeisen, wie z. B. im Projekt WindGas Falkenhagen bei dem der Elektrolyseur auf einem Druckniveau von 55 bar betrieben wird. Die einzige Ausnahme bilden zwei Projekte, in denen Wasserstoff für die biologische Methanisierung verwendet wird. Hier wird der Wasserstoff auf atmosphärischen Bedingungen erzeugt (z. B. dena (2016)).

Obwohl ein Trend zu erhöhten Betriebsdrücken erkennbar ist, ist eine pauschale Aussage zum optimalen Betriebsdruck nicht möglich. Zum einen hängt dieser von der Druckanforderung der nachgeschalteten Anwendung ab. Zum anderen ist die benötigte Reinheit der Anwendung zu berücksichtigen. Neben der zuvor bereits diskutierten Gaspermeation gibt es weitere Aspekte, die bei der Wahl des Druckniveaus eine Rolle spielen. So wird aktuell der Einfluss des Elektrolysedrucks auf die Zellspannung beim Betrieb mit hohen Stromdichten diskutiert. Im Systemkontext ist zu beachten, dass durch die Anhebung des Elektrolysedrucks die Einsparung von Verdichterstufen möglich ist. Dies kann zum einen energetische und zum anderen auf Grund der teuren und häufig redundant installierten Verdichter ökonomische Vorteile mit sich bringen. Einen weiteren Vorteil stellt die mit steigendem Druckniveau reduzierte Wasseraufnahmefähigkeit des Gases dar, die zu einem geringeren Aufwand für die Gastrocknung führen kann. Diese Aspekte werden im weiteren Verlauf der Arbeit an geeigneter Stelle aufgegriffen und näher erläutert.

## Kapitel 3

# Ein Ansatz zur Quantifizierung der Wasserstoff-Permeation in PEM-Wasserelektrolyseuren

Im vorherigen Kapitel wurde bereits die Bedeutung der Berücksichtigung und Quantifizierung des Faradayschen Wirkungsgrades zur Ermittlung der spezifischen elektrischen Arbeit des Elektrolyseurs herausgestellt. Von großer Bedeutung ist dabei die genaue Bestimmung der Wasserstoffpermeation in Elektrolysezellen unter regulären Betriebsbedingungen. Da keine der in der Literatur vorhandenen Methoden eine Bestimmung des Wasserstoffverlustes unter regulären Betriebsbedingungen und mit der gewünschten Genauigkeit zulässt, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue Methode entwickelt.

Im Folgenden werden zunächst etablierte bzw. industriell Anwendung findende Methoden zur Bestimmung von Fremdgaskonzentrationen oder Permeatmengen vorgestellt. Diese werden auf die zuvor genannten Voraussetzungen hin untersucht und entsprechend bewertet. Anschließend wird die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode vorgestellt und erläutert. Die mit Hilfe dieser Methode ermittelten Permeatmengen werden dann unter Berücksichtigung der physikalischen Beschreibung analysiert und mittels eines Vergleichs mit in der Literatur vorhandenen experimentellen Befunden bewertet. Der folgend zunächst vorgestellte Literaturüberblick, die Beschreibung der Messmethode zur Ermittlung der Permeatmengen sowie die experimentellen Ergebnisse basieren dabei auf eigenen Ausführungen, die zuvor in Bensmann *et al.* (2014) veröffentlicht wurden.

### 3.1 Überblick über vorhandene Quantifizierungsmethoden

Generell wurden eine Vielzahl an Methoden zur Bestimmung der Gaspermeation durch stark oder auch nur marginal durchlässige Materialien entwickelt. Dies ist u.a. damit zu begründen, dass die Untersuchung der Gaspermeation durch Polymere auch in anderen Anwendungsbereichen von Bedeutung ist, für die bereits einige Standards definiert wurden (z. B. für die Lebensmittelindustrie ASTM (2009)). Vor allem in Bezug auf Sauerstoff- oder Wasserstoffpermeation ist diese Problematik auch in der PEM-Brennstoffzellenliteratur sehr präsent. Im Folgenden werden gängige Verfahren vorgestellt und es wird bewertet, inwieweit diese auf die Messung der Wasserstoffpermeation durch Membranen unter den Betriebsbedingungen eines Wasserelektrolyseurs anwendbar sind (Tabelle 3.1). Von besonderer Bedeutung für die Aussagekraft der Messungen sind dabei die Berücksichtigung der Wasserzirkulation auf der Anode sowie der Elektrolysebetrieb mit elektrochemischer Wasserstoff- und Sauerstoffproduktion.

Bei allen im Folgenden vorgestellten Methoden wird im Allgemeinen ein definierter Druckgradient, entweder ein Gradient des Partial- oder des Gesamtdrucks, über die Membran angelegt. Dieser dient als Triebkraft für die zu untersuchende Permeation. Die genaue Vorgehensweise bei der Permeationsmessung variiert stark, je nach Anwendungsfeld oder Zweck der Analyse. Die Methoden lassen sich in drei Gruppen unterteilen, die separat betrachtet werden.

#### **i) Messung von Zustandsänderungen in den Kompartimenten, die durch den Permeatstrom hervorgerufen werden**

Bei dieser Methode werden Zustandsänderungen gemessen, die durch den Permeatstrom hervorgerufen werden. Als zu messende Zustände kommen dabei der Druck (*i.1*), das Volumen (*i.2*) oder die Zusammensetzung (*i.3*) auf der Permeatseite in Frage.

##### *(i.1) Messung einer Druckänderung*

Bei diesen Messungen wird auf der Permeatseite ein Vakuum erzeugt. Es erfolgt eine isochore Messung der Druckänderung auf der Permeatseite, für die genaue Manometern oder kapazitiven Sensoren verwendet werden. Aus den experimentellen Daten kann so unter Verwendung der Materialbilanzen um den Messaufbau der Permeatstrom bestimmt werden.

Das beschriebene Vorgehen ist das meistverwendete zur Bestimmung der Permeation reiner Gase und ein definierter Standard zur Messung der Diffusion durch Verpackungsmaterial (ASTM standard D1434-82, (ASTM, 2009)). Es wurde speziell für

**Tabelle 3.1:** Übersicht über Methoden zur Quantifizierung der Permeation

Quantifizierungsmethode	Typische Anwendung	Limitierungen/Bemerkungen
<p><b>(i) Messung von Zustandsänderungen in den Kompartimenten</b></p> <p><b>(i.1) Druck</b> Bestimmung aus Messung der isochoren Druckänderung auf der Permeatseite</p>	<p>- Lebensmittelindustrie, Plastikverpackungen<sup>[1]</sup> - Polymere zur Separation<sup>[2]</sup> oder für PEMEL<sup>[3]</sup></p>	<p>Druckänderungen müssen klein genug sein, um die Triebkräfte konstant zu halten, aber groß genug um präzise messbar zu sein; keine Wasserzirkulation möglich; Sauerstoffentstehung auf der Anode bringt zusätzliche Unsicherheit</p>
<p><b>(i.2) Volumen-/Volumenstrom</b> Bestimmung aus isobarer Messung (a) der Volumenänderung oder (b) des Ausgangsvolumenstroms auf der Permeatseite</p>	<p>(a) - Lebensmittelindustrie, Plastikverpackungen<sup>[4]</sup> - Polymere zur Separation oder für PEMEL<sup>[5]</sup> (b) - PEMEL-Stacks<sup>[6]</sup> - Elektrochemische Wasserstoff-Kompressionszellen<sup>[7]</sup></p>	<p>(a) Volumenänderungen müssen groß genug, um präzise messbar zu sein; (b) Genaue Durchflussmessung ist notwendig, aber schwierig bei hohen Volumenströmen unter Strombetrieb; keine Wasserzirkulation möglich; Sauerstoffentstehung auf der Anode bringt zusätzliche Unsicherheit</p>
<p><b>(i.3) Zusammensetzung</b> Bestimmung aus Messung der Konzentrationsänderung auf der Permeatseite</p>	<p>- Alterung in PEM-BZ<sup>[8]</sup> - Sicherheitsaspekte in PEMEL<sup>[9]</sup></p>	<p>Prinzipiell möglich; Höhere Messungenaugigkeiten mit Standardgeräten, sonst hohe Kosten durch zusätzliche Geräte; Unsicherheit durch eventuelle Nebenreaktionen</p>
<p><b>(ii) Messung des elektrochemischen Verbrauchs</b> Bestimmung aus Messung des notwendigen Oxidationsstroms auf der Permeatseite, mit (a) externen Elektroden oder (b) Elektroden der MEEs</p>	<p>(a) - metallische Medien<sup>[10]</sup> - Polymere für PEMBZ oder PEMEL<sup>[11]</sup> (b) - Permeation und Alterung in vollständigen PEMBZ<sup>[12]</sup></p>	<p>Das Permeat muss elektroaktiv sein; Falls (a): Permeatseite muss Elektrolyt aufweisen; Nicht geeignet für PEMEL, da Wasserspaltung die Strommessung verfälscht</p>
<p><b>(iii) Messung der elektrochemischen Kompensation</b> Bestimmung aus Messung des Stroms, der zur Erhaltung des Drucks auf der Hochdruckseite notwendig ist</p>	<p>Elektrochemische Zellen zur Wasserstoffverdichtung<sup>[13]</sup></p>	<p>Genaue und einfache Messung; Messaufbau und Durchführung der Messung sind auf PEMEL-Anwendung anzupassen (diese Arbeit)</p>

[1] z. B. Heilman *et al.* (1956), [2] z. B. Orme *et al.* (2003); Chiou und Paul (1988); Macchione *et al.* (2007), [3] z. B. Sakai *et al.* (1986); Fontanova *et al.* (2010); Kundu *et al.* (2008), [4] z. B. Brubaker und Kammermeyer (1953), [5] z. B. Sakai *et al.* (1985); Macchione *et al.* (2007), [6] z. B. Stracusanu *et al.* (2012), [7] z. B. Casati *et al.* (2008), [8] z. B. Broka und Ekdunge (1997); Brunetti *et al.* (2012); Kreitmeier *et al.* (2009a), [9] z. B. Grigoriev *et al.* (2009a), [10] z. B. McBreen *et al.* (1966), [11] z. B. Yeo und McBreen (1979); Ogumi *et al.* (1985); Tsou *et al.* (1992), [12] z. B. Kocha *et al.* (2006); Inaba *et al.* (2006); Gasteiger *et al.* (2010), [13] z. B. Rohland *et al.* (1998); Strobel *et al.* (2002)

Polymere entwickelt, die Verwendung im Lebensmittelbereich finden (z. B. Heilman *et al.* (1956)).

#### *(i.2) Messung einer Volumenänderung*

Bei dieser Variante wird eine isobare Volumenänderung auf der Permeatseite gemessen. Verbreitet ist die Messung von kleinen Volumenänderungen mit Hilfe einer Wassersäule. Im Vergleich zur Messung der Druckänderung sind bei dieser Methode aber auch größere Permeatmengen messbar. Die Erzeugung eines Vakuums ist nicht notwendig. Allerdings wird die hohe Genauigkeit der barometrischen Messung nicht erreicht (z. B. Brubaker und Kammermeyer (1953)).

Sowohl die Methode *(i.1)* als auch *(i.2)* wurden bereits zur Bestimmung der Permeabilität von Polymer-Membranen verwendet. Für zusammengesetzte Elektrolysezellen oder -stacks können sie allerdings nicht eingesetzt werden. Beide Methoden sind nur mit abgeschlossenen Kompartimenten ausführbar. Eine Wasserzirkulation auf der Anode ist somit nicht möglich. Zudem ist ein Vakuum notwendig oder das Gasvolumen muss konstant gehalten und exakt bestimmbar sein. Die Sauerstoffproduktion auf der Anode führt zu einer zusätzlichen Unsicherheit. Die notwendigen Messgeräte gehören auf Grund der hohen notwendigen Genauigkeit und den zusätzlichen Kosten nicht zum regulär installierten Aufbau.

#### *(i.3) Messung einer Konzentrationsänderung*

Eine weitere Möglichkeit ist die Messung der Gaszusammensetzung. Diese Messung kann an einer offenen Zelle erfolgen und ermöglicht so die Wasserzirkulation auf der Anode. Gemessen wird die Änderung der Zusammensetzung des Abgasstroms der Permeatseite. Im Fall der Elektrolyse wird also der Wasserstoffanteil im produzierten Sauerstoffstrom auf der Anode gemessen. Diese Messung ist bei dem Betrieb einer Elektrolyseanlage weit verbreitet und dient in erster Linie der Überwachung der Einhaltung der unteren Explosionsgrenze im Sauerstoff. Mit handelsüblichen Messsensoren, die meist zur Überwachung eingebaut sind, wird in der Regel nicht die notwendige Genauigkeit erreicht, die zur zuverlässigen Bestimmung der Permeation erforderlich ist. Zu diesem Zweck können zusätzlich Gaschromatographen oder Massenspektrometer verwendet werden, die allerdings eine hohe zusätzliche Investition darstellen und somit nur für Laboraufbauten geeignet sind. Ein weiterer grundsätzlicher Nachteil dieser Methode ist, dass die Messung des Gemisches nicht im Zellinneren erfolgt. Eine Reduzierung der absoluten Wasserstoffmenge durch eventuelle Nebenreaktionen, die zusätzlich in der Zelle stattfinden, wird so nicht berücksichtigt. Damit ist zwar die Kontrolle der Einhaltung der Explosionsgrenzen grundsätzlich gut möglich, aber die tatsächliche Permeation wird eventuell unterschätzt.

## **ii) Messung des elektrochemischen Verbrauchs**

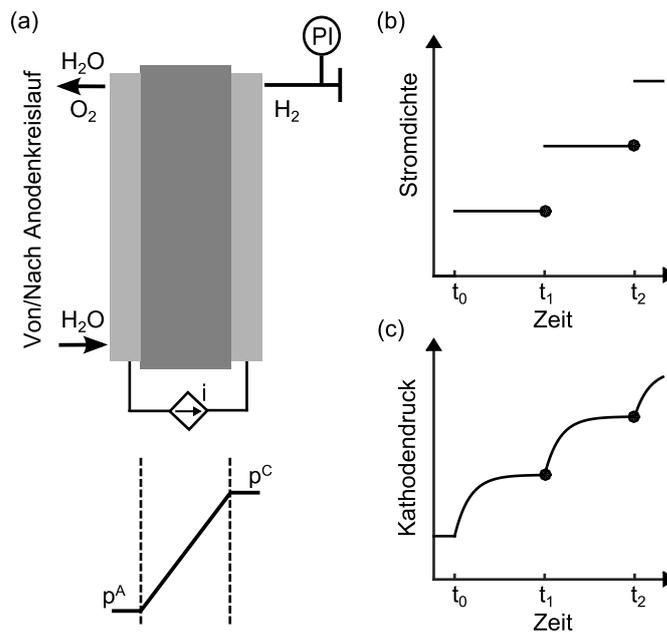
Während die Methoden der ersten Kategorie auch in nicht elektrochemischen Systemen Anwendung finden, wird diese Methode vor allem für Brennstoffzellenanwendungen verwendet, um die Edukt-Permeation durch das Polymer zu quantifizieren. Für die Messung ist ein Drei-Elektrodensetup notwendig, für das entweder externe Elektroden oder aber die in der Membran-Elektroden-Einheit bereits vorhandenen Elektroden verwendet werden können. Auf der Permeatseite befindet sich die Arbeitselektrode, auf der Feed-Seite die Referenz- und Gegenelektrode. Für die Messung wird die Permeatseite mit Inertgas gefüllt, um Störsignale (z. B. durch Nebenreaktionen) zu vermeiden. Als Eingangssignal dient das Anlegen einer Spannung über die Membran. Aus der Stromantwort kann dann die Permeatmenge bestimmt werden. Dabei wird die Menge an Permeat gemessen, die die Permeatseite erreicht und an der Arbeitselektrode oxidiert wird. In gleichem Maße wird auf der Feed-Seite das verbrauchte Gas erzeugt. Eine Anwendung auf Brennstoffzellensysteme erlaubt so eine genaue Bestimmung der Permeatmenge, die zur Bestimmung kleiner Löcher oder zur Alterungsanalyse verwendet wird. Allerdings verhindert die Notwendigkeit von Inertgas auf der Permeatseite den Einsatz in Elektrolysezellen, da das notwendige Wasser die Messung unmöglich macht.

## **iii) Messung der elektrochemischen Kompensation**

Diese Messmethode bildet die Grundlage für die in dieser Arbeit entwickelte Methode. Während der permeierende Wasserstoff bei der vorherigen Methode verbraucht wird, wird er bei dieser Methode elektrochemisch kompensiert. Beide Methoden haben gemeinsam, dass die Messung eines Stoffmengenstroms in eine Strommessung übersetzt wird. Die Messung über eine elektrochemische Kompensation wurde ursprünglich zur Bestimmung der Permeation in elektrochemischen Wasserstoff-Verdichtern entwickelt. Statt einer inerten Atmosphäre befindet sich nun auf der Permeatseite eine elektroaktive Spezies, durch die das permeierende Gas kompensiert werden kann. Im Fall der elektrochemischen Wasserstoffverdichtung ist dies ebenfalls Wasserstoff, bei der hier untersuchten Wasserelektrolyse kann flüssiges Wasser verwendet werden. Die Methode kann somit mit dem regulären Zell- und Systemaufbau eines Elektrolyseurs realisiert werden. Eine genaue Beschreibung der Methode erfolgt im folgenden Abschnitt.

### 3.2 Messaufbau und Durchführung der entwickelten Methode

Der Messaufbau für die Permeationsmessungen ist schematisch in Abb. 3.1(a) dargestellt. Die Anode der Elektrolysezelle ist an den anodischen Wasserkreislauf der Gesamtanlage angeschlossen. Die Kathode ist mit einem Absperrventil von der Gesamtanlage getrennt. Zusätzlich wird ein Drucksensor installiert.



**Abbildung 3.1:** (a) Skizze des Messaufbaus und Verlauf (b) der Stromdichte und (c) des Kathodendrucks während der Messung

Durch das Anlegen eines kleinen Stroms (Abbildung 3.1(b)) wird an der Anode Wasser verbraucht und Sauerstoff gebildet. An der Kathode wird stöchiometrisch nach Gleichung (2.3) Wasserstoff produziert. Durch das Absperrn der Kathode führt die Wasserstoffproduktion zu einer dortigen Druckerhöhung (Abbildung 3.1(c)). Diese Druckerhöhung ist gleichzeitig eine Triebkraft für eine erhöhte Permeation von Wasserstoff zur Anode. So wird ein stationärer Zustand erreicht, sobald der Wasserstoffverlust  $G_{\text{H}_2}^{\text{ver}}$  die Wasserstoffproduktion ausgleicht. In diesem stationären Zustand folgt dann für die Materialbilanz des Kathodenkompartiments

$$\frac{dp^C}{dt} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad 0 = -G_{\text{H}_2}^{\text{ver}} + \frac{I}{2F}. \quad (3.1)$$

Unter Kenntnis des Stroms kann daraus der Wasserstoffverlust berechnet werden. Dieser beinhaltet theoretisch drei Effekte. Zum einen ist dies die direkte Permeation von Wasserstoff von der Kathode auf die Anode, deren Bestimmung das Ziel dieser Messung darstellt. Zudem ist je nach Druckniveau ein Wasserstoffverlust durch Leckagen möglich. Des Weiteren ist eine Sauerstoffpermeation von der Anode auf die Kathode denkbar, die theoretisch zu einer Druckerhöhung auf der Kathode führen kann. Der Wasserstoffverlust kann dann entsprechend über Gleichung (3.2) beschrieben werden.

$$G_{\text{H}_2}^{\text{ver}} = G_{\text{H}_2}^{\text{per}} + G_{\text{H}_2}^{\text{leck}} + 2G_{\text{O}_2}^{\text{per}} \approx G_{\text{H}_2}^{\text{per}}. \quad (3.2)$$

Folgende Überlegungen zeigen allerdings, dass die Wasserstoffpermeation durch die Membran mit dieser Methode mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann. Zum einen liegt die theoretische Sauerstoffpermeation durch die Membran signifikant unter der von Wasserstoff. In experimentellen Untersuchungen wird für Polymermembranen eine deutlich geringere Permeabilität bezüglich Sauerstoff gemessen (z. B. Ito *et al.* (2011)). Außerdem wird Sauerstoff durch die Wasserzirkulation auf der Anode von der Membranoberfläche wegtransportiert und somit die Triebkraft für die Permeation reduziert. Die asymmetrische Betriebsweise des Elektrolyseurs mit atmosphärischen Bedingungen auf der Anode und erhöhtem Druck auf der Kathode reduziert die Bedeutung der Sauerstoffpermeation im Vergleich zur Wasserstoffpermeation zusätzlich. Auch der Einfluss der Leckagen kann als vernachlässigbar angenommen werden, da im Vergleich zur Querschnittsfläche der Membran die Fläche, die Leckagen ausgesetzt ist, wie z. B. Dichtungen, verhältnismäßig klein ist. Daher ist die Annahme angemessen, dass der Wasserstoffverlust überwiegend aus dem Verlust durch direkte Wasserstoffpermeation besteht. Unter Anwendung der Gleichungen (3.1) und (3.2) mit dem anliegenden Strom und aus dem Druck im stationären Zustand folgt dann ein gewünschter Datenpunkt  $(p^C, G_{\text{H}_2}^{\text{per}})$ .

Zur Durchführung der beschriebenen Methode wurde eine kommerzielle Einzelzelle vom Typ ZE200 der Fa. Sylatech Analysetechnik GmbH verwendet. Die Elektrolysezelle hat einen runden Querschnitt mit einer aktiven Fläche von 66,5 cm<sup>2</sup>. In der Zelle ist eine ebenfalls kommerziell erhältliche Membran-Elektroden-Einheit mit einer Membran vom Typ fumapem F-10180 rf der Fa. FuMA-Tech GmbH verbaut. Es handelt sich um eine PFSA-Membran mit einer Dicke von 240 μm. Die Zelle ist für eine maximale Wasserstoffproduktionsrate von 0,21/min und Kathodenbetriebsdrücke von bis zu 30 bar ausgelegt.

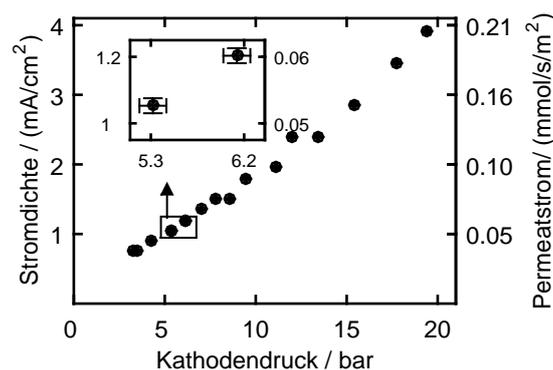
Ein Versuchsstand (Typ C05) der Fa. FuelCon gewährleistet eine temperierte und gleichmäßige Wasserzirkulation auf der Anode mit einer maximalen Zirkulations-

menge von 0,51/min. Ebenso verfügt der Versuchsstand über die Möglichkeit der Druckmessung auf der Kathode sowie über eine Stromquelle zur Erzeugung des Kompensationsstroms. Die Experimente wurden bei einer Temperatur von 303 K und atmosphärischem Anodendruck durchgeführt.

Während des Experiments wurde der Strom in mehreren Schritten erhöht. Dies resultierte in angelegten Stromdichten von  $i = 0.72 - 4 \text{ mA/cm}^2$ . Die entsprechenden Kathodendrücke wurden kontinuierlich aufgezeichnet und betragen zwischen 4 und 20 bar. Messunsicherheiten entstehen bei dieser Methode durch systematische und zufällige Fehler der Stromquelle (0.05 % und 0.02 % des vollen Messbereichs) und des Drucksensors (0.2 % und 0.01 % des vollen Messbereichs). Der größte Messfehler beträgt 9,4 % und wird für den kleinsten Strom von 0,05 A ( $0,72 \text{ mA/cm}^2$ ) erreicht. Für alle anderen Messpunkte liegt der Fehler unter 2 %. Eine weitere Reduzierung der Fehler wäre mit zusätzlichen Messgeräten realisierbar, die auf den entsprechenden Messbereich angepasst werden. Im Vergleich zu anderen Messmethoden wird eine hohe Genauigkeit erreicht.

### 3.3 Ergebnisse

In Abbildung 3.2 sind die resultierenden Datenpunkte dargestellt. Zu sehen sind die angelegten Stromdichten sowie die korrespondierenden Permeatströme auf den Ordinaten als Funktion des Kathodendrucks. Zusätzlich sind die Messunsicherheiten eingezeichnet.



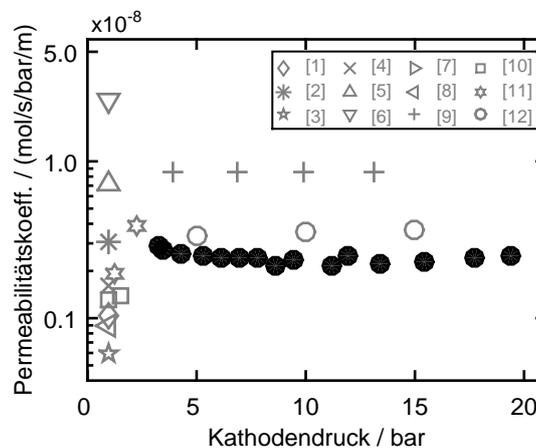
**Abbildung 3.2:** Stromdichten und Permeatströme als Funktion des Kathodendrucks. Zusätzlich dargestellt sind die Messunsicherheiten bzgl. der Strom- und Druckmessung.

Für einen Vergleich der entwickelten Methode mit anderen Quantifizierungsmethoden wird der Permeationskoeffizient verwendet, der in wissenschaftlichen Publikationen meist zur Charakterisierung der Permeationseigenschaften verschiedener Materialien verwendet wird. Ein effektiver Permeabilitätskoeffizient von Wasserstoff kann unter Annahme eines diffusiven Gastransports über die Membran und der Gültigkeit des Henry-Gesetzes mit folgender Beziehung bestimmt werden.

$$k_{\text{H}_2}^{\text{eff}} = \frac{G_{\text{H}_2}^{\text{per}} \delta_m}{A (p_{\text{H}_2}^{\text{C}} - p_{\text{H}_2}^{\text{A}})} \quad (3.3)$$

Darin sind  $\delta_m$  und  $A$  die Dicke bzw. die Querschnittsfläche der Membran und  $p_{\text{H}_2}^{\text{C}}$  sowie  $p_{\text{H}_2}^{\text{A}}$  die Partialdrücke von Wasserstoff auf der Anode bzw. der Kathode. Im Gegensatz zum reinen Permeatstrom ( $G_{\text{H}_2}^{\text{per}}$ ) ist der Permeationskoeffizient unabhängig von der verwendeten Membrandicke und des Partialdruckgradienten und bietet so die Möglichkeit die Messdaten unabhängig von der verwendeten Membrandicke und des Differenzdrucks quantitativ zu vergleichen.

In Abbildung 3.3 sind sowohl die aus dem beschriebenen eigenen Experiment erhaltenen Permeationskoeffizienten sowie die aus den erwähnten Literaturquellen berechneten in Abhängigkeit des Kathodendrucks dargestellt. Die schwarzen Punkte zeigen die eigenen Messergebnisse. Aus diesen kann abgelesen werden, dass der



**Abbildung 3.3:** Vergleich des experimentell bestimmten Permeationskoeffizienten (schwarz gefüllt) mit den in der Literatur dokumentierten Koeffizienten: [1] Broka und Ekdunge (1997), [2] Brunetti *et al.* (2012), [3] Ogumi *et al.* (1985), [4] Yeo und McBreen (1979), [5] Inaba *et al.* (2006), [6] Grigoriev *et al.* (2009a), [7] Siracusano *et al.* (2012), [8] Strobel *et al.* (2002), [9] Sakai *et al.* (1986), [10] Kocha *et al.* (2006), [11] Gasteiger *et al.* (2010), [12] Rohland *et al.* (1998)

Permeationskoeffizient druckunabhängig ist und nur leicht um den Wert von  $2,5 \cdot 10^{-9}$  mol/m/s/bar schwankt.

Die grauen Symbole spiegeln jeweils Literaturergebnisse wieder. Viele Permeationsmessungen werden im Kontext von Brennstoffzellenanwendungen durchgeführt. Daher werden die Messungen in diesen Studien überwiegend bei einem Kathodendruck von einem bar oder leicht darüber vorgenommen (z. B. [1], [2] und [10] in Abbildung 3.3). Aus den wenigen Messungen bei erhöhtem Betriebsdruck, mit Wasserstoff-Verdichterzellen ([8] und [12]) und PEM-Elektrolysezellen ([3], [6] und [9]), ist für den untersuchten Druckbereich ebenfalls eine Übereinstimmung der Permeationskoeffizienten zu erkennen.

Obwohl die Messwerte bei der Berechnung des Permeabilitätskoeffizienten um das Druckniveau und die Membrandicke korrigiert werden, sind die Literaturwerte für die Permeationskoeffizienten breit gestreut. Dies ist mit den Unterschieden in den Membranmaterialien sowie den Betriebsbedingungen, vor allem der Temperatur und der Membranfeuchte, zu begründen, die die Permeationseigenschaften stark beeinflussen.

Der Vergleich des gemessenen Permeabilitätskoeffizienten mit den Werten aus den zitierten Quellen zeigt, dass die entwickelte Messmethode für die in-situ Messung der Permeation durch Polymermembranen unter normalen Elektrolysebedingungen und unter hohen Differenzdrücken geeignet ist. Inzwischen kommt die entwickelte Messmethode auch in anderen Studien (z. B. Suermann *et al.* (2015)) zur Permeationsbestimmung zum Einsatz und ist als Charakterisierungsmethode für PEM-Elektrolysezellen in Millet (2015) aufgeführt.

Neben der Bestimmung einer direkten Korrelation zwischen der Druckdifferenz und der Permeation sind weitere Anwendungsfelder der Methode denkbar. Sie kann zur Charakterisierung verschiedener Membranmaterialien hinsichtlich ihrer Permeationseigenschaften in einem weiten Druckbereich unter den normalen Betriebsbedingungen eines Elektrolyseurs verwendet werden. Außerdem kann die Methode zur periodischen Diagnose von kommerziellen PEM Elektrolyseuren eingesetzt werden. Während der Stillstandszeiten einer Anlage wird das Experiment regelmäßig mit einem festgelegten Strom wiederholt. Der resultierende Druck im stationären Zustand kann als Gütekriterium für den Zustand der Membran verwendet werden. Mögliche Alterungserscheinungen wie kleine Löcher oder eine Reduktion der Membrandicke würden sich bei gleichem Strom in einem geringeren Druck bemerkbar machen und könnten so frühzeitig erkannt werden.

## Kapitel 4

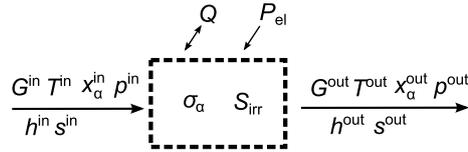
# Energetische Betrachtungen zur Wasserelektrolyse mittels PEM-Elektrolyseuren

In diesem Kapitel wird zunächst das reversible thermodynamische Verhalten des Elektrolyseurs in Hinblick auf die Druck- und Temperaturabhängigkeit untersucht. Für diese Analyse wird ein allgemeingültiges thermodynamisches Modell verwendet, das auf Massen- und Energiebilanzen sowie einer fundamentalen Zustandsgleichung zur Beschreibung der involvierten Spezies beruht und in den folgenden Kapiteln auch zur reversiblen Beschreibung weiterer Prozesseinheiten verwendet wird. Im Verlauf dieses Kapitels wird anschließend der Einfluss der in Kapitel 2 diskutierten Überspannung sowie der Gaspermeation näher betrachtet. Teile der folgenden Analysen basieren auf den eigenen vorab veröffentlichten Arbeiten Bensmann *et al.* (2013) und Millet *et al.* (2015).

### 4.1 Bilanzgerüst und verwendete Zustandsgleichung

Grundsätzlich ist ein thermodynamisches System über seine Systemgrenzen definiert. Die in der vorliegenden Arbeit analysierten Prozesseinheiten sind ausschließlich als offene Systeme zu behandeln. Diese sind dadurch charakterisiert, dass sowohl Energie- als auch Stoffaustausch über die Systemgrenzen möglich ist. In diesem Fall ist die Systemgrenze auch gleichzeitig eine Bilanzhülle (Kontrollvolumen).

Zur vollständigen Beschreibung der Systeme (schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt) unter Berücksichtigung der Entropieproduktion müssen der erste und zweite Hauptsatz der Thermodynamik sowie die Materialbilanzen der Einzelkomponenten aufgestellt werden. Unter der Annahme, dass die Stoff- und Energieströme über die Grenzen des Kontrollvolumens zu allen Zeiten konstant sind, können die Bi-



**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung des Bilanzierungsbereichs eines offenen Systems.

lanzgleichungen in ihrer stationären integralen Formulierung verwendet werden (Gleichungen (4.1)–(4.3)).

$$0 = P_{el} + Q + \sum_j G^j \cdot h^j (T^j, p^j, x_\alpha^j) \quad (4.1)$$

$$0 = \frac{Q}{T} + \sum_j G^j \cdot s^j (T^j, p^j, x_\alpha^j) + S_{irr} \quad (4.2)$$

$$0 = \sum_j G_\alpha^j + \sigma_\alpha \quad \alpha = 1, \dots, N \quad (4.3)$$

Hierin ist  $P_{el}$  die elektrische bzw. mechanische Leistung,  $Q$  der dem System zu- oder aus dem System abgeführte Wärmestrom,  $G^j$  der Stoffmengenstrom über die Systemgrenze  $j$  und  $h^j$  beziehungsweise  $s^j$  sind die Enthalpie und die Entropie des Gemisches im Stoffmengenstrom über diese Grenze. Sowohl die Enthalpie als auch die Entropie sind Funktionen der Temperatur  $T$ , des Drucks  $p$  und der Gemischzusammensetzung  $x_\alpha$ . Außerdem sind  $S_{irr}$  und  $\sigma_\alpha$  die Entropieproduktionsrate sowie der Quellen- und Senkterme des Stoffes  $\alpha$  und  $N$  ist die Anzahl der Komponenten im System.

Zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften der zu bilanzierenden Fluide werden zudem Stoffmodelle für die Komponenten benötigt. Diese Stoffmodelle werden in Form von Zustandsgleichungen formuliert.

$$\rho^j = \rho(T^j, p^j, x_\alpha^j) \quad (4.4)$$

$$h^j = h(T^j, p^j, x_\alpha^j) \quad (4.5)$$

$$s^j = s(T^j, p^j, x_\alpha^j) \quad (4.6)$$

Die thermische Zustandsgleichung (4.4) setzt die gut messbaren thermodynamischen Zustandsgrößen Temperatur  $T$ , Dichte  $\rho$  und Druck  $p$  in Beziehung. Zusätzlich werden bei diesem Ansatz zur Beschreibung der Enthalpie und der Entropie noch eine kalorische (Gleichung (4.5)) und die Entropie-Zustandsgleichung (4.6) benötigt (Baehr und Kabelac, 2012). Diese sind notwendig, um die nicht direkt messtechnisch

zugänglichen Größen Enthalpie und Entropie auf Basis der messbaren Größen zu berechnen.

Es gibt vielfältige Möglichkeiten bei der Wahl der thermischen Zustandsgleichung für Gase. Eine häufig verwendete Annahme ist die des idealen Gasverhaltens. Für Drücke nahe Atmosphärendruck ist diese ohne merklichen Genauigkeitsverlust möglich. Mit steigenden Drücken nimmt die Abweichung allerdings zu. Alternativen sind dann Zustandsgleichungen, die reales Gasverhalten für reine Gase und Gasmische berücksichtigen, wie z. B. die viriale Zustandsgleichung für reine Gase oder aber eine kubische thermische Zustandsgleichung wie die von Redlich-Kwong-Soave (Baehr und Kabelac, 2012).

Die genaueste Methode ist die Verwendung von Fundamentalgleichungen. Mit diesen kann der Zustand eines Stoffes vollständig beschrieben werden. So kann z. B. die Fundamentalgleichung der inneren Energie  $U = U(S, V, N_\alpha)$  ein ruhendes System unter Kenntnis der Entropie  $S$ , des Systemvolumens  $V$  und der Stoffmengen der Einzelkomponenten  $N_\alpha$  vollständig erfassen. Praxisbezogener ist allerdings eine Formulierung in Form der freien Enthalpie (Gleichung (4.7)) oder der freien Energie (Gleichung (4.8)).

$$G = G(T, p, N_\alpha) \quad (4.7)$$

$$F = F(T, V, N_\alpha) \quad (4.8)$$

Beide können ohne Genauigkeitsverlust mit Hilfe der Legendre-Transformation aus der Fundamentalgleichung für die innere Energie gewonnen werden (z. B. Baehr und Kabelac (2012)) und haben den Vorteil, dass statt der messtechnisch schlecht zugängliche Größe Entropie nur die Temperatur sowie der Druck oder das Volumen bekannt sein müssen.

Allerdings sind solche Fundamentalgleichungen nur für wenige Stoffe bekannt. Zur Aufstellung einer Fundamentalgleichung müssen umfangreiche Messdaten vorliegen, mit deren Hilfe die notwendigen stoffspezifischen Parameter angepasst werden. Mit einem Multifluid-Ansatz können dann mit Hilfe der Einzelgleichungen auch Stoffgemische beschrieben werden.

In dieser Arbeit wird mit der Zustandsgleichung GERG-2004 (franz.: GERG = Groupe Européen de Recherches Gazières) eine solche Gleichung verwendet (Kunz *et al.*, 2007). Diese ist explizit nach der freien Energie  $f$  formuliert und wurde für die Zustandsbeschreibung von Erdgas oder Erdgaskomponenten von einer internationalen Forschergruppe aus der Gasbranche entwickelt und ist als Referenz-Zustandsgleichung angenommen.

GERG-2004 beruht auf 18 Reinstoffgleichungen für die möglichen Komponenten von Erdgas und verwendet einen Multifluid-Ansatz in Form der reduzierten freien Energie  $\phi$  zur Beschreibung des Gasgemisches, in Abhängigkeit dessen Zusammensetzung, Temperatur und Dichte.

$$\phi = f / RT \quad (4.9)$$

$$\phi(\delta, \tau, x_\alpha) = \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left( \phi_{\alpha}^0(\delta, \tau) + \ln x_{\alpha} \right) + \sum_{\alpha} x_{\alpha} \phi_{\alpha}^r(\delta, \tau) + \Delta\phi^r(\delta, \tau, x_{\alpha}) \quad (4.10)$$

Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (4.10) beschreibt das ideale Verhalten der Gasmischung. Der zweite Term beschreibt die zusätzlichen Einzelbeiträge von reinen Gasen unter Berücksichtigung des realen Gasverhaltens sowie der Fluidzusammensetzung. Dies wird über die Formulierung sogenannter reduzierter Größen, der reduzierten Dichte  $\delta$  und der reduzierten Temperatur  $\tau$  realisiert, die sich aus der Zusammensetzung des Fluidgemisches sowie aus den kritischen Dichten  $q_{c,\alpha}$  und Temperaturen  $T_{c,\alpha}$  der Einzelkomponenten berechnen lassen.

$$\delta = \frac{q}{q_r(x_{\alpha})} \quad \text{mit} \quad q_r = f(x_{\alpha}, q_{c,\alpha}) \quad (4.11)$$

$$\tau = \frac{T_r(x_{\alpha})}{T} \quad \text{mit} \quad T_r = f(x_{\alpha}, T_{c,\alpha}) \quad (4.12)$$

Der letzte Term in Gleichung (4.10) beschreibt zusätzlich Nichtidealitäten der binären Gemische, auf die der Multifluidansatz aufgebaut ist.

Für bekannte Zusammensetzungen bei gegebenen Drücken und Temperaturen können dann über die Gleichungen (4.13)–(4.15) die zur Lösung der Gleichungen (4.1)–(4.3) notwendigen Größen  $q$ ,  $h$  und  $s$  bestimmt werden.

$$0 = -\frac{p}{qRT} + \delta \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \delta} \quad (4.13)$$

$$\frac{h}{RT} = \tau \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \delta \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \delta} \quad (4.14)$$

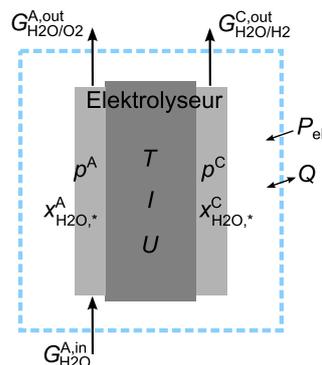
$$\frac{s}{R} = \tau \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \tau} - \alpha \quad (4.15)$$

GERG-2004 ist mit hoher Genauigkeit gültig für Drücke bis zu 350 bar und Temperaturen zwischen 90 und 450 K. Die maximale Unsicherheit bei der Berechnung der Enthalpie beträgt 0,5 %. Der Dampfdruck kann mit einer maximalen Abweichung von 3 % berechnet werden. Für detaillierte Informationen sei der interessierte Leser auf die umfangreichen Dokumentationen zu dieser Gleichung verwiesen (vor allem Kunz *et al.* (2007)).

Der Vorteil in der Verwendung von GERG-2004 im Rahmen dieser Arbeit liegt in der Allgemeingültigkeit der Gleichung. Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser, die drei Komponenten, die zur Beschreibung eines Elektrolysesystems benötigt werden, sind Bestandteile von Erdgas und damit Teil des Modells. Damit können alle im Elektrolyseur vorhandenen Reinstoffe und Gemische abgebildet werden. Für diese Arbeit wurde das nichtlineare algebraische Gleichungssystem für die drei relevanten Stoffe in Matlab implementiert und numerisch gelöst.

## 4.2 Reversible Untersuchung der Druck- und Temperaturabhängigkeit

Im Folgenden sollen die in Kapitel 4.1 vorgestellten Gleichungen auf einen Elektrolyseur (Abbildung 4.2) angewendet werden. Zunächst wird nur der reversible Fall betrachtet. Für diesen Fall wird angenommen, dass sich das betrachtete System im Gleichgewicht befindet und alle Prozesse umkehrbar sind. Irreversible Effekte treten demnach nicht auf, womit die Entropieproduktionsrate  $S_{irr}$  zu Null gesetzt werden kann. Alle Prozesse, wie z. B. die elektrochemischen Reaktionen, der Ionentransport durch die Membran oder der Transport der reagierenden Spezies zum und weg vom Reaktionsort, erfolgen ohne Triebkräfte. Zudem ist die Permeation von Gasen durch die Membran auszuschließen, womit die stöchiometrisch produzierte Gasmenge vollständig das jeweilige Kompartiment verlässt. Des Weiteren gilt, dass auf Grund des geforderten Gleichgewichts sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode eine Wassersättigung der produzierten Gase in Abhängigkeit der Temperatur vorliegt. Bei hinreichender Kühlung erfolgt der Betrieb des Elektrolyseurs nahezu isotherm.



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung des Bilanzierungsbereichs des Elektrolyseurs.

Damit haben die zu- und abgeführten Medien die gleiche Temperatur. Zudem ist der Betriebsdruck auf der Anode und Kathode jeweils als konstant anzusetzen.

Die Materialbilanzen für die Einzelkomponenten lauten damit unter Verwendung der Gleichung (4.3) wie folgt.

$$\text{H}_2\text{O} : 0 = G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A},\text{in}} - \frac{I}{2F} - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A},\text{out}} \cdot G_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{A},\text{out,g}} - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C},\text{out}} \cdot G_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{C},\text{out}} - G^{\text{A},\text{out,l}} \quad (4.16)$$

$$\text{O}_2 : 0 = \frac{I}{4F} - \underbrace{(1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A},\text{out}}) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{A},\text{out,g}}}_{G_{\text{O}_2}^{\text{A},\text{out}}} \quad (4.17)$$

$$\text{H}_2 : 0 = \frac{I}{2F} - \underbrace{(1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C},\text{out}}) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{C},\text{out,g}}}_{G_{\text{H}_2}^{\text{C},\text{out}}} \quad (4.18)$$

Wasser tritt in flüssigem Zustand in die Anode ein  $G^{\text{A},\text{in}}$  und verlässt diese sowohl in gasförmigem Zustand zusammen mit Sauerstoff ( $G^{\text{A},\text{out,g}}$ ) als auch in flüssigen Zustand ( $G^{\text{A},\text{out,l}}$ ). Auf der Kathode ist nur das gasförmige Wasserstoff-Wasser-Gemisch zu berücksichtigen. Der Quellen- und Senkenterm  $\sigma_\alpha$  kann aus der Ladungsbilanz und stöchiometrischen Erwägungen zu (2.1)–(2.3) ermittelt werden. In beiden Fällen ist  $x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{out}}$  der Wasseranteil im gesättigten Produktgas.

Der erste und zweite Hauptsatz der Thermodynamik des mit Abbildung 4.2 zu beschreibenden Systems lauten unter Berücksichtigung der Gleichungen (4.1)–(4.2)

$$Q^{\text{rev}} = T \left( -s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A},\text{in,l}}(T, p) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A},\text{in}} + s_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{A},\text{out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{A},\text{out,g}} + s_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{C},\text{out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{C},\text{out}} \right) \quad (4.19)$$

$$P_{\text{el}}^{\text{rev}} = - \left( h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A},\text{in,l}}(T, p) - T \cdot s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A},\text{in,l}}(T, p) \right) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A},\text{in}} + \left( h_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{A},\text{out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) - T \cdot s_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{A},\text{out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) \right) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{A},\text{out,g}} + \left( h_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{C},\text{out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) - T \cdot s_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{C},\text{out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) \right) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{C},\text{out}} \quad (4.20)$$

Unter Berücksichtigung der Temperatur, der Gaszusammensetzung und der Druckverhältnisse auf der Anode und der Kathode kann aus der Entropiebilanz (Gleichung (4.19)) die dem System im reversiblen Fall zu- oder abzuführende Wärme  $Q^{\text{rev}}$  berechnet werden. Aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (Gleichung (4.20)) folgt analog die dem System zuzuführende reversible elektrische Leistung  $P_{\text{el}}^{\text{rev}}$ .

Aus diesen beiden Größen lassen sich, wie bereits in Kapitel 2 erläutert, die zugehörigen Größen spezifischer reversibler Arbeitsbedarf  $w_{\text{t}}^{\text{rev}}$  und spezifische reversible Wärmemenge  $q^{\text{rev}}$  berechnen, indem die entsprechenden extensiven Größen auf die

produzierte Wasserstoffmenge  $G_{\text{H}_2}^{\text{C,out}} = I/2/F$  bezogen werden. Unter Verwendung der Materialbilanzen ergeben sich damit folgende Beziehungen.

$$\begin{aligned}
 q^{\text{rev}} &= \frac{Q^{\text{rev}}}{G_{\text{H}_2}^{\text{C,out}}} \\
 &= T \cdot \left( -s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,in,l}}(T, p) \cdot \left( 1 + \frac{1}{2} \cdot \frac{x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}} + \frac{x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} s_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{A,out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) \cdot \frac{1}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}} \right. \\
 &\quad \left. + s_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{C,out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) \cdot \frac{1}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}} \right) \quad (4.21)
 \end{aligned}$$

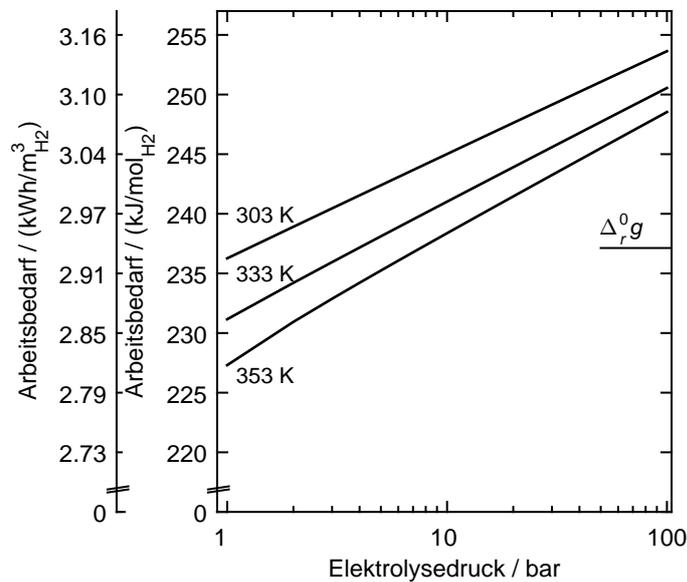
$$\begin{aligned}
 w_{\text{t}}^{\text{rev}} &= \frac{p_{\text{el}}^{\text{rev}}}{G_{\text{H}_2}^{\text{C,out}}} \\
 &= - \left( h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,in,l}}(T, p) - T \cdot s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,in,l}}(T, p) \right) \cdot \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}} + \frac{x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}} \right) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left( h_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{A,out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) - T \cdot s_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{A,out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) \right) \cdot \frac{1}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}} \\
 &\quad + \left( h_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{C,out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) - T \cdot s_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{C,out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) \right) \cdot \frac{1}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}} \quad (4.22)
 \end{aligned}$$

Die Größe  $q^{\text{rev}}$  beschreibt dabei die Wärmemenge, die pro Mol produzierten Wasserstoffs freigesetzt wird ( $q^{\text{rev}} < 0$ ) oder dem Elektrolyseur zugeführt werden muss ( $q^{\text{rev}} > 0$ ), um diesen unter isothermen Bedingungen zu betreiben. Gleichermaßen steht  $w_{\text{t}}^{\text{rev}}$  für den minimal notwendigen elektrischen Arbeitsbedarf zur Produktion eines Mols Wasserstoff unter den entsprechenden Temperatur- und Druckbedingungen sowie der entsprechenden Gaszusammensetzung in den Kompartimenten.

Unter Vorgabe der Temperatur- und Druckbedingungen und der Verwendung der Fundamentalgleichung zur Berechnung der Enthalpie und Entropie (Gleichungen (4.10)–(4.15)) können damit die Größen  $q^{\text{rev}}$  und  $w_{\text{t}}^{\text{rev}}$  berechnet werden.

Da für die vorliegende Arbeit vor allem der Druckeinfluss auf den spezifischen elektrischen Arbeitsbedarf von Bedeutung ist, soll dieser im Folgenden in einem relevanten Druckbereich analysiert werden.

Abbildung 4.3 zeigt diese Druckabhängigkeit (gleicher Druck auf Anode und Kathode,  $p = p^{\text{A}} = p^{\text{C}}$ ) des Arbeitsbedarfs für drei unterschiedliche Temperaturen unter Berücksichtigung realen Gasverhaltens und für gesättigte Bedingungen. Zum Vergleich ist die freie Enthalpie unter Standardbedingungen ( $\Delta_{\text{R}}^0 g$  mit  $T^0 = 298,15 \text{ K}$ ,  $p^0 = 100 \text{ kPa}$ ) aufgetragen. Für alle Temperaturen steigt der zu erwartende



**Abbildung 4.3:** Spezifischer reversibler elektrischer Arbeitsbedarf als Funktion des Elektrolysedrucks (symmetrische Druckbedingungen) bei drei verschiedenen Temperaturen 300 K, 333 K und 353 K sowie Wassersättigung auf der Anode und der Kathode.

Arbeitsbedarf in Abhängigkeit des Drucks logarithmisch an. Eine höhere Temperatur bewirkt grundsätzlich einen niedrigeren Arbeitsbedarf. Im Vergleich zum großen Sockelbetrag für die Wasserspaltung sind die Einflüsse des Drucks und der Temperatur allerdings gering. Für kleine Drücke und besonders bei hohen Temperaturen ist eine leichte Abweichung vom logarithmischen Verhalten zu erkennen, die auf den bei diesen Bedingungen vergleichsweise hohen Wasseranteil zurückzuführen ist. Dieser Effekt wird in der Literatur bei der Berechnung des Arbeitsbedarfs häufig vernachlässigt. In diesem Fall wird, statt der Partialdrücke von Sauerstoff und Wasserstoff, der anliegende Anoden- bzw. Kathodendruck verwendet. Eine weiterhin oft getroffene Annahme ist die des idealen Gasverhaltens. Beide Vereinfachungen werden im Folgenden kurz näher diskutiert.

Dazu werden die beiden genannten Sonderfälle aus Gleichung (4.22) abgeleitet. Aus dem Vergleich der drei Fälle können gut bekannte Einflüsse identifiziert und der Einfluss dieser Vereinfachungen verdeutlicht werden.

Zunächst wird das ideale Gasverhalten betrachtet. Für die Enthalpie und die Entropie gelten in diesem Fall folgende Beziehungen (VDI, 2013).

$$h(T, p, x_\alpha) = h(T, x_\alpha) = \sum_\alpha x_\alpha \left( h_\alpha(T^0) + \int_{T^0}^T c_{p,\alpha}(\tau) d\tau \right) \quad (4.23)$$

$$s(T, p, x_\alpha) = \sum_\alpha x_\alpha \left( s_\alpha(T^0, p^0) + \int_{T^0}^T \frac{c_{p,\alpha}(\tau)}{\tau} d\tau - R \ln \frac{p_\alpha}{p^0} \right) \quad (4.24)$$

Damit folgt aus Gleichung (4.21) die reversible spezifische Wärme.

$$\begin{aligned} q^{\text{rev}} = & T \cdot \underbrace{\left( -s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,in,l}}(T, p^0) + \frac{1}{2} \cdot s_{\text{O}_2}^{\text{A,out,g}}(T, p^0) + s_{\text{H}_2}^{\text{C,out,g}}(T, p^0) \right)}_{=T \cdot \Delta_r s(T, p^0)} \\ & - R \cdot T \cdot \ln \left[ \left( \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{A}}}{p^0} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{C}}}{p^0} \right) \right] \\ & + \underbrace{\left( \frac{1}{2} \cdot \frac{x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}} + \frac{x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}} \right)}_{q_*^{\text{dampf}}} \left( h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{C/A,out,g}}(T, p) - h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,out,l}}(T, p) \right) \quad (4.25) \end{aligned}$$

Hierin sind  $\Delta_r s$  die Reaktionsentropie der Wasserspaltung,  $p_{\text{O}_2}^{\text{A}}$  der Sauerstoffpartialdruck auf der Anode und  $p_{\text{H}_2}^{\text{C}}$  der Wasserstoffpartialdruck auf der Kathode. Die Partialdrücke der Produktgase lassen sich jeweils aus der Differenz des Gesamtdrucks im Kompartiment sowie des Sättigungsdampfdrucks bestimmen. Der letzte Term  $q_*^{\text{dampf}}$  berücksichtigt die Verdampfungswärme des Anteils, der als Flüssigwasser in den Elektrolyseur eintritt und ihn über die Gasphase zusammen mit den Produktgasen wieder verlässt.

Aus Gleichung (4.22) kann analog die spezifische elektrische Arbeit bestimmt werden. Unter Hinzunahme der Definition der spezifischen freien Enthalpie  $g$  für die einzelnen Komponenten unter konstanten Druck und Temperaturbedingungen,

$g = h - Ts$ , folgt dann aus Gleichung (4.26) die häufig für den spezifischen elektrischen Arbeitsbedarf zu findende Beziehung.

$$\begin{aligned}
 w_t^{\text{rev}} = & \underbrace{-g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,in,l}}(T, p) + \frac{1}{2} \cdot g_{\text{O}_2}^{\text{out,A,g}}(T, p^0) + g_{\text{H}_2}^{\text{out,C,g}}(T, p^0)}_{=\Delta_r g(T, p^0)} \\
 & - R \cdot T \cdot \ln \left[ \left( \frac{p_{\text{O}_2}^{\text{A}}}{p^0} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{C}}}{p^0} \right) \right] \\
 & + \frac{1}{2} \underbrace{\left( g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,out,g}} - g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,in,l}} \right)}_{=0} \frac{x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}} + \underbrace{\left( g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{C,out,g}} - g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,in,l}} \right)}_{=0} \frac{x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}} \quad (4.26)
 \end{aligned}$$

Die ersten drei Terme bilden die freie Reaktionsenthalpie von Wasser  $\Delta_r g$  unter Standard-Druckbedingungen und einer gegebenen Temperatur. Der Temperatureinfluss wird meist separat aus einer Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität entsprechend den Gleichungen (4.23) und (4.24) ermittelt. Für diese Berücksichtigung sind entsprechende empirische Gleichungen für die Stoffe Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser hinreichend dokumentiert und z. B. in VDI (2013) zu finden. Der vierte Term berücksichtigt die Abweichung des Sauerstoff- und Wasserstoffdrucks vom Standarddruck. Dieser resultiert aus der entsprechenden Druckabhängigkeit der Entropie. Die Flüssigphase von Wasser befindet sich mit der Gasphase im Gleichgewicht. Damit ist die freie Enthalpie beider Phasen gleich und die letzten beiden Terme in Gleichung (4.26) sind null.

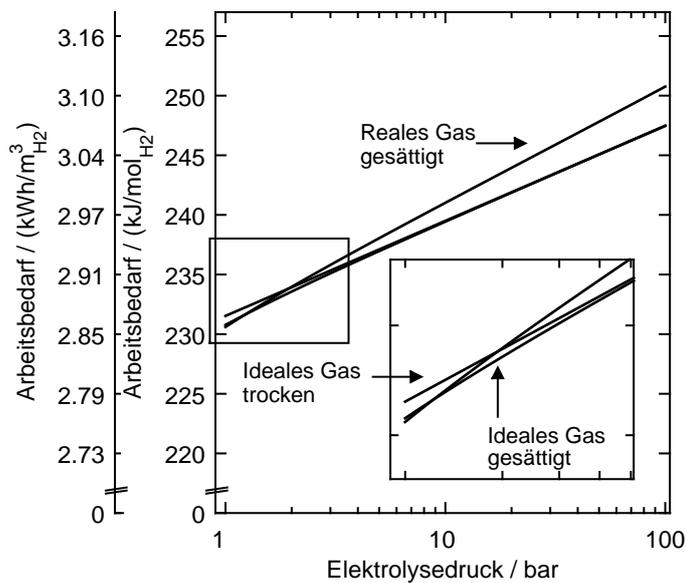
Die vereinfachte Betrachtung unter Vernachlässigung der Wasseranteile in den Gasphasen der Kompartimente führt auf die folgende Beziehung zur Berechnung des spezifischen Wärme- sowie des elektrischen Arbeitsbedarfs.

$$\begin{aligned}
 q^{\text{rev}} = & T \cdot \underbrace{\left( -s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,in,l}}(T, p) + \frac{1}{2} \cdot s_{\text{O}_2}^{\text{out,A,g}}(T, p^0) + s_{\text{H}_2}^{\text{out,C,g}}(T, p^0) \right)}_{=T \cdot \Delta_r s(T, p^0)} \\
 & - R \cdot T \cdot \ln \left[ \left( \frac{p^{\text{A}}}{p^0} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{p^{\text{C}}}{p^0} \right) \right] \quad (4.27)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 w_t^{\text{rev}} = & \underbrace{-g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,in,l}}(T, p) + \frac{1}{2} \cdot g_{\text{O}_2}^{\text{out,A,g}}(T, p^0) + g_{\text{H}_2}^{\text{out,C,g}}(T, p^0)}_{=\Delta_r g(T, p^0)} \\
 & + R \cdot T \cdot \ln \left[ \left( \frac{p^{\text{A}}}{p^0} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left( \frac{p^{\text{C}}}{p^0} \right) \right] \quad (4.28)
 \end{aligned}$$

Im Vergleich zu den Gleichungen (4.25) und (4.26) werden nun statt der Partialdrücke die totalen Drücke an der Anode und der Kathode zur Berechnung verwendet. Zusätzlich entfällt der Term zur Berücksichtigung der Verdampfungswärme bei der Berechnung des spezifischen Wärmebedarfs.

In Abbildung 4.4 ist der spezifische reversible elektrische Arbeitsbedarf für reales Gasverhalten sowie unter der Annahme idealen Gasverhaltens mit und ohne Berücksichtigung der Wassersättigung in Abhängigkeit eines symmetrischen Elektrolysedrucks und einer Temperatur von  $T^{\text{Ely}} = 333 \text{ K}$  dargestellt.

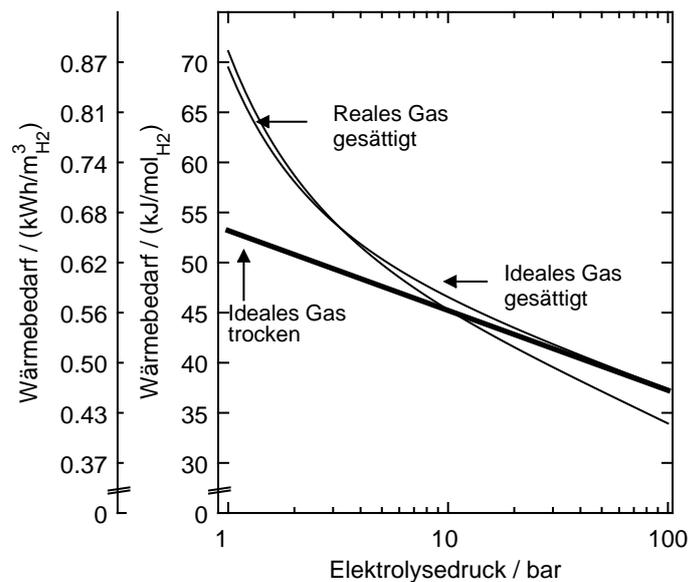


**Abbildung 4.4:** Spezifischer reversibler elektrischer Arbeitsbedarf als Funktion des Elektrolysedrucks (symmetrische Druckbedingungen) bei einer Temperatur von 333 K. Vergleich der Annahme idealen Gasverhaltens (trockenes und gesättigtes Gas) sowie realen Gasverhaltens.

Aus dem Vergleich der Annahme idealen Gasverhaltens unter trockenem bzw. gesättigten Bedingungen (Ausschnitt in Abbildung 4.4) wird deutlich, dass der spezifische reversible elektrische Arbeitsbedarf nahe Atmosphärendruck unter der Annahme trockenem Gases leicht überschätzt wird. Dies ist mit einem um den Satttdampfdruck verringerten Produktgasdruck im Fall gesättigter Gase verbunden, der sich positiv auf den Energiebedarf der Reaktion auswirkt. Allerdings ist der Unterschied nur sehr gering (maximal 0,5 % bei 1 bar) und nimmt durch die Druckunabhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks mit steigendem Druck weiter ab.

Der Unterschied zur dritten Kurve, die die Berücksichtigung des realen Gasverhaltens beinhaltet, wird vor allem im Bereich hoher Drücke deutlich. So wird der

spezifische Arbeitsbedarf bei einem Elektrolysedruck von 100 bar um etwa 1 % unterschätzt. Bei einem Druck von 300 bar erhöht sich die Abweichung auf rund 2 %. Die Abweichung ist zwar gering. Dennoch zeigt diese Betrachtung, dass die Annahme des idealen Gasverhaltens bei der Berechnung des reversiblen Arbeitsbedarfs zu einer Unterschätzung des Arbeitsbedarfs führt.



**Abbildung 4.5:** Spezifischer reversibler Wärmebedarf als Funktion des Elektrolysedrucks (symmetrische Druckbedingungen) bei einer Temperatur von 333 K. Vergleich der Annahme idealen Gasverhaltens (trockenes und gesättigtes Gas) sowie realen Gasverhaltens.

In Abbildung 4.5 ist der spezifische reversible Wärmebedarf unter den genannten Bedingungen dargestellt. Für alle betrachteten Fälle liegen die Werte im positiven Bereich. Dem Elektrolyseur ist also zur Durchführung der Reaktion Wärme zuzuführen. Besonders auffällig ist hier der Einfluss der Berücksichtigung der gesättigten Gase im niedrigen Druckbereich. Der vergleichsweise hohe Wasseranteil im Gas führt zu einem erhöhten Wärmebedarf, der durch die Verdampfung des zunächst flüssig vorliegenden Wassers auftritt. Für steigende Drücke gleichen sich die beiden Kurven, die ideales Gasverhalten berücksichtigen, durch den abnehmenden Wasseranteil im Gas an. Die Wasseraufnahmefähigkeit der Gase ist unter Berücksichtigung des realen Gasverhaltens geringer, was in einem geringeren Wärmebedarf resultiert.

### 4.3 Irreversible Betrachtung

Die reversible Betrachtung im vorherigen Abschnitt stellt eine theoretische Grundlage für weiterführende Analysen dar. In Kapitel 2 wurden bereits bei den Betrachtungen zur Betriebsführung mit der Überspannung und dem Faradayschen Wirkungsgrad zwei Aspekte genannt, die zu einer Abweichung vom reversiblen Arbeitsbedarf des Elektrolyseurs führen. Deren Einflüsse auf den Arbeitsbedarf werden im Folgenden nur kurz qualitativ diskutiert. Eine detaillierte Betrachtung des Einflusses der Überspannung und des Faradayschen Wirkungsgrads auf den elektrischen Arbeitsbedarf erfolgt in Kapitel 5 im Rahmen der Systemanalyse. Hier steht zunächst die Betrachtung der Einfluss auf den spezifischen Wärmebedarf im Vordergrund.

Unter Berücksichtigung der erfolgten Überlegungen zu den beiden Kenngrößen Überspannung und Faradayscher Wirkungsgrad aus Kapitel 2 (Gleichung (2.9)) sowie dem Zusammenhang  $U_{\text{rev}} = w_t^{\text{rev}} / 2 / F$  folgt für die spezifische elektrische Arbeit

$$w_t = \frac{w_t^{\text{rev}} + 2F\Delta U (\psi)}{\epsilon_{\text{H2}}} \quad (4.29)$$

$$w_t = w_t^{\text{rev}} + \frac{2F}{\epsilon_{\text{H2}}} \cdot (U^{\text{rev}} \cdot (1 - \epsilon_{\text{H2}}) + \Delta U) \quad (4.30)$$

Außerdem kann unter Berücksichtigung der Gleichungen (4.1), (4.21) und (4.30) folgende Gleichung zur Ermittlung des irreversiblen Wärmebedarfs formuliert werden.

$$q_t = q^{\text{rev}} - \frac{2F}{\epsilon_{\text{H2}}} (U^{\text{rev}} (1 - \epsilon_{\text{H2}}) + \Delta U) + q^{\text{dampf}} \quad (4.31)$$

Für die Überspannung  $\Delta U$  wird ein für PEM-Elektrolyseure übliches Stromdichte-Überspannung-Paar ( $i = 1 \text{ A/cm}^2$ ,  $\Delta U = 0,5 \text{ V}$ ) angenommen. Der Faradaysche Wirkungsgrad wird unter Berücksichtigung der Gleichungen (4.32) und (4.33) wie folgt berechnet.

$$\epsilon_{\text{H2}} = \frac{G_{\text{H2}}^{\text{C,out}}}{I/2F} \quad (4.32)$$

$$G_{\text{H2}}^{\text{C,out}} = \frac{I}{2F} - G_{\text{H2}}^{\text{per}} - \zeta_{\text{rek}}^{\text{C}} \cdot G_{\text{O2}}^{\text{per}} \quad (4.33)$$

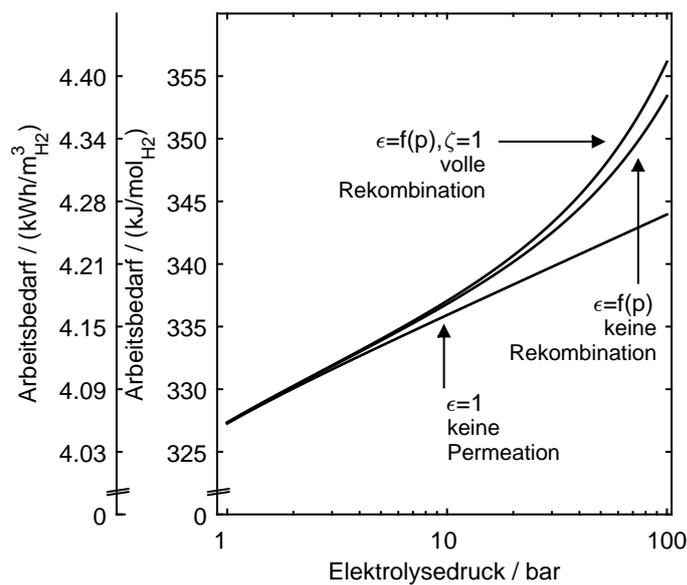
Bezüglich des Ausmaßes der Rückreaktion  $\zeta_{\text{rek}}^{\text{C}}$  wird zwischen den drei Fällen einer vollständigen Rekombination der permeierenden Gase ( $\zeta = 1$ ), einer nicht stattfindenden Rekombination permeierender Gase ( $\zeta = 0$ ) und einer nicht vorhandenen Permeation unterschieden.

Zur Bestimmung der Wasserstoffpermeation wird auf die aus Kapitel 3 erhaltene Beschreibung zurückgegriffen (Gleichung (4.34)). Für Sauerstoff wird ein Permeabilitätskoeffizient von Ito *et al.* (2011) verwendet (Gleichung (4.35)).

$$G_{\text{H}_2}^{\text{per}} = k_{\text{H}_2}^{\text{eff}} \cdot \frac{(p_{\text{H}_2}^{\text{C}} - p_{\text{H}_2}^{\text{A}})}{\delta_{\text{m}}} \cdot A \quad (4.34)$$

$$G_{\text{O}_2}^{\text{per}} = k_{\text{O}_2}^{\text{eff}} \cdot \frac{(p_{\text{O}_2}^{\text{A}} - p_{\text{O}_2}^{\text{C}})}{\delta_{\text{m}}} \cdot A \quad (4.35)$$

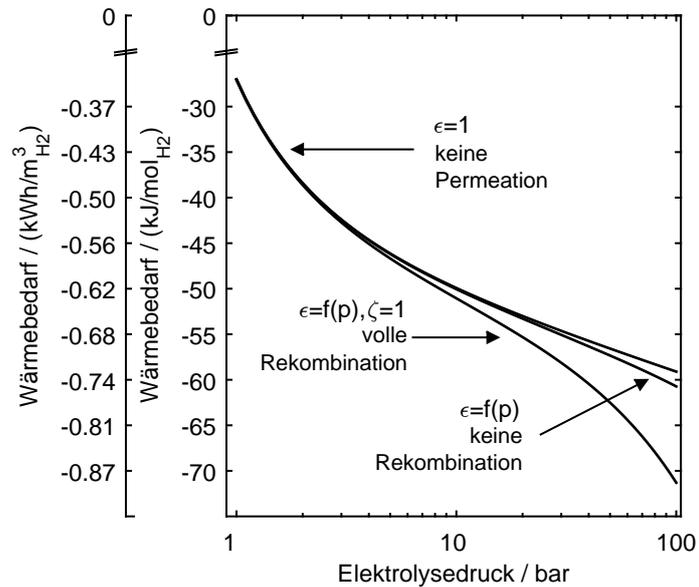
In Abbildung 4.6 ist der entsprechende druckabhängige elektrische Arbeitsbedarf



**Abbildung 4.6:** Spezifischer Wärmebedarf als Funktion des Elektrolysedrucks (symmetrische Druckbedingungen) bei einer Temperatur von 333 K, einer Überspannung von  $\Delta U = 0,5 \text{ V}$ , effektiven Permeationskoeffizienten von  $k_{\text{H}_2}^{\text{eff}} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$  und  $k_{\text{O}_2}^{\text{eff}} = 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$  sowie einer Membrandicke von  $\delta_{\text{m}} = 180 \mu\text{m}$

dargestellt. Dabei ist der reversible Anteil unter Berücksichtigung realen Gasverhaltens berechnet worden. Zu beachten ist zunächst der große zusätzliche spezifische elektrische Arbeitsbedarf für alle drei Fälle. Der Einfluss der Permeation wächst mit steigendem Betriebsdruck, wobei die zusätzlichen Verluste durch eine Rekombination eher gering ausfallen.

In Abbildung 4.7 ist zu erkennen, dass die irreversible Betrachtung den Wärmebedarf entscheidend beeinflusst. Die berücksichtigte Überspannung von 0,5 V führt zu



**Abbildung 4.7:** Spezifischer Wärmebedarf als Funktion des Elektrolysedrucks (Parameter wie Abbildung 4.6)

einem Wärmeüberschuss (negativer Wärmebedarf) der eine Kühlung des Elektrolyseurs notwendig macht.

Ein Vergleich der Gleichungen (4.30)–(4.31) zeigt, dass der separat ausgewiesene zusätzliche elektrische Arbeitsbedarf durch die Überspannung vollständig in Wärme umgewandelt wird. Dies führt mit zunehmender Zellspannung zu einer Abnahme der zuzuführenden Wärme bzw. macht eine Kühlung des Elektrolyseurs notwendig. Bei einer Berücksichtigung der Rekombination stellt die zusätzlich notwendige Wasserspaltung eine weitere Wärmequelle dar, die die abzuführende Wärmemenge deutlich erhöht.



## Kapitel 5

# Vergleich von Konzepten zur Druckwasserstofferzeugung

Im Fokus dieses Kapitels steht der Vergleich unterschiedlicher Konzepte zur Druckwasserstofferzeugung, die durch eine Kombination des Elektrolyseurs mit einer Speisepumpe und einem mechanischen Verdichter möglich sind. Dadurch besteht grundsätzlich die Möglichkeit, dass der Elektrolysedruck vom gewünschten Lieferdruck abweicht.

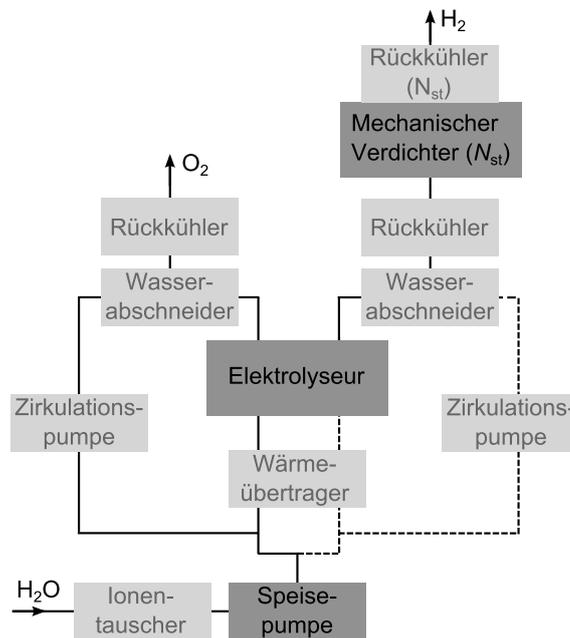
In den letzten Jahren wurden zwei dieser Konzepte von verschiedenen Gruppen in der wissenschaftlichen Literatur auf ihren elektrischen Arbeitsbedarf zur Wasserstoffproduktion und Verdichtung untersucht. Allerdings sind die grundsätzliche Herangehensweise der einzelnen Veröffentlichungen sowie die Betrachtung der Konzepte innerhalb einer Veröffentlichung teilweise inkonsistent. Zudem sind die erhaltenen Ergebnisse bzgl. des Arbeitsbedarfs der Konzepte widersprüchlich.

Daher wird in diesem Kapitel die Kombination der Wasserstofferzeugung und einer mechanischen Verdichtung näher beleuchtet. Den beiden bisher betrachteten Konzepten wird dazu im Rahmen dieser Arbeit ein drittes Konzept hinzugefügt. Die drei Konzepte werden zunächst erläutert und für die zusätzlich benötigten Komponenten werden auf Basis des in Kapitel 4 vorgestellten Gleichungssatzes konsistente Modelle zur Berechnung des druckabhängigen reversiblen Arbeitsbedarfs formuliert. Zudem werden für alle Modelle zur Berechnung der spezifischen Enthalpie und Entropie unter Kenntnis der Temperatur und des Drucks die Zustandsgleichungen aus den Gleichungen (4.13)–(4.15) verwendet. Für Lieferdrücke zwischen 1 und 100 bar wird damit zunächst der reversible Arbeitsbedarf der drei Konzepte berechnet. Auf Basis des reversiblen Bedarfs werden intrinsische Nachteile der Konzepte aufgezeigt. Danach wird zur Berechnung des tatsächlichen Arbeitsbedarfs die Entropieproduktion durch irreversible Prozesse berücksichtigt. Die hier vorzustellenden Analysen und

Ergebnisse basieren dabei auf einer bereits vorab veröffentlichten eigenen Arbeit (Bensmann *et al.*, 2013).

## 5.1 Beschreibung der Konzepte zur Druckwasserstoffherzeugung

Abbildung 5.1 zeigt die betrachtete Systemkonfiguration zur Erzeugung von Druckwasserstoff. Dem Elektrolyseur sind demnach eine Wasserversorgung vor- und eine Gasbehandlung nachgeschaltet. Die nachgeschaltete Gasbehandlung ist notwendig, da die produzierten Gase wassergesättigt vorliegen. Zudem wird je nach Anlagenkonfiguration restliches Flüssigwasser aus dem überstöchiometrischen Betrieb mitgeführt. Eine erste Trennung des 2-Phasen-Gemisches erfolgt in dem direkt an den Elektrolyseur anschließenden Wasserbehälter. Anschließend wird das wassergesättigte Gas von Elektrolysetemperatur auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Dies geschieht mit einer Rückkühleinheit, in der zusätzlich auskondensiertes Wasser in einem Kondensatabscheider abgetrennt wird. Falls der erforderliche Lieferdruck unterhalb des



**Abbildung 5.1:** Mögliche Komponenten eines Systems zur Druckwasserstoffherzeugung. Unterschieden wird zwischen Komponenten mit vernachlässigbarem elektrischem Arbeitsbedarf (hellgrau) und in dieser Analyse berücksichtigten Komponenten (dunkelgrau).

Elektrolysedrucks liegt, wird Wasserstoff in einem mehrstufigen mechanischen Verdichter mit Zwischenkühlung über Rückkühler nachverdichtet. Der Sauerstoff wird in der Regel ohne weiteren Nutzen an die Umgebung abgeführt. Eine weitere Verwendung würde zusätzliche Prozessschritte erfordern, deren Aufwand sich im Verhältnis zum zusätzlichen Nutzen meist nicht rentiert. Zur Wasserversorgung gehört eine Zirkulationspumpe, die das überschüssige Wasser vom Zellausgang zum -eingang zurückführt. Zusätzlich liefert ggf. eine Speisepumpe die durch die Reaktion konsumierte Wassermenge auf dem notwendigen Betriebsdruck nach. Das Wasser wird zuvor in einem Ionentauscher entionisiert und in einem Wärmeübertrager auf Elektrolysetemperatur erwärmt.

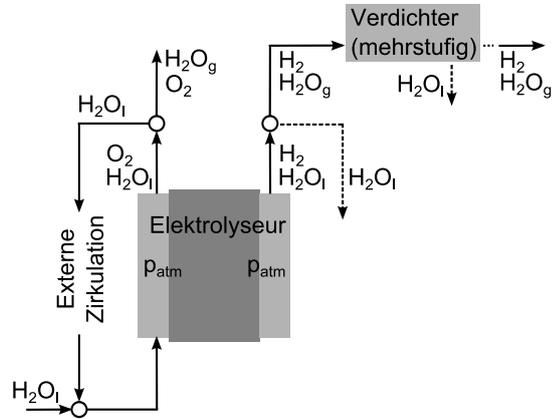
Drei der genannten Komponenten werden in der folgenden Analyse explizit mit ihrem elektrischen Arbeitsbedarf berücksichtigt. Dies sind der Elektrolyseur selbst, die Speisepumpe sowie der mechanische Verdichter. Die weiteren Komponenten, wie z. B. die Zirkulationspumpe, der Wärmeübertrager oder die Mess- und Regelstrecken, werden unabhängig vom betrachteten Konzept grundsätzlich zum Betrieb benötigt und ihr elektrischer Arbeitsbedarf unterscheidet sich nur unwesentlich in Abhängigkeit des betrachteten Konzepts. Zudem ist, wie bereits in Kapitel 2 erläutert, der elektrische Arbeitsbedarf dieser Komponenten im Vergleich zur Gesamtanlage vernachlässigbar.

Aus der Kombination der drei zu berücksichtigenden Komponenten resultieren drei Konzepte zur Produktion und Verdichtung von Wasserstoff. Diese sind in Abbildung 5.2 skizziert. Bei Konzept I (Abbildung 5.2 (a)) wird der Elektrolyseur unter atmosphärischen Bedingungen betrieben. Die Speisepumpe muss daher für dieses Konzept nicht betrachtet werden. Der Produktwasserstoff wird bei Atmosphärendruck produziert. Der Lieferdruck wird dann mittels eines mechanischen Verdichters erreicht. Je nach Lieferdruck wird diese Verdichtung mehrstufig mit Zwischenkühlung ausgeführt.

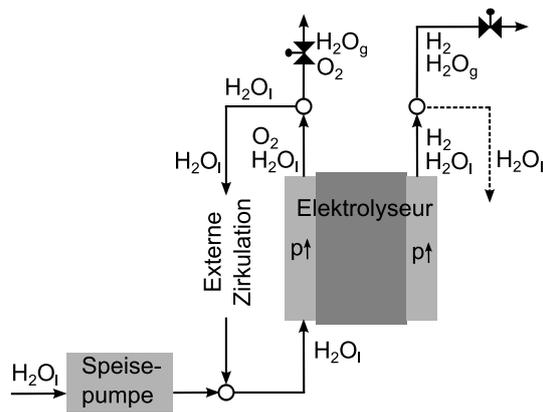
Im Fall von Konzept II (Abbildung 5.2 (b)) wird der Elektrolyseur mit Hilfe zweier Druckregler beidseitig auf Lieferdruck betrieben. Das Wasser wird zuvor in der Speisepumpe auf den Elektrolysedruck angehoben und dann dem Zirkulationskreislauf zugeführt. Eine mechanische Verdichtung des Produktwasserstoffs ist nicht notwendig.

Bei Konzept III (Abbildung 5.2 (c)) kann neben der mechanischen Wasserstoffverdichtung auch auf die Speisepumpe verzichtet werden. Der Elektrolyseur wird in diesem Fall unter asymmetrischen Druckbedingungen betrieben. Während Wasserstoff an der Kathode, wie bei Konzept II, auf Lieferdruck erzeugt wird, findet die Wasserspaltung an der Anode unter atmosphärischen Druckbedingungen statt.

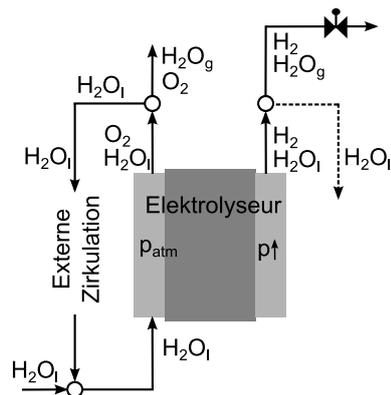
(a) Atmosphärische Elektrolyse und mechanische Verdichtung



(b) Wasserkompression und symmetrische Druckelektrolyse



(c) Asymmetrische Druckelektrolyse



**Abbildung 5.2:** Schemata der drei betrachteten Konzepte zur Druckwasserstoffherzeugung.

In den letzten Jahren wurde der Arbeitsbedarf für die Wasserstoffproduktion mittels Konzept I und II in diversen Publikationen berechnet und miteinander verglichen. Die Analysen kommen bezüglich des benötigten Arbeitsbedarfs zu stark unterschiedlichen Ergebnissen. Zur Einordnung der eigenen Untersuchungen werden im Folgenden die wichtigsten Ergebnisse aus den zugehörigen Analysen genannt. Danach wird auf Basis der Modellgleichungen aus Kapitel 2 der eigene Vergleich der drei vorgestellten Konzepte durchgeführt.

## 5.2 Vergleich Konzept I und II

Alle im Folgenden diskutierten Analysen basieren auf einem von LeRoy *et al.* (1980) formulierten thermodynamischen Grundgerüst. In LeRoy *et al.* (1980) dient dies zur Berechnung der thermoneutralen Spannung eines alkalischen Elektrolyseurs unter Berücksichtigung der Temperatur- und Druckabhängigkeit sowie des Einflusses der Elektrolytkonzentration. Ein Vergleich unterschiedlicher Wasserstoffproduktionsrouten ist allerdings nicht Gegenstand der Veröffentlichung.

Die erste vergleichende Analyse verschiedener Konzepte wurde von Onda *et al.* (2004) veröffentlicht. Hierin wird die Wasserstoffproduktion und -verdichtung im Druckbereich zwischen 1 und 700 bar berücksichtigt. Verglichen werden die atmosphärische Elektrolyse mit mechanischer Verdichtung, hier Konzept I, und die symmetrische Druckelektrolyse, hier Konzept II. Zwar wird das thermodynamische Gerüst von LeRoy *et al.* (1980) verwendet, allerdings wird der Einfluss der Gasfeuchte auf den Wasserstoffpartialdruck vernachlässigt. Vor allem bei niedrigen Drücken hat dieser Einfluss auf den reversiblen Arbeitsbedarf einen relevanten Einfluss (vgl. auch mit Analyse Kapitel 4). Zur Berechnung des Arbeitsbedarfs der mechanischen Verdichtung wird ein vierstufiger Verdichter angenommen. Sowohl für den Verdichter als auch für die im Fall von Konzept II benötigte Speisepumpe ist der Wirkungsgrad ein variabler Parameter. Heraus gehoben wird das Ergebnis mit einem angenommenen mechanischen Wirkungsgrad (Speisepumpe und Verdichter) von 50 % bei einem Lieferdruck von 100 bzw. 400 bar. Für den Elektrolyseur werden keine Verluste berücksichtigt. Die Berechnungen ergeben, dass Konzept I unter diesen Bedingungen einen um 4 bzw. 5 % höheren Arbeitsbedarf zur Wasserstoffproduktion aufweist.

Eine vergleichbare Analyse wurde von Laoun (2007) durchgeführt. Allerdings weichen die quantitativen Ergebnisse stark von denen von Onda *et al.* (2004) veröffentlichten ab. Zwar wird auch hier ein geringerer Arbeitsbedarf für Konzept II ermittelt, allerdings werden Unterschiede von bis zu 20 % ausgewiesen. Diese resultieren wahrscheinlich aus dem unterschiedlichen Arbeitsbedarf für die mechanische Verdichtung.

Allerdings ist in der Veröffentlichung keine Gleichung zur Berechnung dieses Bedarfs angegeben.

Eine ausführliche Analyse mit qualitativ unterschiedlichen Ergebnissen wurde von Roy *et al.* (2006) veröffentlicht. Auch hier wurden Konzept I und II verglichen. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit der reversiblen Zellspannung des Elektrolyseurs wurde zwar das Modell von LeRoy *et al.* (1980) verwendet. Allerdings wurde für die Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Zellspannung sowie für die Verdichterarbeit ideales Gasverhalten angenommen. In dieser Analyse wird für die symmetrische Druckelektrolyse (Konzept II) ein bis zu 16 % höherer Arbeitsbedarf ausgewiesen. Die Differenz zwischen Konzept I und II wächst mit steigenden Lieferdrücken. In dieser Betrachtung gehen neben dem Arbeitsbedarf des nun irreversibel betrachteten Elektrolyseurs, der Speisepumpe und des Verdichters auch der Arbeitsbedarf weiterer zusammengefasster peripherer Komponenten und Verluste durch Gasleckagen mit in die Berechnung ein.

Die genannten Studien zeigen große Unterschiede in der Art und Weise der Betrachtung und in den Schlussfolgerungen bezüglich des zu favorisierenden Konzeptes. Für einen aussagekräftigen Vergleich ist eine Analyse aller drei Konzepte auf einem gemeinsamen modelltheoretischen Grundgerüst notwendig, die im Folgenden vorgenommen wird. Dazu werden die notwendigen Gleichungssätze zur Bestimmung des Arbeitsbedarfs der Einzelkomponenten auf Basis der thermodynamischen Gleichungen aus Kapitel 4 ermittelt.

### **5.3 Komponentenmodelle und zusätzliche Überlegungen**

Zunächst werden die aus den vorherigen Kapiteln 3 und 4 gewonnenen Erkenntnisse herangezogen, um das Modell des Elektrolyseurs für die spätere Verwendung zu komplettieren. Daran anschließend wird sowohl das Modell für die Speisepumpe als auch das für den Verdichter analog zum Vorgehen bei der Behandlung des Elektrolyseurs aus Kapitel 4 ermittelt. In diesem Zusammenhang wird kurz näher auf den Einfluss der Gasfeuchte auf den Betrieb des Verdichters eingegangen. Dieser ist für die weitere Diskussion sowohl im Kontext dieser Untersuchung als auch für die spätere Betrachtung in Kapitel 6 von Bedeutung.

## Elektrolyseur

In Kapitel 4 wurde bereits der notwendige Gleichungssatz zur Berechnung der spezifischen elektrischen Arbeit des Elektrolyseurs hergeleitet. Aus Gründen der Vollständigkeit ist dieser hier erneut in den Gleichungen (5.1) und (5.2) gezeigt.

$$\begin{aligned}
 w_t^{\text{rev}} = & - \left( h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,in,l}}(T, p) - T \cdot s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{A,in,l}}(T, p) \right) \cdot \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}} + \frac{x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}} \right) \\
 & + \frac{1}{2} \left( h_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{A,out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) - T \cdot s_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^{\text{A,out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) \right) \cdot \frac{1}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A,out}}} \\
 & + \left( h_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{C,out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) - T \cdot s_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^{\text{C,out,g}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O},*}) \right) \cdot \frac{1}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C,out}}} \quad (5.1)
 \end{aligned}$$

$$w_t = \frac{w_t^{\text{rev}} + 2F \cdot \Delta U}{\epsilon_{\text{H}_2}} \quad (5.2)$$

Für den reversiblen Fall lässt sich die notwendige elektrische Arbeit unter alleiniger Kenntnis der Betriebstemperatur und des Betriebsdrucks sowie der Gaszusammensetzung auf der Anode und der Kathode aus Gleichung (5.1) bestimmen. Zur Berechnung des irreversiblen Bedarfs aus Gleichung (5.2) sind zusätzlich die Überspannung sowie der Faradaysche Wirkungsgrad notwendig.

In Kapitel 2 wurde bereits erläutert, dass die Überspannung des Elektrolyseurs entscheidend durch die anliegende Stromdichte beeinflusst wird. Zur Wahl der im Rahmen dieser Analyse gewählten Betriebsparameter wird eine Literaturübersicht über zwischen 2010 und 2012 experimentell bestimmten Stromdichte-Zellspannungs-Beziehungen herangezogen (Carmo *et al.*, 2013). Diese Analyse bezieht sich auf Elektrolyse-Einzelzellen mit Iridium als Anoden- und Platin als Kathodenkatalysator sowie einer Nafion<sup>®</sup>-Membran und einer Betriebstemperatur von 80 °C. Aus dem Vergleich der dort zitierten Studien wird ersichtlich, dass selbst bei der Verwendung von gleichen Katalysatormaterialien und Betriebstemperaturen deutliche Unterschiede in der Zellspannung auftreten. So liegt die Spannbreite der Zellspannung bei einer Stromdichte von 1 A/cm<sup>2</sup> zwischen 1,6 und 1,8 V. Dieser Bereich stellt für PEM-Elektrolyseure nach dem heutigen Stand der Technik einen guten Kompromiss aus Investitions- und Betriebskosten dar.

Im Rahmen dieser Analyse spielt insbesondere die Wahl des Betriebsdrucks des Elektrolyseurs eine wichtige Rolle. Daher werden die bisher in der Literatur gesammelten Erkenntnisse zum Druckeinfluss auf die Überspannung kurz zusätzlich separat betrachtet.

Die veröffentlichten experimentellen Ergebnisse und Analysen zum Einfluss des Betriebsdrucks auf die Gesamtzellspannung, vor allem bei höheren Stromdichten,

sind widersprüchlich. Aus der Literatur zur Festoxid-Elektrolyse ist bekannt, dass der negative Einfluss eines Anstiegs der Gleichgewichtsspannung bei Anheben des Betriebsdrucks mit steigenden Stromdichten durch andere Effekte überlagert wird (z. B. Bernadet *et al.* (2015); Henke *et al.* (2014)). Aus den Analysen mit Betriebsdrücken bis zu 30 bar wird gefolgert, dass sich die Aktivierungs- und Diffusionsüberspannungen mit steigendem Druck reduzieren, während der ohmsche Verlust druckunabhängig ist. Dies führt zu niedrigeren Zellspannungen bei höheren Drücken.

Ein qualitativ gleiches Verhalten wurde auch in verschiedenen Arbeiten für PEM-Wasserelektrolyse beobachtet. In Millet und Grigoriev (2013) wurden Experimente mit symmetrischen Drücken von 25 bar auf der Anode und der Kathode sowie bei atmosphärischen Bedingungen ebenfalls für zwei verschiedene Temperaturen untersucht. In Waidhas (2012) wurden drei verschiedene Drücke (100 bar, 50 bar und 1 bar) angelegt. In Grigoriev *et al.* (2009b) werden U-i-Kennlinien bei 1 bar und 50 bar für symmetrischen Betrieb verglichen. Aus allen Experimenten geht für kleine Stromdichten unter  $0,1 \text{ A/cm}^2$  hervor, dass die beim höchsten Druck aufgenommene Kurve die höchste Zellspannung aufweist, während unter atmosphärischen Bedingungen die niedrigste Zellspannung vorliegt. Bei steigenden Stromdichten nähern sich die Kurven an und weisen im weiteren Verlauf einen Schnittpunkt auf. Danach driften sie für höhere Ströme wieder auseinander. Allerdings liegen die Schnittpunkte bei den Messungen von Millet und Grigoriev (2013) und Grigoriev *et al.* (2009b) eher im Bereich von  $0,5\text{--}1 \text{ A/cm}^2$  während diese in Waidhas (2012) bereits bei Stromdichten unter  $0,1 \text{ A/cm}^2$  auftreten. Zudem ist der beschriebene Effekt zwar sichtbar, allerdings deutlich weniger stark ausgeprägt. Als mögliche Erklärung für den positiven Einfluss des Drucks auf die Zellspannung wird zum einen eine Reduzierung der Transportverluste für möglich gehalten, die auf kleinere Sauerstoffblasen an der Anode zurück zu führen ist (Suermann *et al.*, 2016). Zum anderen deuten Analysen auf eine Verbesserung der Kinetik und der daraus resultierenden Reduzierung der Aktivierungsüberspannung an der Anode hin (Suermann *et al.*, 2016), die die Autoren durch eine Druckkorrektur der Austauschstromdichte erklären. Die genaue Identifikation der dahinter liegenden physikalischen Prozesse erfordert allerdings weitere Untersuchungen.

Dem stehen die Ergebnisse aus Smolinka *et al.* (2015) und Millet *et al.* (2015) entgegen. Die gemessenen Strom-Spannungskurven für 50 bar, 30 bar, 10 bar und 1 bar in Smolinka *et al.* (2015) weisen für Stromdichten bis zu  $3 \text{ A/cm}^2$  keine Schnittpunkte auf. Die Zellspannung steigt mit steigendem Druck für alle Stromdichten an. Noch deutlicher fällt das Resultat in Millet *et al.* (2015) aus, wo ebenfalls vier Drücke zwischen 50 bar und 1 bar untersucht wurden. Auch hier ist kein positiver Druckeinfluss im Bereich hoher Stromdichten sichtbar. Die Autoren halten fest, dass die Experimente

keine Rückschlüsse auf einen positiven Effekt des Drucks auf die Aktivierungs- und Diffusionsüberspannung zulassen. Ebenso wurde in Mališ *et al.* (2016) für Zelldrücke bis zu 7 bar kein Einfluss auf die Leitfähigkeit der Membran und damit auf die ohmschen Verluste festgestellt. Allerdings wird hier in Bezug auf die Langzeitstabilität ein negativer Einfluss hoher Drücke im Zusammenhang mit hohen Temperaturen beobachtet.

Zusammenfassend zeigen diese Untersuchungen, dass für eine genaue Einschätzung des Druckeinflusses auf die Überspannung und die individuellen Beiträge detailliertere Analysen der einzelnen möglichen Effekte notwendig sind. Eine gute Zusammenfassung der bisherigen Erkenntnisse ist z. B. in Suermann *et al.* (2016) zu finden.

Für den nachfolgenden Vergleich der Konzepte soll der Elektrolyseur in einem konkreten Arbeitspunkt betrieben werden. Dazu wird auf Basis der zuvor erfolgten Ausführungen eine typische Stromdichte von  $1 \text{ A/cm}^2$  bei einer Überspannung von  $\Delta U = 0,5 \text{ V}$  ausgewählt. Eine Druckabhängigkeit der Zellspannung muss hier nicht separat berücksichtigt werden, da dieser Effekt im verwendeten Überblick von (Carmo *et al.*, 2013), der verschiedenen experimentellen Untersuchungen zugrunde liegt, bereits durch das Ausweisen einer Spanne für die gemessene Zellspannung integriert ist.

Ebenso muss der Faradaysche Wirkungsgrad für die weiteren Analysen bekannt sein. Dieser wird hier ausgehend von Gleichung (4.32) und (4.33) aus folgender Beziehung berechnet.

$$\epsilon_{\text{H}_2} = \left( 1 - \frac{G_{\text{H}_2}^{\text{per}}}{I/2F} \right) \quad (5.3)$$

Dazu wurde ausgehend von experimentellen Analysen (z. B. (Ito *et al.*, 2011)) angenommen, dass ein Wasserstoffverlust auf Grund von Rekombination von Wasserstoff und Sauerstoff an der Kathode auf Grund der geringen Sauerstoffpermeation im asymmetrischen Druckbetrieb vernachlässigbar ist ( $G_{\text{O}_2}^{\text{per}} \ll G_{\text{H}_2}^{\text{per}}$ ).

Aus den Ausführungen in Kapitel 2 wird deutlich, dass bzgl. der Wasserstoffpermeation bei hohen Druckdifferenzen im Elektrolysebetrieb keine experimentellen Befunde zur Verfügung stehen. Daher wird in dieser Arbeit aus einer Kombination eigener Befunde für moderate Druckdifferenzen sowie einer modelltheoretischen Beschreibung für hohe Differenzdrücke aus der Brennstoffzellen-Literatur zurück gegriffen.

Wie in Kapitel 3 beschrieben wurde in einer eigenen Analyse die Wasserstoffpermeation für Druckdifferenzen für bis zu 20 bar experimentell charakterisiert. In

diesem Druckbereich konnte die Permeation gut unter Annahme eines diffusiven Wasserstofftransports mit dem Wasserstoffpartialdruck als Triebkraft beschrieben werden. Daher wird hier die zuvor erhaltene Beschreibung (Gleichung (4.34)) verwendet.

$$G_{\text{H}_2}^{\text{dif}} = k_{\text{H}_2}^{\text{eff}} \frac{(p_{\text{H}_2}^{\text{C}} - p_{\text{H}_2}^{\text{A}})}{\delta_{\text{m}}} A \quad (5.4)$$

Mit steigenden Differenzdrücken kann durch den Gradienten im Absolutdruck ein hydraulischer Wassertransport durch die Membran hervorgerufen werden (z. B. Weber und Newman (2007); Verbrugge und HILL (1990a,b)). Dieser Wassertransport kann mit Hilfe des Gesetzes von Darcy in eine Konvektionsgeschwindigkeit  $v_{\text{H}_2\text{O}}$  umgerechnet werden. Durch die Löslichkeit der Gase im Wasser führt der konvektive Wasserfluss zu einem zusätzlichen Gastransport über die Membran, der mit Gleichung (5.5) beschrieben werden kann.

$$G_{\text{H}_2}^{\text{kon}} = c_{\alpha} v_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2}^{\text{C}} \frac{k_{\text{hy,H}_2}^{\text{eff}} S_{\text{H}_2}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{p^{\text{C}} - p^{\text{A}}}{\delta_{\text{m}}} \quad (5.5)$$

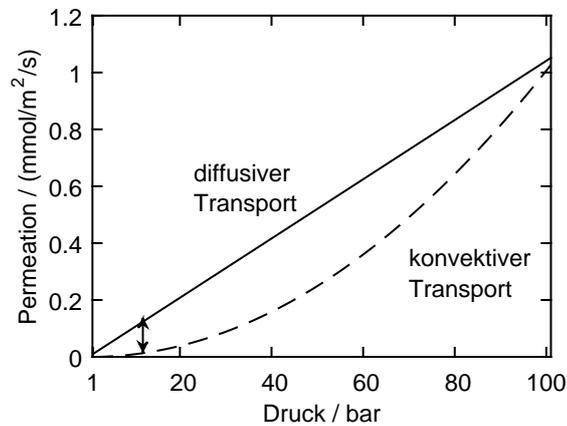
Eine gute Übersicht über Studien, die einen konvektiven Wassertransport durch Polymer-Membranen berücksichtigen, beziehungsweise über die dort zur Beschreibung dieses Effekts verwendeten Modelle, ist z. B. in Weber und Newman (2007) oder Krishna und Wesselingh (1997) zu finden. Die hier zur Verwendung der Gleichung (5.5) notwendigen Parameter und deren aus genannter Literatur entnommenen Werte sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

In Abbildung 5.3 sind sowohl der aus Gleichung (5.4) resultierende diffusive als auch der konvektive Permeatstrom (Gleichung (5.5)) für Kathodendrucke von einem bis 100 bar und atmosphärischen Anodendruck aufgetragen. Aus dem Verlauf der beiden Kurven ist gut zu erkennen, dass der konvektive Permeationsstrom im niedrigen Druckbereich nur einen kleinen Anteil an der Gesamtpermeation aufweist.

**Tabelle 5.1:** Verwendete Parameter zur Bestimmung des elektrischen Energiebedarfs des Elektrolyseurs.

Symbol	Wert	Einheit	Symbol	Wert	Einheit
$T$	333	K	$k_{\text{hy,H}_2}^{\text{eff}}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$\text{m}^2$
$x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{A}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T)$		$\mu_{\text{H}_2\text{O}}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$
$x_{\text{H}_2\text{O},*}^{\text{C}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T)$		$S_{\text{H}_2}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$\text{mol}/(\text{bar} \cdot \text{m}^3)$
$k_{\text{H}_2}^{\text{eff}}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$\text{mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$	$i$	1	$\text{A}/\text{m}^2$
$k_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$	$\text{mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{bar})$	$\Delta U$	0,5	V
$\delta_{\text{m}}$	180	$\mu\text{m}$			

Durch den quadratischen Druckeinfluss erreicht er allerdings im Bereich von 100 bar Kathodendruck einen ebenso großen Anteil wie der diffusive Transport.



**Abbildung 5.3:** Vergleich der Wasserstoffpermeation aus diffusivem und konvektivem Anteil.

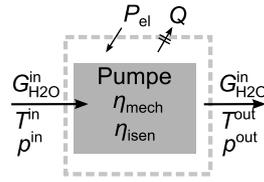
Aus diesem Vergleich lässt sich schlussfolgern, dass die Permeation im Druckbereich von 1 bis 20 bar mit dem gewählten diffusiven Ansatz aus Kapitel 3 gut zu beschreiben ist. Konvektive Einflüsse können daher in diesem Bereich vernachlässigt werden. Allerdings ist für Betriebsdrücke bis zu 100 bar die Berücksichtigung des konvektiven Anteils notwendig. Deshalb folgt unter Berücksichtigung beider Transporteinflüsse folgende Beziehung zur Beschreibung der Permeation, die ebenfalls von Verbrugge und HILL (1990a,b) verwendet wird.

$$G_{\text{H}_2}^{\text{per}} = G_{\text{H}_2}^{\text{dif}} + G_{\text{H}_2}^{\text{kon}} = k_{\text{H}_2}^{\text{eff}} \frac{(p_{\text{H}_2}^{\text{C}} - p_{\text{H}_2}^{\text{A}})}{\delta_{\text{m}}} A + p_{\text{H}_2}^{\text{C}} \frac{k_{\text{hy,H}_2}^{\text{eff}} S_{\alpha}}{\mu_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{p^{\text{C}} - p^{\text{A}}}{\delta_{\text{m}}} \quad (5.6)$$

Die im Folgenden zur Berechnung des spezifischen Arbeitsbedarfs des Elektrolyseurs verwendeten Parameter sind ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgeführt.

### Speisepumpe

Zur Berechnung des Arbeitsbedarfs der Speisepumpe (Abbildung 5.4) ist nur eine Komponente, flüssiges Wasser, zu berücksichtigen. Eine Gasphase liegt nicht vor. Daher kann der spezifische Arbeitsbedarf für die Speisepumpe unter Berücksichtigung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik sowie der Materialbilanz aus folgenden Gleichungen (5.7)–(5.9) berechnet werden.



**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung des Bilanzierungsbereichs der Speisepumpe.

$$0 = P_{el} + Q + h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}(T, p) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} - h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}(T, p) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} \quad (5.7)$$

$$0 = \frac{Q}{T} + s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}(T, p) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} - s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}(T, p) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} + S_{\text{irr}} \quad (5.8)$$

$$0 = G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} - G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} \quad (5.9)$$

Typischerweise wird die Berechnung des reversiblen Arbeitsbedarfs von Pumpen und Turbinen ausgehend von der Annahme eines isentropen, also reversibel-adiabaten Verhaltens, durchgeführt. Zudem findet der Energietransfer im reversiblen System ohne Triebkräfte statt. Interne Reibung und mechanische Verluste bleiben unberücksichtigt. Die Terme  $S_{\text{irr}}$  und  $Q$  können somit zu Null angenommen werden. Das Einsetzen der Materialbilanz und das Teilen durch den Stoffmengenstrom, der an Ein- und Austritt der Speisepumpe gleich ist, ergeben dann

$$w_f^{\text{rev}} = h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}(T, p) - h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}(T, p) \quad (5.10)$$

$$0 = s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}(T, p) - s_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}}(T, p). \quad (5.11)$$

Der reversible stoffmengenspezifische Arbeitsbedarf  $w_f^{\text{rev}}$  für eine Pumpe ist demnach eine Funktion des Eingangs- und Ausgangsdrucks sowie der Eingangstemperatur. Für gegebene Drücke und Eingangstemperaturen kann dann Gleichung (5.11) ausgewertet werden, um die Temperatur am Pumpenausgang zu berechnen. Der notwendige Arbeitsbedarf kann dann aus Gleichung (5.10) bestimmt werden.

Allerdings gibt der reversible Bedarf, wie bereits in Kapitel 4 am Beispiel des Elektrolyseurs diskutiert, kein vollständiges Bild des Arbeitsbedarfs der Speisepumpe, da die Entropieproduktion einen erheblichen Anteil am Gesamtbedarf aufweisen kann. Daher wird das reversible Modell um eine irreversible Betrachtung erweitert.

Die Speisepumpe ist der Kategorie der Fluidmaschinen, genauer der hydraulischen Maschinen, zuzuordnen. Der irreversible Arbeitsbedarf einer Pumpe ist abhängig von einer Vielzahl von Auslegungs- und Betriebsparametern. Für die genaue Bestimmung der Verlustquellen wird eine Modellierung der inneren Prozesse über eine Momenten-

**Tabelle 5.2:** Verwendete Parameter zur Bestimmung des elektrischen Energiebedarfs der Pumpe.

Symbol	Wert	Einheit	Symbol	Wert
$T^{\text{in}}$	298	K	$\eta_{\text{isen}}$	0,9
			$\eta_{\text{mech}}$	0,8

bilanz und kinetische Beziehungen benötigt. Diese Herangehensweise würde jedoch der Detailtiefe der anderen Modelle, wie des Elektrolyseurmodells, widersprechen.

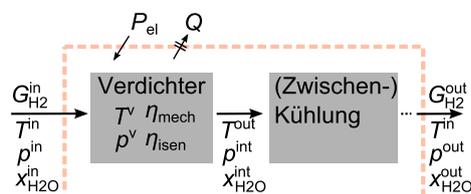
Ein weit verbreiteter alternativer Ansatz ist die Verwendung des isentropen und mechanischen Wirkungsgrades. Diese werden zumeist herstellerseitig ermittelt und auf Datenblättern zur Verfügung gestellt. Typische Werte für Pumpen sind ein mechanischer Wirkungsgrad  $\eta_{\text{mech}}$  von 90 % sowie ein isentroper Wirkungsgrad  $\eta_{\text{isen}}$  von 80 % (z. B. Tzimas *et al.* (2003)). Der Arbeitsbedarf kann dann mit Hilfe des reversiblen Bedarfs aus Gleichung (5.10) wie folgt berechnet werden.

$$w_t = \frac{w_t^{\text{rev}}}{\eta_{\text{isen}} \eta_{\text{mech}}} \quad (5.12)$$

Die im Folgenden zur Berechnung des spezifischen Arbeitsbedarfs der Speisepumpe verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

### Verdichter

Am Eintritt des Verdichters (Abbildung 5.5) liegt abhängig von der Eintrittstemperatur ein gesättigtes Gasphasengemisch aus Wasser und Wasserstoff vor. Zur Beschreibung einer einstufigen Verdichtung können daher aus den Gleichungen (4.1)–(4.3) folgende Gleichungen zur Ermittlung des Arbeitsbedarfs des Verdichters ermittelt werden.



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung des Bilanzierungsbereichs des mechanischen Verdichters.

$$0 = P_{el} + Q + h_{\text{H}_2,1+x}^{\text{in}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot G_{\text{H}_2}^{\text{in}} - h_{\text{H}_2,1+x}^{\text{out}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot G_{\text{H}_2}^{\text{out}} \quad (5.13)$$

$$0 = \frac{Q}{T_v} + s_{\text{H}_2,1+x}^{\text{in}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot G_{\text{H}_2}^{\text{in}} - s_{\text{H}_2,1+x}^{\text{out}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot G_{\text{H}_2}^{\text{out}} + S_{\text{irr}} \quad (5.14)$$

$$0 = G_{\text{H}_2}^{\text{in}} - G_{\text{H}_2}^{\text{out}} \quad (5.15)$$

Hierin sind  $h_{\text{H}_2,1+x}$  und  $s_{\text{H}_2,1+x}$  die auf den trockenen Wasserstoffvolumenstrom bezogene spezifische Enthalpie und Entropie des Wasser-Wasserstoff-Gemisches. Die Berechnung des reversiblen Arbeitsbedarfs ergibt sich unter Vernachlässigung der Entropieproduktion  $S_{\text{irr}}$ , Einsetzen der Materialbilanz sowie Beziehen des Arbeitsbedarfs auf den konstanten Stoffmengenstrom zu

$$w_i^{\text{rev}} = h_{\text{H}_2,1+x}^{\text{out}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) - h_{\text{H}_2,1+x}^{\text{in}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) + q \quad (5.16)$$

$$0 = \frac{q}{T} + s_{\text{H}_2,1+x}^{\text{in}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) - s_{\text{H}_2,1+x}^{\text{out}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (5.17)$$

Der elektrische Arbeitsbedarf des Verdichters ist demnach neben dem Eingangs- und Ausgangsdruck sowie der Ein- und Ausgangstemperatur auch eine Funktion der Gasfeuchte. Anders als bei der Speisepumpe führt die Verdichtung von Wasserstoff im Fall der isentropen Verdichtung zu einer signifikanten Erwärmung des Gases. Die Wasserstofftemperatur sollte allerdings in technischen Ausführungen auf 135 °C beschränkt werden (API, 1995). Somit ist je nach Lieferdruck eine mehrstufige Verdichtung des Gases mit Zwischenkühlung nach jeder Verdichterstufe erforderlich. Da für die Zwischenkühlung von einer effektiven Rückkühlung ausgegangen wird, erfolgt diese ohne Zufuhr von elektrischer Energie.

Aus Gleichung (5.17) und der Annahme adiabaten Verhaltens ( $q = 0$ ) kann aus den Gasfeuchten, der Gaseintrittstemperatur sowie der maximalen Gastemperatur und dem Eintrittsdruck der maximale Austrittsdruck bestimmt werden. Anschließend kann dann mit diesen Angaben aus Gleichung (5.16) der stoffmengenspezifische Arbeitsbedarf des Verdichters ermittelt werden.

Wie auch bei der Speisepumpe muss beim Verdichter ebenfalls der zusätzliche Arbeitsbedarf auf Grund einer Entropieproduktion berücksichtigt werden. Dieser zusätzliche Arbeitsbedarf ist unter anderem abhängig vom Verdichtungsverhältnis, vom Wasserstoff-Volumenstrom, dem Verdichtervolumen, der Rotationsgeschwindigkeit sowie geometrischen Parametern und dem verwendeten Material. Auch hier wird vereinfachend die Beschreibung über den isentropen und den mechanischen Wirkungsgrad gewählt. Typischerweise werden unabhängig vom Betriebsdruck für Verdichter ebenfalls Werte von  $\eta_{\text{mech}} = 90\%$  sowie  $\eta_{\text{isen}} = 80\%$  (z. B. Tzimas *et al.* (2003)) angenommen.

Der Arbeitsbedarf des Verdichters kann dann mit Hilfe des reversiblen Bedarfs aus Gleichung (5.16) wie folgt berechnet werden.

$$w_t = \frac{w_t^{\text{rev}}}{\eta_{\text{isen}} \eta_{\text{mech}}} \quad (5.18)$$

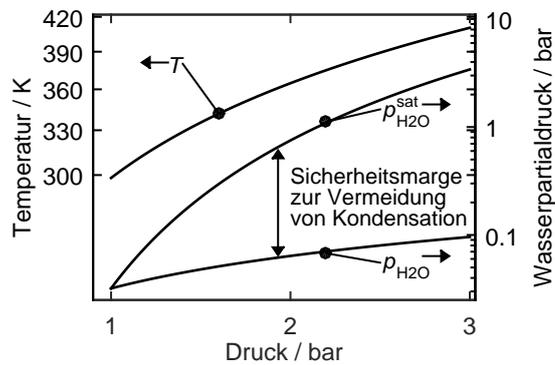
Die angestellten Überlegungen setzen voraus, dass eine mehrstufige Verdichtung mit Zwischenkühlung des feuchten Wasserstoffs ohne vorherige Trocknung möglich ist. Der Wasserstoff wird im Elektrolyseur nahezu oder vollständig gesättigt produziert. Spätestens die nachfolgende Kühlung führt zu einer Sättigung des Gases. Zwar könnte die Feuchte durch eine Gaserwärmung etwas reduziert werden, dies wirkt sich aber nachteilig auf den Arbeitsbedarf aus. Andererseits muss eine Kondensation des Wassers im Verdichter dringend vermieden werden, da Flüssigwasser zu Beschädigungen führen kann. Dazu muss der Mengenanteil des eintretenden Wasserdampfs während des Betriebs immer unter dem maximal möglichen Anteil liegen. Dieser wird durch die im Verdichter herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen bestimmt. Unter der Annahme idealen Gasverhaltens kann folgende Beziehung für eine Abschätzung herangezogen werden.

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} p^v \leq p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T^v) \quad (5.19)$$

Hierin ist  $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}$  der Mengenanteil am Eintritt des Verdichters,  $p^v$  ist der aktuelle Druck während der Verdichtung und  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$  ist der aktuelle Satttdampfdruck, abhängig von der aktuellen Temperatur  $T^v$  während der Verdichtung. Entscheidend ist damit das Verhältnis aus dem Druck- und Temperaturanstieg während der Verdichtung. In einem isentrop arbeitenden, idealen Verdichter ist die entsprechende Berechnung der Temperatur unter der Berücksichtigung des für Wasserstoff gültigen Isentropenkoeffizienten  $\kappa = 1,4$  aus Gleichung (5.20) möglich.

$$T^v = T^{\text{in}} \left( \frac{p^v}{p^{\text{in}}} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (5.20)$$

Abbildung 5.6 zeigt diesen Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur für den Fall einer Verdichtung um den Faktor drei sowie den entsprechenden Satttdampfdruck des Wasserdampfes bei der entsprechenden Gastemperatur. Sichtbar ist ein Anstieg des Wasserpartialdrucks um das Dreifache, der aus der Anhebung des Gesamtdrucks resultiert. Allerdings führt der starke Temperaturanstieg zu einem deutlich stärkeren Anstieg des Sättigungsdampfdrucks, der damit immer über dem aktuellen Wasserpartialdruck liegt. Der Unterschied zwischen beiden Drücken ist die Sicherheitsmarge zur Vermeidung von Kondensation. Diese Marge sollte in jedem Betriebszustand



**Abbildung 5.6:** Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur für den Fall einer Verdichtung um den Faktor drei. Zusätzlich ist der entsprechende Sattdampfdruck des Wasserdampfes bei der entsprechenden Gastemperatur angegeben.

groß genug sein, um auch eine mögliche Kondensation an Stellen zu vermeiden, an denen das Gas kälteren Teilen, wie z. B. Ventilen ausgesetzt ist, die zur abrupten Reduzierung des Sattdampfdruckes führen.

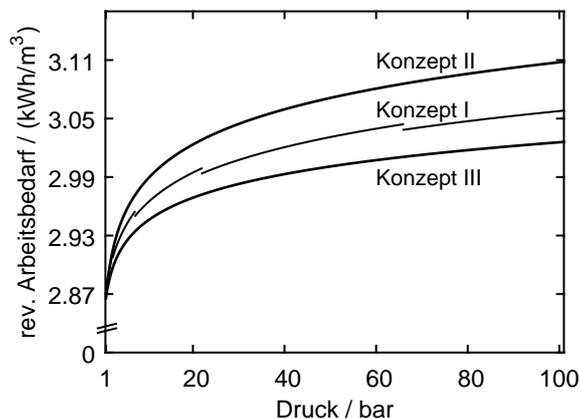
Damit sind die modelltheoretischen Voraussetzungen für den Vergleich der zuvor beschriebenen Konzepte zur Wasserstoffproduktion und Verdichtung geschaffen. Im Folgenden wird zunächst der reversible elektrische Arbeitsbedarf für die drei zuvor vorgestellten Konzepte ermittelt und die Ergebnisse werden miteinander verglichen. Anschließend wird zusätzlich Entropieproduktion durch irreversible Vorgänge für alle Prozesseinheiten berücksichtigt. Die im Folgenden zur Berechnung des spezifischen Arbeitsbedarfs der Verdichters verwendeten Parameter sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

**Tabelle 5.3:** Verwendete Parameter zur Bestimmung des elektrischen Energiebedarfs des Verdichters.

Symbol	Wert	Einheit	Symbol	Wert
$T^{\text{in}}$	298	K	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T^{\text{in}})$
$T_{\text{max}}^{\text{out}}$	408	K	$\eta_{\text{isen}}$	0,9
			$\eta_{\text{mech}}$	0,8

## 5.4 Konzeptvergleich auf Basis des reversiblen Arbeitsbedarfs

Mit Hilfe einer thermodynamischen Analyse eines Prozesses unter der Annahme reversiblen Verhaltens kann dessen minimal benötigter Arbeitsbedarf bestimmt werden. So ist es möglich die inhärenten Nachteile eines Betriebskonzeptes zu identifizieren. Daher erfolgt der Vergleich der drei beschriebenen Konzepte auch hier zunächst auf Basis der reversiblen Modelle für die drei beteiligten Prozesseinheiten, Elektrolyseur, Speisepumpe und Verdichter. Eine Entropieproduktion durch irreversible Prozesse, wie die Überspannung und den Faradayschen Wirkungsgrad beim Elektrolyseur sowie die Wirkungsgrade der Speisepumpe und des Verdichters wird zunächst nicht berücksichtigt. Die benötigten Parameter sind den Tabellen 5.1–5.3 aufgeführt.



**Abbildung 5.7:** Reversibler spezifischer elektrischer Arbeitsbedarf der Konzepte I, II und III für Lieferdrücke zwischen 1 und 100 bar und Parameter wie in Tabellen 5.1–5.3 gegeben.

Abbildung 5.7 zeigt den spezifischen reversiblen elektrischen Arbeitsbedarf der drei untersuchten Konzepte in Abhängigkeit des Wasserstoff-Lieferdrucks. Der Lieferdruck liegt in dieser Analyse zwischen 1 und 100 bar. Die Elektrolysetemperatur wird bei allen Konzepten auf 333 K festgesetzt.

Für einen Lieferdruck von 1 bar werden weder eine Speisepumpe (Konzept II) noch ein Wasserstoffverdichter (Konzept I) benötigt. Die Elektrolysebedingungen sind für alle Konzepte gleich. Entsprechend weisen sie den gleichen molaren Arbeitsbedarf auf. Dieser entspricht der druck- und temperaturabhängigen freien Reaktionsenthalpie für die Wasserspaltung ( $\Delta_r g = 237,13 \text{ kJ/mol} = 2,939 \text{ kWh/m}^3$ ), die bereits in Kapitel 4 eingeführt wurde.

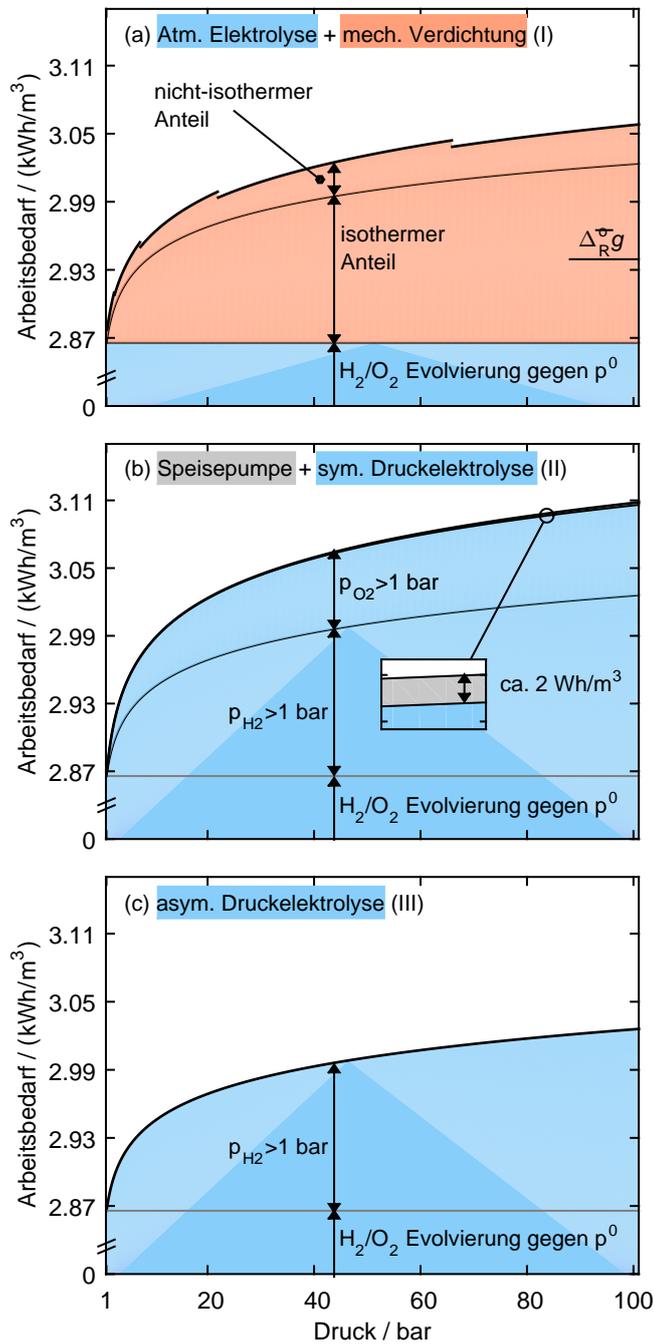
**Tabelle 5.4:** Spezifischer reversibler elektrischer Arbeitsbedarf in kWh/m<sup>3</sup> für einen Lieferdruck von 30 bar und Parametern wie in Tabellen 5.1–5.3 gegeben.

	Konzept I	Konzept II	Konzept III
<b>Speisepumpe</b>	<b>0,000</b>	<b>0,00066</b>	<b>0,000</b>
<b>Elektrolyseur</b>	<b>2,8658</b>	<b>3,0445</b>	<b>2,9834</b>
- Elektrolyse ( $p^0, T^0$ )	2,9393	2,9393	2,9393
- zuzüglich wegen $T \neq T^0, p_\alpha \neq p^0$	-0,0735	0,1052	0,0441
<b>Verdichter</b>	<b>0,1423</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
- isotherme Verdichtung	0,1167	-	-
- zuzüglich wegen nicht-isotherm	0,0256	-	-
<b>Reversibel summiert</b>			
kWh/m <sup>3</sup>	<b>3,0081</b>	<b>3,0452</b>	<b>2,9834</b>
kJ/mol	242,726	245,717	240,730
kWh/kg	33,712	34,128	33,435

Für steigende Lieferdrücke steigt der Arbeitsbedarf aller Konzepte mit logarithmischem Charakter. Die Unstetigkeit im Verlauf des Bedarfs von Konzept I sind mit der Notwendigkeit zusätzlicher Verdichterstufen zu erklären. Die Hinzunahme einer weiteren Stufe führt bei nur leicht steigendem Druckverhältnis zu einer Reduktion des Arbeitsbedarfs.

Zur Identifikation der individuellen Beiträge zu diesem kumulierten Arbeitsbedarf wird im Folgenden für alle drei Konzepte die Zusammensetzung aus den individuellen Einzelbeiträgen näher analysiert. Abbildungen 5.8 (a)-(c) zeigen den spezifischen Arbeitsbedarf als Funktion des Lieferdrucks. Die oberste Kurve der jeweiligen Abbildung repräsentiert den Gesamtarbeitsbedarf, der auch bereits in Abbildung 5.7 dargestellt ist. Die dünneren Linien geben Informationen über die einzelnen Beiträge zum Gesamtbedarf. Zudem wird in Tabelle 4.1 beispielhaft für den Lieferdruck von 30 bar der Arbeitsbedarf der einzelnen Prozesseinheiten aufgeführt. Zudem sind die teils druck- und temperaturabhängigen Beiträge separat ausgewiesen.

Im Fall von Konzept I wird der Elektrolyseur unabhängig vom Lieferdruck unter atmosphärischen Druckbedingungen betrieben. Daher ist der Arbeitsbedarf für die Elektrolyse für alle Lieferdrücke gleich (Abbildung 5.8 (a)). Durch die gewählte Temperatur von 60 °C und die um den Anteil des Wassers in der Gasphase reduzierten Partialdrücke der Produktgase liegt der Arbeitsbedarf für die Wasserspaltung leicht unter der freien Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen (2,86 kWh/m<sup>3</sup>). Zusätzlich wird eine mechanische Wasserstoffverdichtung auf den Lieferdruck benötigt. Der



**Abbildung 5.8:** Kumulierte Einzelbeiträge zum reversiblen spezifischen elektrischen Arbeitsbedarf von (a) Konzept I, (b) Konzept II und (c) Konzept III, jeweils berechnet für Lieferdrücke zwischen 1 und 100 bar und Parameter wie in Tabellen 5.1–5.3 gegeben.

Arbeitsbedarf für eine reversible und isotherme Verdichtung zeigt eine logarithmische Abhängigkeit. Allerdings ist die mechanische Verdichtung von Wasserstoff mit einer starken Wärmeentwicklung verbunden. Aufgrund der zuvor erwähnten Temperaturlimitierung während der Verdichtung wird hier von einer isentropen (reversiblen und adiabaten) Verdichtung in bis zu fünf Stufen mit Zwischenkühlung ausgegangen. Der Arbeitsbedarf für eine Verdichtung auf 30 bar beträgt so rund  $0,14 \text{ kWh/m}^3$ .

Im Fall von Konzept II wird der Elektrolyseur anoden- und kathodenseitig auf Lieferdruck betrieben. Dies führt zu einem lieferdruckabhängigen Arbeitsbedarf für die Elektrolyse. Dieser unterteilt sich in zwei Beiträge, die der Evolvierung des Wasserstoffs sowie des Sauerstoffs gegen den erhöhten Betriebsdruck geschuldet sind. Auf die Stoffmenge produzierten Wasserstoffs bezogen, beträgt der zusätzliche Arbeitsbedarf für die Sauerstoffevolvierung auf Grund der Stöchiometrie der Reaktion nur knapp die Hälfte. Durch die isotherme Betriebsweise des Elektrolyseurs ist der Arbeitsbedarf mit dem einer isothermen mechanischen Verdichtung vergleichbar. Bei einem Lieferdruck von 30 bar führt die notwendige Druckerhöhung der Produktgase trotz des positiven Einflusses der erhöhten Temperatur zu einer um rund  $0,11 \text{ kWh/m}^3$  (rund 3 %) höheren freien Reaktionsenthalpie. Die Erhöhung entspricht dem Aufwand zur isothermen Verdichtung der Gase. Zudem macht die symmetrische Betriebsweise die Bereitstellung des Eduktwassers durch eine Speisepumpe auf Betriebsdruck notwendig. Der Aufwand dieser Bereitstellung ist allerdings erwartungsgemäß gering ( $0,66 \text{ Wh/m}^3$ ) und fällt im Vergleich zum gesamten Arbeitsbedarf nicht ins Gewicht.

Die asymmetrische Betriebsweise des Elektrolyseurs bei Konzept III macht sowohl die externe mechanische Verdichtung des Wasserstoffs als auch die externe Speisepumpe überflüssig. Auch eine interne Sauerstoffverdichtung erfolgt nicht. Daher haben nur die lieferdruckabhängige Wasserstoffverdichtung und die erhöhte Temperatur einen Einfluss auf den Arbeitsbedarf. Bei 30 bar erfolgt eine Erhöhung der freien Reaktionsenthalpie um etwa  $0,044 \text{ kWh/m}^3$ .

Für den reversiblen Fall lässt sich zusammenfassend festhalten, dass Konzept III für alle Lieferdrücke den geringsten Arbeitsbedarf aufweist. Die beiden anderen Konzepte haben jeweils einen entscheidenden Nachteil. Der grundsätzliche Nachteil von Konzept II ist der erhöhte Anodendruck. Damit wird auch Sauerstoff auf höherem Druck produziert und der Arbeitsbedarf der Wasserspaltung wird entsprechend erhöht. Allerdings ist auch der Energiegehalt des produzierten Sauerstoffs größer als unter atmosphärischen Bedingungen. Eine Nutzung des Sauerstoffs in der chemischen Industrie oder die Entspannung in einer Turbine könnten diesen Nachteil relativieren. Allerdings bedeutet dies zusätzliche Investitionen und wird daher in der Regel nicht verfolgt.

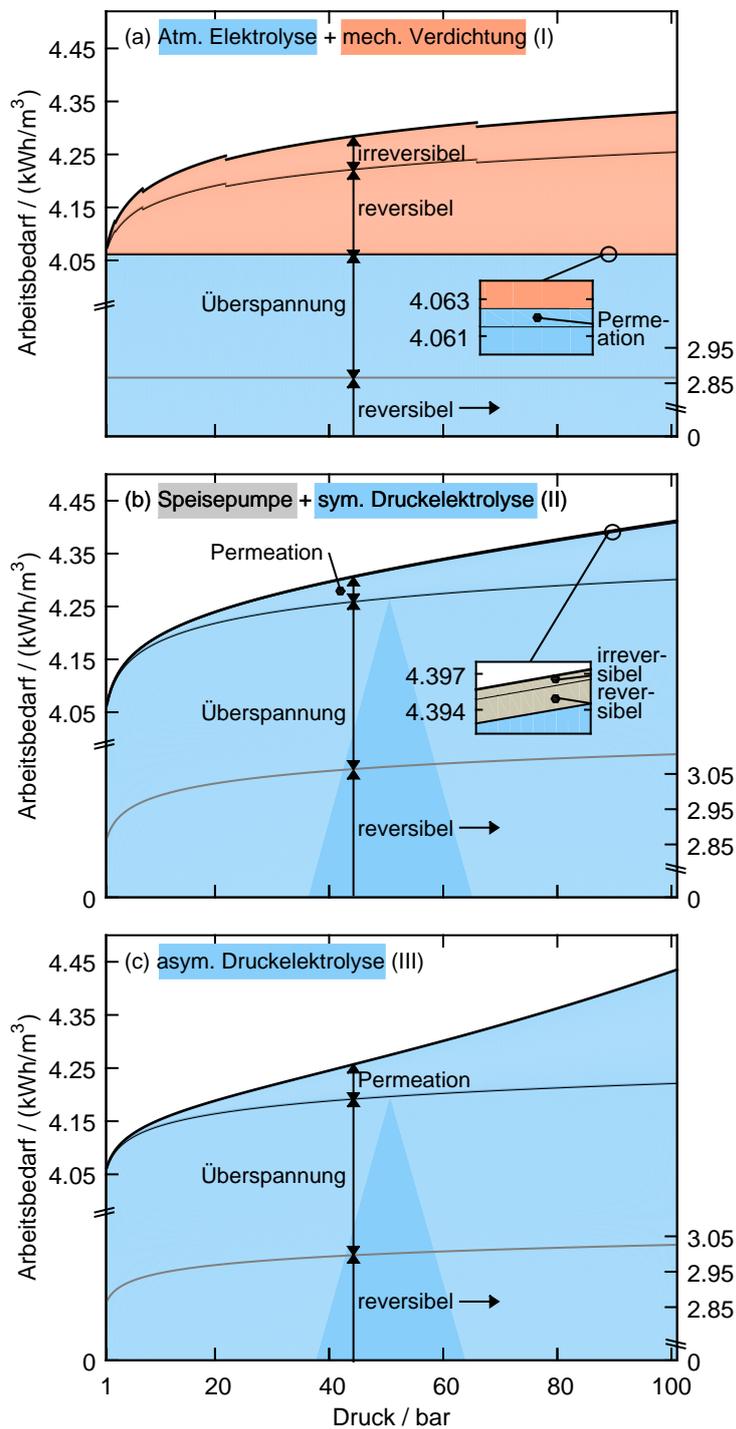
Der Nachteil von Konzept I ist die nicht-isotherme Wasserstoffverdichtung. Im Vergleich zur isothermen Erzeugung bei Konzept III, die den unteren Grenzfall bezüglich des elektrischen Arbeitsbedarfs eines Verdichters darstellt, erfolgt die mechanische Verdichtung unter erhöhter Wasserstofftemperatur. Diese Temperaturerhöhung und die damit verbundene Vergrößerung des Gasvolumens ziehen einen höheren Arbeitsbedarf nach sich. Der nicht-isotherme Anteil kann theoretisch durch eine Erhöhung der Anzahl der Verdichterstufen reduziert werden, da jede zusätzliche Zwischenkühlung die Gastemperatur absenkt. Der Grenzfall einer unendlichen Anzahl an Verdichterstufen entspricht dann ebenfalls einer isothermen Verdichtung. In der Realität ist diese Anzahl aus ökonomischer Sicht natürlich begrenzt. Das typische Verdichtungsverhältnis für Wasserstoff liegt zwischen zwei und vier.

## 5.5 Konzeptvergleich unter Berücksichtigung der Entropieproduktion

Im zweiten Schritt der Analyse soll untersucht werden, ob die fundamentalen Nachteile bestimmter Konzepte, die in der reversiblen Betrachtung identifiziert wurden, unter Berücksichtigung der Entropieproduktion eher verstärkt oder kompensiert werden.

Wie schon für den reversiblen Fall soll zum besseren Verständnis der Einflüsse die Identifikation der individuellen Beiträge zum spezifischen irreversiblen Gesamtarbeitsbedarf der drei Konzepte erfolgen. Abbildung 5.9 (a)-(c) zeigt den spezifischen Arbeitsbedarf der drei Konzepte als Funktion des Lieferdrucks. Die oberste Kurve der jeweiligen Abbildung repräsentiert wieder den Gesamtarbeitsbedarf. Die unterste Kurve stellt den reversiblen Arbeitsbedarf dar, der bereits in Abbildung 5.8 gezeigt wurde. Die dünneren Linien geben Informationen über die einzelnen Beiträge zum irreversiblen Gesamtbedarf. Zudem wird erneut beispielhaft der Lieferdruck von 30 bar genauer betrachtet. Der spezifische Arbeitsbedarf der einzelnen Prozesseinheiten für diesen Lieferdruck ist in Tabelle 4.2 aufgeführt.

In Abbildung 5.9 (a) wird der irreversible Arbeitsbedarf von Konzept I näher analysiert. Zu beachten ist der signifikante Anteil der kinetischen Verluste während der Elektrolyse, die bei etwa 40 % liegen. Da der Elektrolyseur bei atmosphärischem Druck betrieben wird, ist die Druckdifferenz und damit der Faradaysche Verlust durch Wasserstoffpermeation über die Membran marginal. Der Gesamtbedarf für die Elektrolyse ist bei Konzept I unabhängig vom Lieferdruck. Daher ist der ausgewiesene Bedarf bei einem Lieferdruck von 30 bar von rund  $4,06 \text{ kWh/m}^3$  für alle Lieferdrücke gültig. Der irreversible Anteil an der folgenden mechanischen Verdich-



**Abbildung 5.9:** Kumulierte Einzelbeiträge zum irreversiblen spezifischen elektrischen Arbeitsbedarf von (a) Konzept I, (b) Konzept II und (c) Konzept III, jeweils berechnet für Lieferdrücke zwischen 1 und 100 bar und Parameter wie in Tabellen 5.1–5.3 gegeben.

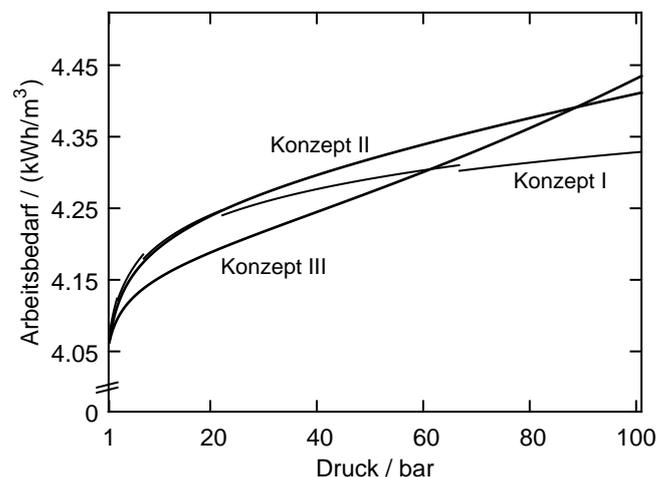
**Tabelle 5.5:** Spezifischer Energiebedarf in kWh/m<sup>3</sup> unter irreversiblen Bedingungen für einen Lieferdruck von 30 bar und Parameter wie in Tabellen 5.1–5.3 gegeben.

	Konzept I	Konzept II	Konzept III
<b>Speisepumpe</b>	<b>0,000</b>	<b>0,00093</b>	<b>0,000</b>
- reversible Bedingungen	-	0,00066	-
- zuzüglich wegen Wirkungsgradverlusten	-	0,00026	-
<b>Elektrolyseur</b>	<b>4,0630</b>	<b>4,2877</b>	<b>4,2349</b>
- reversible Bedignungen	<b>2,8658</b>	<b>3,0445</b>	<b>2,9834</b>
- zuzüglich wegen kinetischen Verlusten	1,1957	1,1957	1,1957
Faradaischen Verlusten	0,0015	0,0474	0,0558
<b>Verdichter</b>	<b>0,1977</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
- reversible Bedingungen	0,1423	-	-
- zuzüglich wegen Wirkungsgradverlusten	0,0554	-	-
<b>Irreversibel total</b>			
kWh/m <sup>3</sup>	<b>4,261</b>	<b>4,289</b>	<b>4,235</b>
kJ/mol	343,799	346,050	341,717
kWh/kg	47,753	48,067	47,461

tung des Wasserstoffs ist erheblich. Er beträgt am Beispiel der Verdichtung von 1 auf 30 bar etwa 40 % des reversiblen Arbeitsbedarfs des Verdichters.

Abbildung 5.9 (b) zeigt den druckabhängigen Arbeitsbedarf für Konzept II. Die kinetischen Verluste im Elektrolyseur sind druckunabhängig und äquivalent zu denen von Konzept I. Der Druckeinfluss auf die Permeationsverluste ist hier allerdings deutlich bemerkbar. Obwohl der Druck im Elektrolyseur bei Konzept II symmetrisch auf Anode und Kathode angehoben wird und es damit nicht zu einem absoluten Druckgradienten kommt, steigt der Partialdruckgradient des Wasserstoffs linear an. Dies führt unter Berücksichtigung des diffusiven Anteils der Permeation (Gleichung (5.4)) zu einer linearen Abhängigkeit zwischen dem Lieferdruck und den Permeationsverlusten. Im Fall eines Lieferdrucks von 30 bar beträgt dieser etwa  $0,05 \text{ kWh/m}^3$  (etwa 4 % der Verluste). Der Arbeitsbedarf der Speisepumpe ist wie schon im reversiblen Fall zu vernachlässigen.

Abbildung 5.9 (c) zeigt den Arbeitsbedarf von Konzept III. Zusätzlich zu den kinetischen Verlusten und des linearen Einflusses der Permeation führt der absolute lieferdruckabhängige Druckgradient zwischen Anode (1 bar) und Kathode nach Gleichung (5.5) zu einem zusätzlichen quadratischen Einfluss und damit zu größeren Permeationsverlusten. Bei einem Lieferdruck von 30 bar liegen diese um etwa 15 % höher als unter den symmetrischen Bedingungen von Konzept II.



**Abbildung 5.10:** Spezifischer elektrischer Arbeitsbedarf von Konzept I , Konzept II und Konzept III, jeweils berechnet unter Berücksichtigung der Entropieproduktion für Lieferdrücke zwischen 1 und 100 bar und Parameter wie in Tabellen 5.1–5.3 gegeben.

Abbildung 5.10 zeigt schließlich den Vergleich des Gesamtarbeitsbedarfs der drei Konzepte als Funktion des Lieferdrucks. Wie schon bei der individuellen Diskussion der Konzepte festgestellt wurde, steigt der Arbeitsbedarf unter Berücksichtigung der irreversiblen Prozesse stark an. Da dies hauptsächlich auf die in erster Näherung druckunabhängigen kinetischen Verluste während der Elektrolyse zurückzuführen ist, werden von diesem Anstieg alle Konzepte gleichermaßen beeinflusst.

Im Druckbereich unter 60 bar hat, wie schon im reversiblen Fall, Konzept III den geringsten Arbeitsbedarf. Den größten Einfluss zeigt die Berücksichtigung der irreversiblen Vorgänge im Fall von Konzept I. Die nicht-isotherme mechanische Verdichtung wirkt sich durch die logarithmische Abhängigkeit des Arbeitsbedarfs vom Verdichtungsverhältnis vor allem bei kleinen Lieferdrücken negativ aus. Der Gesamtarbeitsbedarf für die Wasserstoffproduktion und Verdichtung unterscheidet sich nur unwesentlich von dem für Konzept II. Für dieses ist verglichen mit Konzept III weiterhin die zusätzliche Sauerstoffverdichtung von Nachteil.

Die Verhältnisse ändern sich bei steigenden Lieferdrücken. Während die mechanische Verdichtung energetisch günstiger wird, steigt der negative Einfluss der Wasserstoffpermeation im Elektrolyseur auf den spezifischen Arbeitsbedarf. So liegt der Arbeitsbedarf von Konzept II ab einem Lieferdruck von etwa 20 bar mit steigendem Abstand über dem von Konzept I, da der Faradaysche Wirkungsgrad bei Konzept II linear mit dem Druck abnimmt aber bei Konzept I druckunabhängig ist. Da dieser Wirkungsgrad bei Konzept III eine quadratische Abhängigkeit vom Lieferdruck aufweist, liegt der spezifische Arbeitsbedarf von Konzept III ab einem Druck von rund 60 bar über dem von Konzept I und ab einem Lieferdruck von rund 85 bar sogar über dem von Konzept II. Für hohe Lieferdrücke ist daher eine mechanische Nachverdichtung energetisch günstiger als die direkte Produktion auf Lieferdruck.

Anders als in den eingangs betrachteten Analysen aus der Literatur, zeigt diese Untersuchung, dass die absoluten Unterschiede zwischen den drei Konzepten nur sehr klein sind. Die maximalen Unterschiede werden für hohe Lieferdrücke erreicht. So beträgt die maximale Differenz zwischen Konzept I und Konzept III, die bei einem Lieferdruck von 100 bar erreicht wird, etwa 4 %.

Im Vergleich zwischen Konzept I und II hat Konzept I ab einem Lieferdruck von 15 bar den niedrigeren elektrischen Arbeitsbedarf. Bei kleinen Lieferdrücken wirkt sich der schlechtere Wirkungsgrad der mechanischen Verdichtung negativ auf den Arbeitsbedarf von Konzept I aus. Bei steigenden Lieferdrücken ist verglichen mit Konzept II der atmosphärische Betriebsdruck auf Grund der geringeren reversiblen Zellspannung und der geringeren Permeationsverluste von Vorteil. Damit stimmen die hier erzielten Ergebnisse qualitativ mit denen von Roy *et al.* (2006) überein. Im

Gegensatz zu den Betrachtungen von Onda *et al.* (2004) und Laoun (2007) wurden dort die mechanischen Verluste des Verdichters realistischer bewertet.

Zusätzlich zu den beiden klassischen Konzepten wurde in dieser Arbeit Konzept III untersucht. Für kleine Lieferdrücke wirken sich die nicht notwendige mechanische Verdichtung sowie der atmosphärische Anodenbetrieb positiv auf den Arbeitsbedarf aus. Für steigende Lieferdrücke kompensieren die durch den asymmetrischen Betrieb hervorgerufenen Permeationsverluste sowohl den negativen Effekt der nicht-isothermen Verdichtung (Konzept I) als auch den der zusätzlichen Sauerstoffverdichtung im Fall von Konzept II. Diese hier vorgestellte Untersuchung zeigt damit, dass die Wasserstoffpermeation einen maßgeblichen Einfluss auf die qualitativen Unterschiede der Druckabhängigkeit des spezifischen Arbeitsbedarfs hat.

In Bezug auf die vorgestellten bisherigen Analysen der Konzepte, die durch unterschiedliche Modellierungsansätze und inkonsistenten Modelltiefen zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen gekommen sind, zeigt diese Analyse die Bedeutung eines Vergleichs auf Basis eines einheitlichen thermodynamischen Modells und der äquivalenten Berücksichtigung der irreversiblen Prozesse.

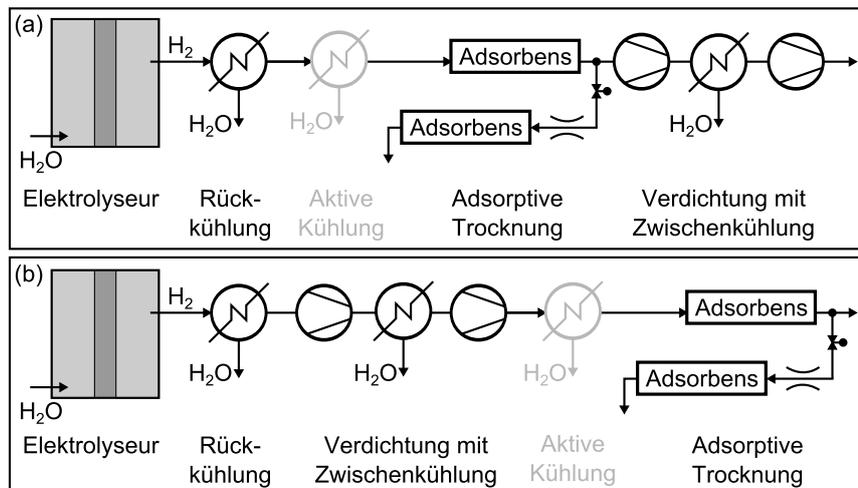
## Kapitel 6

# Druckwasserstofferzeugung im Power-to-Gas-Kontext

Während im vorherigen Kapitel der Vergleich der Optionen zur Wasserstofferzeugung auf hohem Druckniveau im Vordergrund stand, soll nun ein Gesamtsystem betrachtet werden, das neben der Erzeugung und Verdichtung von Wasserstoff auch die Gastrocknung beinhaltet. In Kapitel 2 wurde bei der Betrachtung der möglichen Wasserstoff-Anwendungsbereiche bereits dargelegt, dass bei der Wasserstoffbereitstellung neben dem Lieferdruck auch die geforderte Reinheit des Produktwasserstoffs eine wesentliche Randbedingung darstellt. Die effiziente Erzeugung von Wasserstoff unter Einhaltung dieser Bedingungen ist eine wichtige Voraussetzung für die Integration von Wasserstoff aus erneuerbaren Energien in die genannten Anwendungsgebiete.

Der druck- und feuchteabhängige Arbeitsbedarf der entsprechend notwendigen Prozesskette wurde allerdings bisher nicht systematisch untersucht. Im Rahmen der folgenden Analyse werden deshalb zwei Anlagen-Konfigurationen zur Wasserstofferzeugung und -trocknung betrachtet und miteinander verglichen. Diese sind in Abbildung 6.1 skizziert. Beide bestehen aus den in Kapitel 2 aufgeführten typischen Komponenten, unterscheiden sich aber in deren Anordnung im Verlauf des Gesamtprozesses. In der ersten Konfiguration (a) wird das im Elektrolyseur produzierte Gas zunächst getrocknet und danach mechanisch auf den gewünschten Lieferdruck verdichtet, sofern der Lieferdruck noch nicht durch den Elektrolyseur erreicht wurde. In der zweiten Konfiguration (b) erfolgt die Trocknung erst nach einer möglichen mechanischen Verdichtung am Ende des Prozesses.

Neben der Anordnung der Prozesseinheiten ist die Wahl des Betriebsdrucks der Einzelprozesse innerhalb der jeweiligen Konfiguration ein weiterer Freiheitsgrad. Deshalb werden die beiden Konfigurationen vor dem abschließenden Vergleich zunächst separat betrachtet und der Einfluss des Druckprofils der Anlage auf den Arbeitsbedarf



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung der untersuchten Anlagenkonfigurationen zur Wasserstoffherzeugung und -trocknung: (a) die Gastrocknung erfolgt vor der mechanischen Verdichtung und (b) eine mechanische Verdichtung ist der Gastrocknung vorgelagert.

der Einzelprozesse sowie den des Gesamtprozesses untersucht. Nach dem Vergleich der beiden Konfigurationen wird zusätzlich der Einfluss einer aktiven Kühlung vor der Gastrocknung analysiert.

Für diese Untersuchung werden zwei bereits im vorherigen Kapitel besprochene Prozesskomponenten weiterhin benötigt. Dies betrifft den mechanischen Verdichter sowie den Elektrolyseur. Anders als in Kapitel 5 wird hier allerdings die symmetrische Betriebsweise des Elektrolyseurs nicht in Betracht gezogen. In der Analyse in Kapitel 5 konnte gezeigt werden, dass diese Betriebsform von den drei betrachteten Formen den höchsten Arbeitsbedarf aufweist und durch die beiden übrigen über den kompletten Druckbereich ersetzt werden kann. Unter dieser Voraussetzung entfällt auf Grund des ausschließlich atmosphärischen Druckniveaus an der Anode auch die Notwendigkeit einer Speisepumpe. Neben der Elektrolyse und der Verdichtung werden für diese Analyse mit der aktiven Kühlung und der Gastrocknung zwei zusätzliche Prozessschritte benötigt. Die Modellbeschreibungen der notwendigen Komponenten werden in Abschnitt 6.2 entwickelt. Zunächst wird im folgenden Abschnitt mit dem spezifischen Wassergehalt eine zusätzliche Größe diskutiert, die im weiteren Verlauf zur Verdeutlichung entscheidender Aspekte wichtig ist. Die folgend vorgestellten Analysen sowie die präsentierten Ergebnisse basieren dabei auf einer eigenen bereits vorab veröffentlichten Arbeit (Bensmann *et al.*, 2016).

## 6.1 Druck- und Temperatureinfluss auf den Wassergehalt

Auf Grund der Bedeutung der Gasfeuchte für den Arbeitsbedarf der Trocknung wird deren Druck- und Temperaturabhängigkeit kurz vorab diskutiert. Dabei stellt die Gasfeuchte in Form des spezifischen Wassergehalts  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  (in  $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$ , auch als Beladung bezeichnet) eine technisch relevante Größe dar. Zur Berechnung des spezifischen Wassergehalts wird die Masse des Wassers auf die Masse des Trägergases bezogen. Mit Gleichung (6.1) erfolgt die Berechnung über die Mengenanteile  $x_{\text{H}_2}$  und  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  oder unter Annahme idealen Gasverhaltens auch über den Wasserpartialdruck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  sowie den Absolutdruck  $p$ .

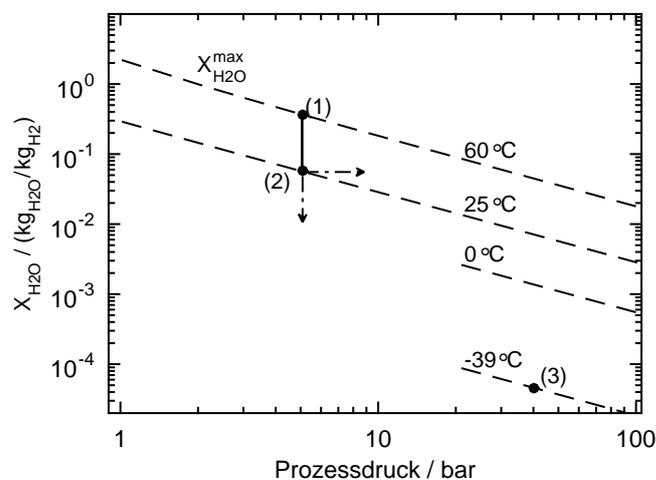
$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2}} \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2}} \stackrel{\text{ideal}}{=} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p - p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6.1)$$

Liegt eine Wassersättigung des Trägergases vor, kann zur Berechnung des maximalen Wassergehalts bei einer bestimmten Temperatur der Sättigungsdampfdruck von Wasser  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}$  verwendet werden.

$$X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T)}{p - p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T)} \quad (6.2)$$

Abbildung 6.2 zeigt den maximalen Wassergehalt für vier Temperaturen sowie für Drücke zwischen 1 bar und 100 bar. Dieser nimmt demnach bei einer festen Temperatur umgekehrt proportional zum Druck ab. Ebenso führen niedrigere Temperaturen auf Grund von kleineren Sättigungsdampfdrücken zu geringeren maximal möglichen Beladungen. Weiterhin sind in dieser Abbildung drei Zustandspunkte eingezeichnet, die die Fragestellung der folgenden Analyse verdeutlichen sollen.

Der eingezeichnete Zustand (1) repräsentiert schematisch den Wassergehalt  $X_{\text{H}_2\text{O}} = f(T, p)$  für gesättigten Wasserstoff, der sich in einem Elektrolyseur bei einer Betriebstemperatur von  $T = 60^\circ\text{C}$  und einem Betriebsdruck von  $p = 5$  bar einstellt. Im Normalbetrieb wird das Produktgas nach Verlassen der Elektrolysezelle auf Temperaturen nahe der Umgebungstemperatur ( $25^\circ\text{C}$ ) abgekühlt. Bei gleichbleibendem Druck folgt daraus Zustand (2). Der Wassergehalt wird reduziert, da eine isobare Abkühlung eines gesättigten Gases zu einer Auskondensation von Flüssigwasser führt, bis der neue Sättigungsdampfdruck erreicht ist. Zustand (3) zeigt den zu erreichenden Wassergehalt für eine beispielhafte Anwendung. Dabei ist hier ein maximaler Wassergehalt von rund  $45 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$  bei einem Lieferdruck von 40 bar angenommen. Dies entspricht einer Taupunkttemperatur von  $-39^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 6.2:** Maximaler Wassergehalt in Abhängigkeit des Prozessdrucks für vier charakteristische Temperaturen.

Zum Erreichen des Wassergehalts und des Lieferdrucks sind in diesem Fall durch die Wasserstoffproduktion auf einem niedrigen Druckniveau eine nachfolgende mechanische Wasserstoffverdichtung sowie eine Gastrocknung notwendig. Zunächst ist ersichtlich, dass ein höherer Wasserstoff-Produktionsdruck bereits bei der Herstellung den Wassergehalt des Gases und damit den Trocknungsaufwand reduzieren könnte. Allerdings wurde bereits im vorherigen Kapitel festgestellt, dass sich der Arbeitsbedarf der Elektrolyse mit steigendem Produktionsdruck erhöht. Der optimale Elektrolysedruck im Kontext der Gesamtanlage wird deshalb auch vom druckabhängigen Arbeitsbedarf der nachfolgenden Prozesseinheiten abhängen.

Das optimale Druckniveau sowie die Anordnung des mechanischen Verdichters und der Trocknung ist allerdings ebenfalls variabel. Zum einen könnte hinter der Elektrolyse zunächst die Trocknung des Wasserstoffs und abschließend die Verdichtung auf den Lieferdruck erfolgen. Zum anderen könnte direkt die weitere Verdichtung des Wasserstoffs auf 40 bar anschließen und die Trocknung am Ende der Prozesskette stehen. In beiden Fällen ist zudem auch der Einsatz einer aktiven Kühlung auf 0 °C möglich.

Die folgende Analyse soll deshalb zum einen Aufschluss darüber geben, ob und inwieweit die Erhöhung des Elektrolysedrucks zu einer Reduzierung des Arbeitsbedarfs der Gesamtanlage führt. Zum anderen soll untersucht werden, inwiefern sich die Anordnung und der Betriebsdruck der mechanischen Verdichtung und der Trocknung sowie eine aktive Kühlung auf den Arbeitsbedarf der Gesamtanlage auswirken.

## 6.2 Zusätzliche Komponentenmodelle

Zur Betrachtung der vollständigen Produktionskette sind zusätzlich zu den in Kapitel 5 formulierten Prozessmodellen Modelle zur Berücksichtigung der aktiven Kühlung und der Gastrocknung notwendig. Es wird angenommen, dass die zusätzliche Kühlung in einer Kompressionskältemaschine erfolgt. Die Trocknung soll mittels einer Adsorptionstrocknung in einer Adsorptionskolonne erfolgen, dessen Regeneration mit trockenem Produktgas erfolgt.

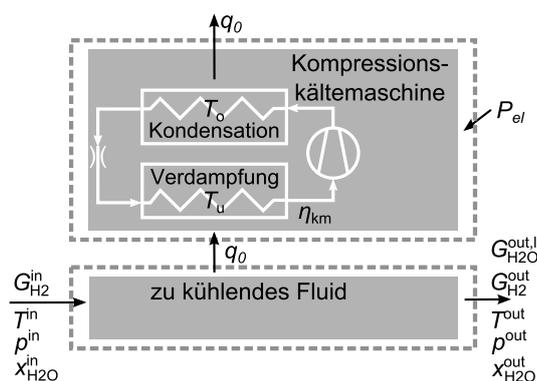
### Kompressionskältemaschine

Der Aufbau der Kompressionskältemaschine (der Begriff Kältemaschine wird im Folgenden synonym verwendet) ist schematisch in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Kühlaufgabe besteht darin, den Elektrolyseur oder Verdichter verlassenden Wasserstoff von  $25\text{ °C}$  auf  $0\text{ °C}$  abzukühlen. Bei der Abkühlung des Gases ist der spezifische Wärmestrom  $q_0$  abzuführen, der bei der Kondensation des anteiligen Wassers entsteht. Dieser kann unter Anwendung des ersten Hauptsatzes sowie den Materialbilanzen für das zu kühlende Fluid bestimmt werden. Letztere ergeben sich unter Berücksichtigung von Gleichung (4.3) zu

$$G_{\text{H}_2}^{\text{out}} = G_{\text{H}_2}^{\text{in}} \quad (6.3)$$

$$0 = G_{\text{H}_2}^{\text{out}} \left( X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} \right) - G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out},1} \quad (6.4)$$

Hierin sind  $G_{\text{H}_2}^{\text{in}}$  und  $G_{\text{H}_2}^{\text{out}}$  die ein- bzw. austretenden Stoffmengenströme des Wasserstoffs.  $G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out},1}$  ist die austretende Kondensatmenge, die sich aus der Differenz des Wasseranteils am Ein- und Austritt bildet, wobei der Wassergehalt aus Gleichung (6.2)



**Abbildung 6.3:** Schematische Darstellung des Bilanzierungsbereichs der Kompressionskältemaschine.

berechnet wird. Mit der allgemeinen Definition des ersten Hauptsatzes aus Gleichung (4.1) folgt

$$0 = Q_0 + P_{el} + \left( h_{\text{H}_2,1+x}^{\text{in}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) - h_{\text{H}_2,1+x}^{\text{out}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) \right) \cdot G_{\text{H}_2}^{\text{out}} - h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out},l}(T, p) \cdot G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out},l}. \quad (6.5)$$

Hierin ist  $h_{\text{H}_2,1+x}$  die spezifische Enthalpie des feuchten Wasserstoffs, bezogen auf die Menge des enthaltenen trockenen Wasserstoffs. Im Fluidkompartiment wird keine elektrische Leistung auf oder durch das Fluid übertragen. Unter Berücksichtigung von Gleichung (6.4) folgt die Gleichung zur Berechnung der abzuführenden spezifischen Wärmemenge

$$0 = q_0 + h_{\text{H}_2,x+1}^{\text{in}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) - h_{\text{H}_2,x+1}^{\text{out}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) - h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out},l}(T, p) \cdot \left( X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} \right). \quad (6.6)$$

Der reversible technische Arbeitsbedarf kann aus Gleichung (6.7) berechnet werden.

$$w_t^{\text{rev}} = \frac{q_0}{\epsilon_{\text{km}}^{\text{max}}}. \quad (6.7)$$

Hierin ist  $\epsilon_{\text{km}}^{\text{max}}$  die maximale Leistungszahl der Kältemaschine, die das Verhältnis aus der abzuführenden Wärmemenge und der dazu einzusetzenden elektrischen Energie beschreibt (z. B. Baehr und Kabelac (2012)). Die maximale Leistungszahl entspricht dem reziproken des Carnot-Faktors, der aus der Kondensationstemperatur  $T_u$  und der Verdampfungstemperatur  $T_o$  des Kühlmittels berechnet werden kann.

$$\epsilon_{\text{km}}^{\text{max}} = \frac{T_u}{T_o - T_u} \quad (6.8)$$

Zur Berechnung der tatsächlichen Leistungszahl unter Berücksichtigung der Entropieproduktion wird die maximale Leistungszahl um einen Wirkungsgrad  $\eta_{\text{km}}$  korrigiert (Gleichung (6.9)). Dieser wird durch die technischen Komponenten sowie die spezifischen Material- und Designparameter der Kältemaschine beeinflusst. Auf Grund der zahlreichen Quellen für eine Entropieproduktion wird in der Regel ein Gesamtwirkungsgrad zwischen 35 und 40 % als realistischer Wert angesehen (Baehr und Kabelac, 2012). Der hier verwendete Wert von 38 % entspricht bei der betrachteten Kühlaufgabe einer Leistungszahl von rund 3,8.

$$w_t = \frac{1}{\eta_{km}} \frac{q_0}{\epsilon_{km}^{\max}} \quad (6.9)$$

Die Parameter, die im Folgenden zur Berechnung des spezifischen Arbeitsbedarfs des Verdichters verwendet werden, sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

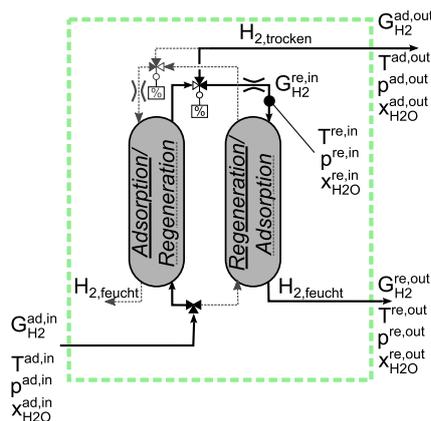
**Tabelle 6.1:** Verwendete Parameter zur Bestimmung des elektrischen Energiebedarfs der Kältemaschine.

Symbol	Wert	Einheit	Symbol	Wert
$T^{\text{in}}$	298	K	$\eta_{km}$	0,38
$T^{\text{out}} = T^{\text{u}}$	273	K	$\epsilon_{km}^{\max}$	3,8
$T^{\circ}$	298	K		

### Adsorptionstrocknung

Für die teils hohen Anforderungen an die Restfeuchte des Wasserstoffs ist für viele Anwendungen zusätzlich zur Wasserkondensation in Rückkühlern und aktiven Kühlern eine Trocknung in Adsorptionskolonnen mit festen Adsorptionsmitteln (Adsorbentien) wie Silica, Molekularsieben oder Aluminiumsalzen Stand der Technik. Eine fundierte technische Beschreibung der Anlagen, der verwendeten Adsorptionsmittel sowie grundlegenden physikalischen Prozesse findet sich z. B. in Ruthven (1984).

Für eine kontinuierliche Trocknung des Wasserstoffs sind mindestens zwei Kolonnen notwendig. In einer Kolonne findet die Wasserstofftrocknung statt (Adsorptions-



**Abbildung 6.4:** Schematische Darstellung des Bilanzierungsbereichs einer aus zwei Kolonnen bestehenden Anlage zur Adsorptionstrocknung.

kolonne). Währenddessen wird in einer weiteren zuvor zur Gastrocknung verwendeten Kolonne (Regenerationskolonne) das Adsorptionsmittel zur erneuten Nutzung aufbereitet. Zur Regeneration wird bei dieser Anordnung ein Teil des parallel getrockneten Produktgases verwendet (Abbildung 6.4).

Die Wahl des Regenerationsprozesses hängt von den Feuchteansprüchen an das Produktgas ab. Eine Möglichkeit ist die thermische Regeneration des Adsorptionsmittels. Die Adsorption findet dabei normalerweise bei niedrigen Temperaturen statt, da dann die Wasseraufnahme des Adsorbens am höchsten ist (Ruthven, 1984). Umgekehrt ist für die Regeneration eine hohe Temperatur zu empfehlen, da so am meisten Wasser aus dem Adsorbens zu lösen ist. Abhängig vom Adsorptionsmittel werden hier Temperaturen von bis zu 230 °C verwendet (Kohl und Nielsen, 1997; Bart und von Gemmingen, 2000).

Eine hohe Regenerationstemperatur hat allerdings eine Vorwärmung des zur Regeneration verwendeten Gases und eine Kühlung der Adsorptionskolonne im Anschluss an die Regeneration zur Folge. Zu diesem Zweck ist eine Wärmequelle auf dem entsprechenden Temperaturniveau notwendig. Ein weiterer gravierender Nachteil ist eine mögliche thermische und chemische Schädigung des Adsorptionsmittels durch die auftretenden Temperaturzyklen. Außerdem steigt die Komplexität und der Flächenbedarf der Anlage durch die zusätzlich notwendigen peripheren Komponenten (Sattler, 2012).

Die aufgeführten Nachteile können vermieden werden, wenn eine Druckwechseladsorption (DWA) durchgeführt wird. Diese ist zu empfehlen, wenn sich das Druckniveau des zu trocknenden Gases deutlich über atmosphärischem Niveau befindet, auf dem die anschließende Regeneration erfolgt. Nach Bart und von Gemmingen (2000) kommen Adsorptionsdrücke über 5 bar für eine wirtschaftliche DWA ohne eine vorherige Gaserwärmung in Frage. Die Entspannung des Gases vor der Regeneration führt zu einer deutlich höheren Wasseraufnahmefähigkeit (Abbildung 6.2). Der entsprechende Anteil des zur Regeneration benötigten trockenen Produktgases wird so reduziert. Zwischen dem Adsorptions- und Regenerationsschritt muss ein Angleichen an das jeweils andere Druckniveau erfolgen. Dafür wird ebenfalls Produktgas benötigt. Die notwendige Menge ist allerdings nicht signifikant im Vergleich zum restlichen Arbeitsbedarf. Auf Grund der bei beiden Verfahren notwendigen Zwischenschritte zwischen der eigentlichen Adsorption und Regeneration, also Kühlung und Vorwärmung bzw. dem Druckangleich der Kolonnen, werden oft vier oder mehr Kolonnen parallel betrieben (z. B. Keller und Staudt (2005); Ruthven (1984)).

In dieser Arbeit wird auf Grund des hohen Druckniveaus der Wasserelektrolyse eine Trocknung mittels Druckwechseladsorption unter Verwendung von zwei Kolonnen betrachtet. Für den Adsorptions- und Regenerationsprozess wird zunächst ein

minimaler Verlustfaktor berechnet, der den minimalen Arbeitsbedarf zur Trocknung bestimmt. Durch die Hinzunahme eines Wirkungsgrades wird anschließend das reale Verhalten abgebildet.

### Bestimmung des minimalen Verlustfaktors und des minimalen Arbeitsbedarfs

Der notwendige Arbeitsbedarf für die Trocknung wird im Fall der Druckwechseladsorption ausschließlich über den Wasserstoffverbrauch während der Regenerationsphase bestimmt. Wasserstoff, der für die Regeneration der Kolonne aufgewendet wird, wird zuvor im vorangegangenen Prozess produziert steht aber für die spätere Verwendung nicht mehr zur Verfügung. Deshalb erhöht sich der spezifische Arbeitsbedarf des Gesamtprozesses um den für die Trocknung verwendeten Anteil.

Der reversible Arbeitsbedarf für die Trocknung lässt sich deshalb aus dem Arbeitsbedarf für die vorausgegangenen Prozessschritte  $w_i^*$  und einem minimalen Verlustfaktor für die Trocknung  $\psi_{tr}^{\min}$  unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen ermitteln.

$$w_i^{\text{rev}} = w_i^* \psi_{tr}^{\min} \quad (6.10)$$

Im Folgenden wird zunächst ein Prinzipmodell vorgestellt, das die Berechnung des minimalen Verlustfaktors  $\psi_{tr}^{\min}$  unter ausschließlicher Kenntnis des Wassergehalts am Ein- und Austritt der Kolonne sowie des Betriebsdrucks und der -temperatur ermöglicht.

In einem quasi-stationären Zustand ist der Stoffmengenstrom des Wasserstoffs während der Adsorption am Eingang und am Ausgang der Adsorptionskolonne gleich. Gasförmiges Wasser wird aus der Gasphase adsorbiert und eingelagert. Der Transport in die Partikel erfolgt unter Annahme eines reversiblen Verhaltens, das heißt eines Systems im Gleichgewicht, instantan und ohne Transportwiderstände. Dabei kann eine Adsorption von Wasserstoff vernachlässigt werden (Ruthven, 1984). Unter Berücksichtigung von Gleichung (4.3) beschreiben dann die folgenden Materialbilanzen die Adsorptionsphase (Index ad).

$$N_{H_2}^{\text{ad,out}} = N_{H_2}^{\text{ad,in}} \quad (6.11)$$

$$0 = N_{H_2}^{\text{ad,out}} \left( X_{H_2O}^{\text{ad,in}} - X_{H_2O}^{\text{ad,out}} \right) - N_{H_2O,s}^{\text{ad}} \quad (6.12)$$

Hierin sind  $X_{H_2O}^{\text{ad,in}}$  und  $X_{H_2O}^{\text{ad,out}}$  die Gasfeuchten am Eintritt bzw. Austritt der Adsorptionskolonne. Das Gas am Eintritt der Kolonne kann aus dem vorherigen Prozessverlauf als gesättigt angenommen und mit Gleichung (6.2) aus der Gastemperatur

am Eintritt bestimmt werden. Die Feuchte am Ausgang der Kolonne wird durch die Güteanforderungen der Anwendung bestimmt.  $N_{\text{H}_2}^{\text{ad},\text{in}}$  und  $N_{\text{H}_2}^{\text{ad},\text{out}}$  sind die der Kolonne integral zugeführten bzw. abgeführten Stoffmengen.  $N_{\text{H}_2\text{O},s}^{\text{ad}}$  ist die während der Adsorptionsphase auskondensierte und in das Adsorbens eingelagerte Wassermenge.

Analog können die Materialbilanzen für Wasserstoff und Wasser während einer quasi-stationären Regeneration (Index re) mit konstanten Ein- und Ausgangsbeladungen formuliert werden.

$$N_{\text{H}_2}^{\text{re},\text{out}} = N_{\text{H}_2}^{\text{re},\text{in}} \quad (6.13)$$

$$0 = N_{\text{H}_2}^{\text{re},\text{out}} \left( X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{re},\text{in}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{re},\text{out}} \right) + N_{\text{H}_2\text{O},s}^{\text{re}} \quad (6.14)$$

Die Annahme eines zyklischen Adsorptions- und Regenerationsprozesses setzt voraus, dass das während des Adsorptionsprozesses in das Adsorbens eingelagerte Wasser während der Regenerationsphase in das die Kolonne durchströmende trockene Gas abgegeben wird ( $N_{\text{H}_2\text{O},s}^{\text{re}} = N_{\text{H}_2\text{O},s}^{\text{ad}}$ ). Auch hier wird angenommen, dass der Wassertransport aus dem Partikel an die Oberfläche und die Wasseraufnahme des Gases ohne Transportwiderstände erfolgt. Auf Grund der beschriebenen Prozessarchitektur wird ein Teil des trockenen Gases aus der Adsorptionskolonne nach einer Drosselung auf atmosphärischen Druck direkt in die Regenerationskolonne geleitet. Somit entspricht die Eintrittsfeuchte des Gases in die Regenerationskolonne den Bedingungen am Ausgang der Adsorptionskolonne,  $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{re},\text{in}} = X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ad},\text{out}}$ .

Am und vom Fluid wird während der Adsorption und der Regeneration keine elektrische Arbeit verrichtet. Im reversiblen Fall folgt damit unter Verwendung des ersten Hauptsatzes (Gleichung (4.1)) folgende Beziehung.

$$0 = q + \left( h_{\text{H}_2,1+x}^{\text{in}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) - h_{\text{H}_2,1+x}^{\text{out}}(T, p, x_{\text{H}_2\text{O}}) \right) - h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}} \left( X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{in}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{out}} \right) \quad (6.15)$$

Darin ist  $h_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ads}}$  die Adsorptionsenergie des Wassers während der Adsorption bzw. der Freisetzung aus dem Adsorptionsmittel. Während der Adsorption wird durch die Kondensation und Adsorption des Wassers Wärme freigesetzt. Die dadurch verursachte Erwärmung der Kolonne wirkt sich negativ auf die Aufnahmefähigkeit des Adsorbens aus. Umgekehrt wird dem Gas und dem Adsorbens während der Regenerationsphase durch die Freisetzung und Verdampfung des Gases Wärme entzogen. Eine Abkühlung der Kolonne führt in diesem Fall zu einer geringeren Wasseraufnahmefähigkeit des Gases. Im Rahmen der Arbeit wurden Analysen auf Basis des später vorgestellten eigenen rigorosen Modells durchgeführt, die zeigen, dass der Ein-

fluss der Kondensationswärme bzw. Verdampfungskälte während der Adsorptions- und Regenerationsphase der Kolonne für die hier angestellten Untersuchungen vernachlässigbar ist, wenn eine geringfügige passive Temperierung berücksichtigt wird. Dadurch ist der Kolonne während der Adsorption und der Regeneration keine elektrische Arbeit zuzuführen. Der elektrische Arbeitsbedarf ergibt sich einzig aus dem zur Regeneration notwendigen Anteil ( $N_{\text{H}_2}^{\text{re,in}}$ ) des während der Adsorption getrockneten Gases ( $N_{\text{H}_2}^{\text{ad,out}}$ ). Der entsprechende Verlustfaktor des Trocknungsprozesses kann dann wie folgt beschrieben werden.

$$\psi_{\text{tr}}^{\text{min}} = \frac{N_{\text{H}_2}^{\text{re,in}}}{N_{\text{H}_2}^{\text{ad,out}}} \quad (6.16)$$

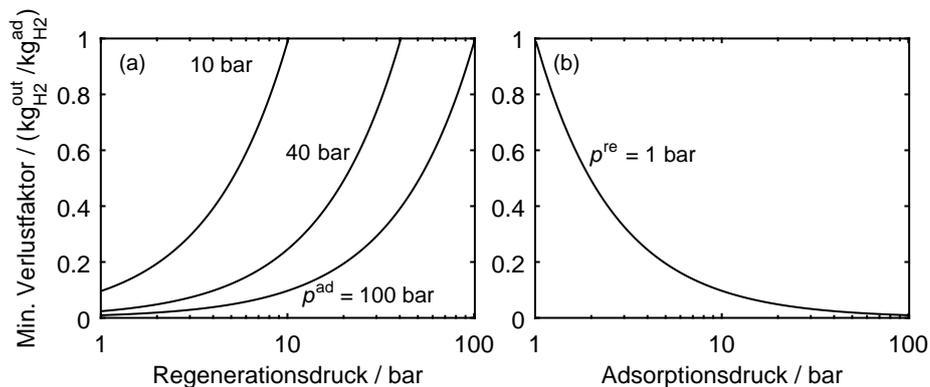
Die hierin enthaltenen Stoffmengen können mit Hilfe der Gleichungen (6.12) und (6.14) substituiert werden.

$$\frac{N_{\text{H}_2}^{\text{re,in}}}{N_{\text{H}_2}^{\text{ad,out}}} = \frac{(X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ad,in}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ad,out}})}{(X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{re,out}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ad,out}})} \quad (6.17)$$

Die Feuchte des Gases am Ausgang der Regenerationskolonne  $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{re,out}}$  ist während der Regeneration frei wählbar. Sie stellt einen wichtigen Parameter bei der Auslegung der Kolonne dar. Eine optimale Ausnutzung des Regenerationsgases setzt eine Wassersättigung am Kolonnenausgang voraus, die hier zunächst angenommen wird. So wird der niedrigste Gasbedarf und somit der geringste Verlustfaktor erreicht. Der Einfluss der relativen Feuchte des Gases (hier gleich 1) wird im weiteren Lauf noch näher betrachtet werden. Eine Wassersättigung liegt auch am Eintritt der Adsorptionskolonne vor, da der Wassergehalt dem am Ausgang des Elektrolyseurs oder des Verdichters entspricht. Die als maximal anzunehmenden Beladungen  $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{re,out}}$  sowie  $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ad,in}}$  können deshalb mit Hilfe von Gleichung (6.2) ausgedrückt werden und für den minimalen Verlustfaktor folgt

$$\psi_{\text{tr}}^{\text{min}} = \frac{\left( \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T)}{p^{\text{ad}} - p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T)} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ad,out}} \right)}{\left( \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T)}{p^{\text{re}} - p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T)} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ad,out}} \right)}. \quad (6.18)$$

Für hohe Anforderungen an die Wasserbeladung am Ausgang der Adsorptionskolonne  $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ad,out}}$  ist diese so gering, dass sie im Vergleich zur Eingangsbeladung vernachlässigt werden kann. Als Freiheitsgrade bleiben damit bei einer bestimmten Betriebstemperatur nur der Druck der Kolonne während der Adsorption sowie der



**Abbildung 6.5:** Minimaler Verlustfaktor der Trocknung bei einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  für (a) drei ausgewählte Adsorptionsdrücke in Abhängigkeit des Regenerationsdrucks und für (b) einen Regenerationsdruck von  $1 \text{ bar}$  in Abhängigkeit des Adsorptionsdrucks.

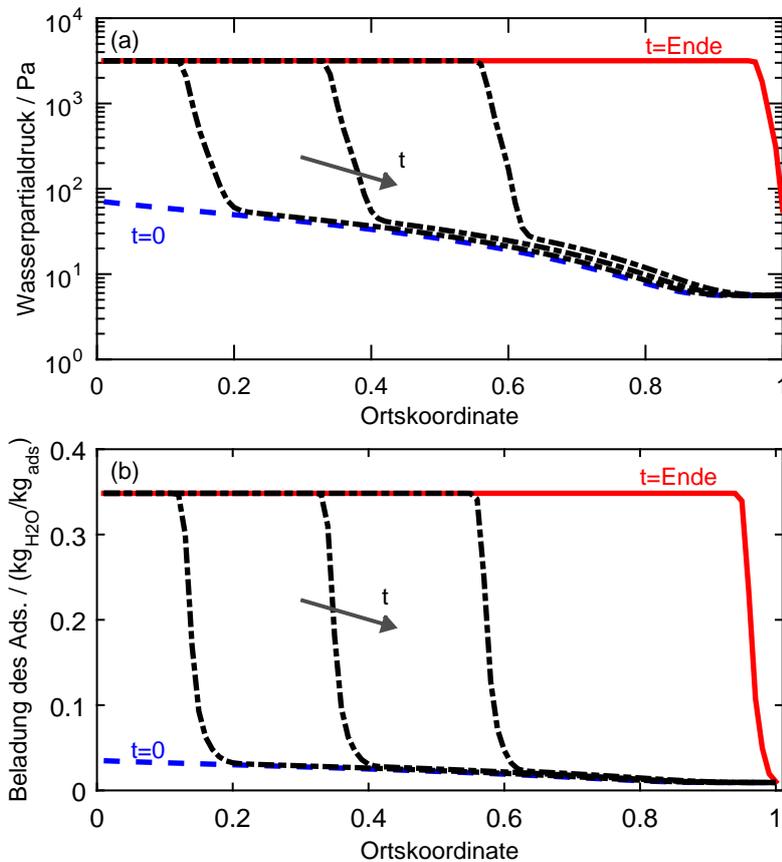
Regeneration. Der Einfluss dieser Drücke auf den Verlustfaktor ist in Abbildung 6.5 für eine Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt.

Abbildung 6.5 (a) zeigt die Abhängigkeit des minimalen Verlustfaktors vom Betriebsdruck während der Regeneration bei drei verschiedenen Adsorptionsdrücken. Der höchstmögliche Betriebsdruck während der Regenerationsphase entspricht dabei immer dem jeweiligen Adsorptionsdruck. Als untere Grenze wird die atmosphärische Regeneration angenommen. Unabhängig vom Druck während der Adsorption werden die geringsten Verluste bei einem Regenerationsdruck von  $1 \text{ bar}$  erreicht. Der minimale Verlustfaktor steigt entsprechend bei höheren Regenerationsdrücken.

Abbildung 6.5 (b) zeigt die Abhängigkeit des minimalen Verlustfaktors vom Adsorptionsdruck bei einem Regenerationsdruck von  $1 \text{ bar}$ . Der Verlustfaktor sinkt mit zunehmendem Adsorptionsdruck. Dies ist mit der bereits diskutierten Abnahme des Wassergehalts des produzierten Wasserstoffs bei steigendem Gasdruck zu begründen (vgl. Abbildung 6.2).

### **Bestimmung des Verlustfaktors zur Abschätzung des tatsächlichen Arbeitsbedarfs**

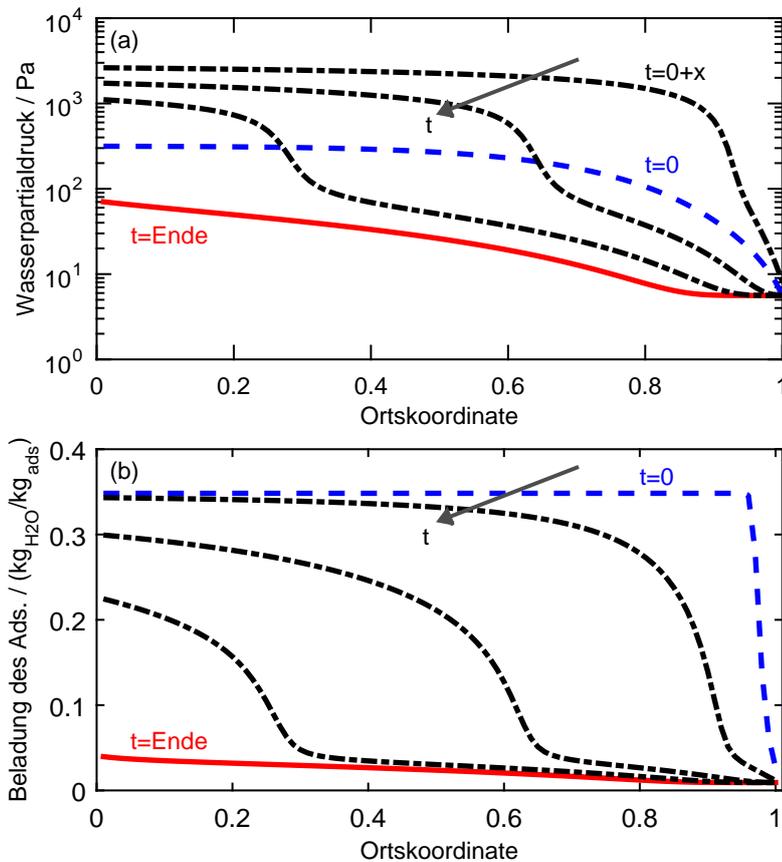
Im Gegensatz zu den zuvor betrachteten mechanischen Komponenten, gibt es zur Berechnung des tatsächlichen Arbeitsbedarfs für die Trocknung keine typischen Richtwerte zur Abschätzung des tatsächlichen Arbeitsbedarfs. Deshalb wurde der Wirkungsgrad  $\eta_{\text{tr}}$  definiert, der konsistent zu den zuvor betrachteten Prozesskomponenten zur Korrektur des minimalen Arbeitsbedarfs herangezogen werden kann.



**Abbildung 6.6:** Örtliches Profil (a) des Wasserpartialdrucks sowie (b) der Wasserbeladung des Adsorbens in der Kolonne während der Adsorption.

Dazu wurde eine eigene Modellbeschreibung verwendet, die auf existierenden Modellen zur Beschreibung einer Adsorptionskolonne beruht (z. B. Kast und Otten (1987)). Das vollständige Modell ist in Anhang A dokumentiert. Es enthält gekoppelte partielle Material- und Energiebilanzen zur Erfassung des Wasserpartialdrucks in der Gasphase und der Wasserbeladung des Adsorbens sowie der Kolonnentemperatur und des Kolonnendrucks. Zur Berücksichtigung der Adsorptionsgeschwindigkeit wird zunächst eine Adsorptionskinetik verwendet. Die Beschreibung des Gleichgewichts zwischen Wasser in der Gasphase und dem Adsorbens erfolgt mit einer Adsorptionsisotherme. Im Folgenden wird die Vorgehensweise zur Bestimmung des Wirkungsgrads erläutert.

Abbildung 6.6 zeigt den charakteristischen Verlauf des Wasserpartialdrucks  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (Abbildung 6.6 (a)) und der Wasserbeladung des Adsorbens  $X_s$  (Abbildung 6.6 (b)) während einer Adsorptionstrocknung (10 bar, 25 °C). Zum Zeitpunkt ( $t=0$ , blaue Linie)



**Abbildung 6.7:** Örtliches Profil (a) des Wasserpartialdrucks sowie (b) der Wasserbeladung des Adsorbens in der Kolonne während der Regeneration.

ist die Kolonne regeneriert. Entsprechend gering ist der Wasserpartialdruck in der Gasphase sowie die Wasserbeladung des Adsorbens, dessen Gleichgewicht durch die Adsorptionsisotherme (Gleichung A.5) beschrieben wird.

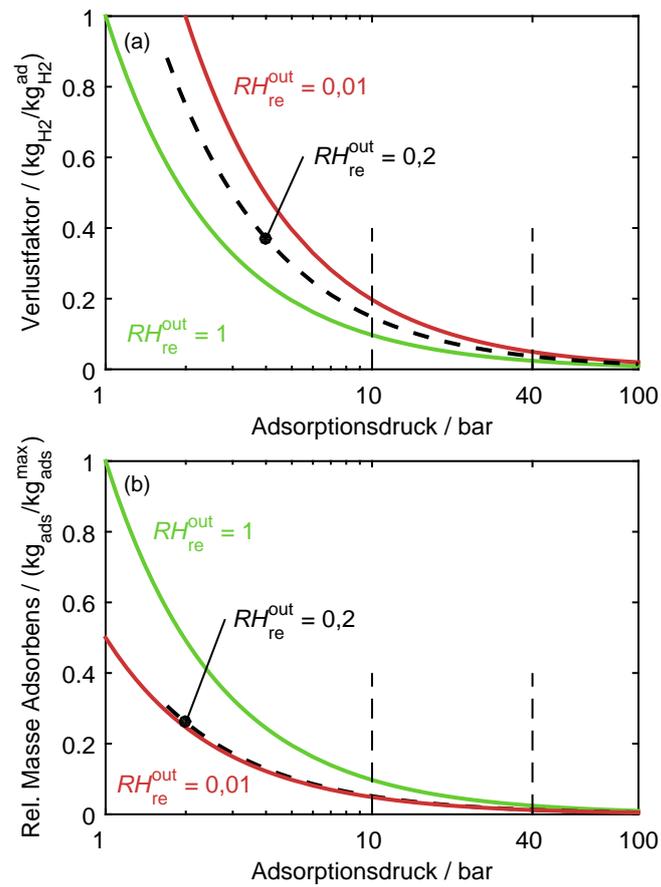
Während der Trocknung tritt wassergesättigtes Gas in die Kolonne ein (Abbildung 6.6, Ortskoordinate = 0). Entlang dieser findet dann eine kontinuierliche Aufnahme des Wassers durch das Adsorbens statt, wodurch sich die Wasserbeladung des Gases reduziert. Die Beladung des Adsorbens bestimmt dabei durch die Adsorptionsisotherme den minimal möglichen Wasserpartialdruck des Gases am Auslass der Kolonne. Das Ende der Adsorption ( $t=\text{Ende}$ , rote Linie) wird durch die Reinheitsanforderungen an das Gas bestimmt. Ist eine maximale Wasserbeladung des Gases als Reinheitsanforderung vorgegeben, kann daraus ein maximal zulässiger Wasserpartialdruck abgeleitet werden (vgl. Gleichung (6.1)).

Vor der Regeneration bei 1 bar und 25 °C muss eine kurze Phase des Druckangleichs stattfinden, in der der Kolonnendruck auf atmosphärische Bedingungen reduziert wird. Erfolgt diese Entspannung der Kolonne schnell, wird dadurch zunächst ebenfalls der Wasserpartialdruck der Gasphase um den entsprechenden Faktor reduziert ( $t=0$  in Abbildung 6.7). Die Reduzierung des Wasserpartialdrucks in der Gasphase führt allerdings gemäß der Adsorptionsisothermen zu einer Freisetzung von Wasser aus dem Adsorbens, die zu einer Erhöhung des Wasseranteils in der Gasphase bis zum Erreichen des Gleichgewichts führt ( $t = 0 + x$ ). Die gelöste Wassermenge ist dabei so gering, dass die Beladung des Adsorbens nahezu konstant bleibt (vgl. Abbildung 6.7 (b)).

Während der Regeneration wird ein Teil des zuvor getrockneten Gases der Kolonne zugeführt (Abbildung 6.7, Ortskoordinate = 1). Zu Beginn befinden sich der Wasserpartialdruck des Gases sowie die Beladung des Adsorbens im zuvor beschriebenen Gleichgewicht. Das eintretende trockene Gas nimmt Wasser aus dem Adsorbens auf. Damit sinkt die Wasserbeladung des Adsorbens entlang der Kolonne kontinuierlich. Entsprechend sinkt der Wasserpartialdruck in der Gasphase, der durch das Gleichgewicht der Adsorptionsisothermen bestimmt wird. Die Regeneration erfolgt so lange, bis der gewünschte Regenerationszustand mit einer geringen Wasserbeladung des Adsorbens erreicht ist (Abbildung 6.7 (b),  $t$ =Ende, rote Linie). Danach folgt wieder eine kurze Phase des Druckaufbaus der Kolonne auf den Adsorptionsdruck. Sowohl diese Phase als auch die Druckabsenkung vor der Regeneration werden hier nicht weiter berücksichtigt, da ihr Einfluss auf den Verlustfaktor sehr gering ist.

Anhand dieses Beispiels lässt sich einfach begründen, warum die zuvor bei der idealen Betrachtung getroffene Annahme des gesättigten Gases am Ausgang der Regenerationskolonne mit starken Einschränkungen beim Betrieb verbunden wäre. Aus einer Reduktion der Wassermenge im Adsorbens folgt durch den monotonen Verlauf der Adsorptionsisotherme auch eine geringere Wasseraufnahmekapazität des Regenerationsgases. In Abbildungen 6.7 (a) ist zu erkennen, dass der Wasserpartialdruck am Ende der Kolonne schnell nach Beginn der Regenerationsphase unter den Sättigungsdampfdruck bei der entsprechenden Temperatur in der Kolonne sinkt. Eine weitere Regeneration des Adsorbens kann dann nur erfolgen, wenn die Regeneration mit geringeren Partialdrücken weitergeführt wird. Da aber in diesem Fall zum Austrag einer bestimmten Menge Wasser mehr Regenerationsgas benötigt wird, steigt der Verlustfaktor an.

Abbildung 6.8 (a) zeigt den Einfluss einer Reduzierung des minimalen Wasserpartialdrucks auf den Verlustfaktor. Zusätzlich zum minimalen Verlustfaktor ( $RH=1$ , vgl. Verlauf in Abbildung 6.5 (b)), ist hier der Verlustfaktor  $\psi_{tr}$  für eine relative Feuchte am Austritt  $RH_{re}^{out} = p_{H_2O} / p_{H_2O}^{sat}$  von 0,01 (rote Linie) sowie 0,2 (schwarz-gestrichelt) dar-



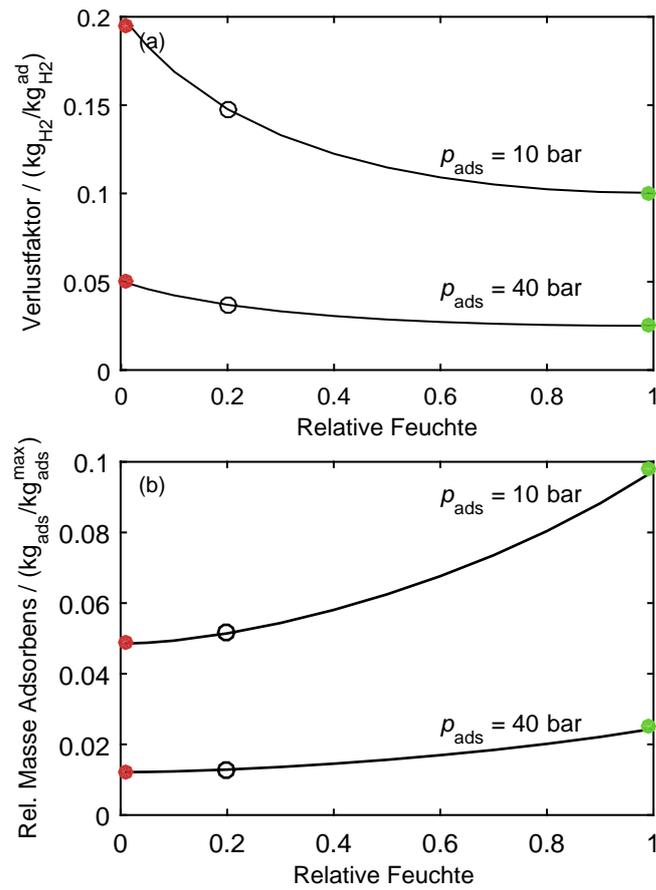
**Abbildung 6.8:** (a) Verlustfaktor der Trocknung sowie (b) die relative Adsorbensmasse einer Kolonne in Abhängigkeit des Adsorptionsdrucks für drei zulässige minimale relative Feuchten am Ausgang der Regenerationskolonne. Grün:  $RH_{\text{re}}^{\text{out}}=1$ , ergibt minimalen Verlustfaktor. Rot:  $RH_{\text{re}}^{\text{out}}=0,01$  sowie schwarz:  $RH_{\text{re}}^{\text{out}}=0,2$ . Adsorptionsdrücke 10 bar und 40 bar sind für den Vergleich mit Abbildung 6.9 hervorgehoben.

gestellt. Die Reduzierung der erlaubten relativen Feuchte am Ende der Kolonne führt für alle Adsorptionsdrücke zu einer Erhöhung der für die Regeneration benötigten Gasmenge.

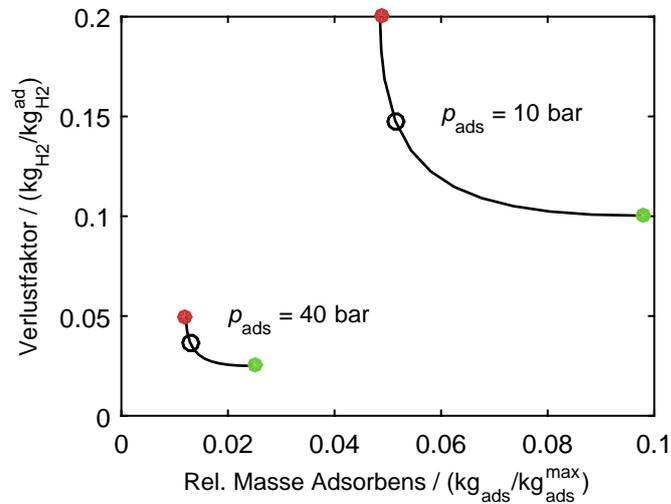
Neben dem Gasverlust wird mit der relativen Feuchte jedoch auch die Größe der Kolonne und damit die Menge des eingesetzten Adsorptionsmittels beeinflusst. In Abbildung 6.8 (b) ist die relative Masse des Adsorptionsmittels über den Adsorptionsdruck und für die beiden relativen Feuchten am Kolonnenausgang dargestellt. Als Bezugspunkt dient hier die benötigte Masse für eine Adsorption bei 1 bar und einer relativen Feuchte von 1. Aus dieser Betrachtung wird deutlich, dass die benötigte Masse neben einer Erhöhung des Adsorptionsdrucks auch durch Herabsetzen der relativen Feuchte am Kolonnenausgang reduziert werden kann. Dabei führt eine Reduzierung auf  $RH = 0,01$  zu einer Halbierung der benötigten Masse. Dies ist dadurch zu begründen, dass hohe Wasserpartialdrücke am Kolonnenausgang nur durch einen frühzeitigen Abbruch der Regeneration zu erreichen sind. Auf Grund des verbleibenden Wassers im Adsorptionsmittel reduziert sich der Ausnutzungsgrad der Kolonne für die nachfolgende Adsorptionsphase, für die anteilig weniger Adsorptionsmittel zur Verfügung steht. Die Adsorptionskolonne muss so bei gleichem Durchsatz größer ausgelegt werden. Deshalb ist eine Abwägung zwischen der Ausnutzung des Adsorbervolumens und der benötigten Menge an Regenerationsgas und damit dem entsprechenden Verlustfaktor zu treffen.

Auf Basis des Modells wurde mit systematischen Studien der Einfluss der relativen Feuchte auf den Verlustfaktor und die benötigte Masse des Adsorptionsmittels untersucht. Abbildung 6.9 (a) und (b) zeigen den Einfluss der relativen Feuchte exemplarisch für Adsorptionsdrücke  $p_{\text{ads}}$  von 10 und 40 bar. Zusätzlich gekennzeichnet sind jeweils der Verlustfaktor und die relative Masse des Adsorbens für die zuvor diskutierten relativen Feuchten.

Während der Verlustfaktor schnell mit zunehmender relativer Feuchte abnimmt, ist die entsprechende Zunahme an relativer Masse im Bereich höherer relativer Feuchten stärker. Dieser Zusammenhang lässt sich ebenfalls in Abbildung 6.10 erkennen, in der der Verlustfaktor über die relative Masse des Adsorptionsmittels aufgetragen ist. Eine Reduzierung der Masse des Adsorptionsmittels durch Herabsetzen der relativen Feuchte am Kolonnenausgang ist demnach zunächst ohne eine signifikante Erhöhung des Verlustfaktors möglich. Für die nachfolgende Untersuchung wird im Folgenden eine relative Feuchte von rund 0,2 als realistisch angesehen. Die relative Masse kann so für alle Adsorptionsdrücke nahezu auf den minimal möglichen Wert reduziert werden (vgl. Abbildung 6.8 (b) gestrichelte Linie) und der Verlustfaktor nähert sich deutlich dem Optimum an (vgl. Abbildung 6.8 (a) gestrichelte Linie).



**Abbildung 6.9:** (a) Verlustfaktor der Trocknung sowie (b) relative Adsorbensmasse einer Kolonne in Abhängigkeit der minimal zulässigen relativen Feuchte am Ausgang der Regenerationskolonne, exemplarisch für Adsorptionsdrücke von 10 und 40 bar.



**Abbildung 6.10:** Verlustfaktor als Funktion der relativen Adsorbensmasse, exemplarisch für Adsorptionsdrücke von 10 und 40 bar.

Auf Basis dieser Überlegungen kann nun ein Wirkungsgrad für die Trocknung  $\eta_{tr}$  bestimmt werden (Gleichung (6.19)). Dieser bildet sich für die einzelnen Adsorptionsdrücke aus dem minimalen Verlustfaktor  $\psi_{tr}^{\min}$  und dem aus den zuvor beschriebenen Abwägungen ermittelten Verlustfaktor  $\psi_{tr}$  für eine relative Feuchte von  $RH_{re}^{out} = 0,2$  am Kolonnenausgang.

$$\eta_{tr} = \frac{\psi_{tr}^{\min}}{\psi_{tr}} \quad (6.19)$$

Auf diese Weise wurden für die folgende Analyse zwei druckunabhängige Wirkungsgrade ermittelt. Dabei wurde neben der Adsorptionstemperatur von 25 °C analog zum skizzierten Vorgehen auch eine Betriebstemperatur der Kolonnen von 0 °C untersucht, die für den Einsatz einer der Adsorption vorgelagerten Kompressionskühlung relevant wird.

$$\eta_{tr}(0 \text{ °C}) = 0,91 \quad (6.20)$$

$$\eta_{tr}(25 \text{ °C}) = 0,66 \quad (6.21)$$

Unter Berücksichtigung des reversiblen Arbeitsbedarfs in Abhängigkeit des druckabhängigen minimalen Verlustfaktors (Gleichungen (6.10) und (6.18)) sowie Gleichung (6.22) kann dann der druckabhängige Arbeitsbedarf ermittelt werden.

$$w_t = w_t^* \psi_{tr} \quad (6.22)$$

$$w_t = \frac{w_t^{\text{rev}}}{\eta_{tr}} \quad (6.23)$$

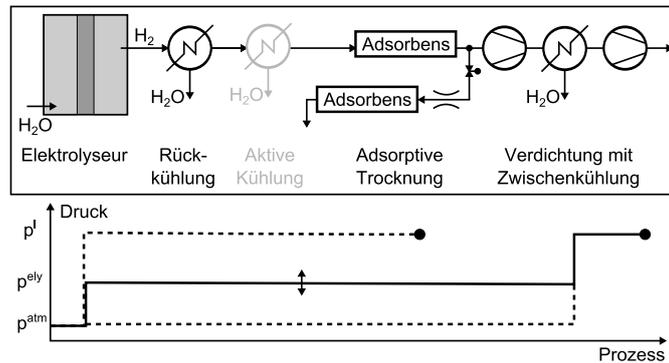
## 6.3 Arbeitsbedarf im Kontext einer Power-to-Gas-Anlage

Im Folgenden werden die zuvor erläuterten Konfigurationen einer Power-to-Gas-Anlage (Abbildung 6.1) detailliert diskutiert. Für die beiden Konfigurationen, die sich in der Anordnung der Trocknung und der mechanischen Verdichtung unterscheiden, wird der Einfluss des Druckprofils über den Verlauf des Prozesses auf den Arbeitsbedarf untersucht. Die Analyse umfasst insbesondere auch den Aspekt, ob eine Kombination aus einem Elektrolyseur, der unterhalb des Lieferdrucks aber über atmosphärischem Druckniveau betrieben wird und einem mechanischem Verdichter zum Erreichen des Lieferdrucks unter bestimmten Voraussetzungen gegenüber den in Kapitel 5 beschriebenen Konzepten vorteilhaft ist. Die aus den Einzelbetrachtungen erhaltenen Ergebnisse werden dann verwendet, um die beiden Konfigurationen direkt zu vergleichen. Die zuvor aufgestellten Gleichungssätze zur Beschreibung aller Einzelprozesse erlauben grundsätzlich die Variation der Betriebsparameter. Sowohl das Druckniveau als auch der maximal zulässige Wassergehalt der Anwendung können vorgegeben werden. In der folgenden Analyse werden exemplarisch, wie schon in Kapitel 5, Lieferdrücke zwischen 1 bar und 100 bar betrachtet. Der zu erreichende Wassergehalt am Ende des Prozesses wird für diese Analyse auf  $45 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$  festgelegt. Dies entspricht der Anforderung an den Wasserstoff im Falle eines Einsatzes im automobilen Sektor.

### 6.3.1 Konfiguration Trocknung vor der Verdichtung

Zunächst wird die Konfiguration untersucht, in der die Gastrocknung nach der Elektrolyse aber vor einer optionalen mechanischen Verdichtung stattfindet. Sie ist in Abbildung 6.11 skizziert.

Wasserstoff wird bei einem bestimmten Druck im Elektrolyseur produziert und direkt in einem Rückkühler auf  $25^\circ\text{C}$  gekühlt. Da der Wasserstoff bereits wasserdampfgesättigt aus dem Elektrolyseur austritt, kann der Wassergehalt des Gases hinter dem Rückkühler aus Gleichung (6.2) bestimmt werden. Mit dem sich dort ein-

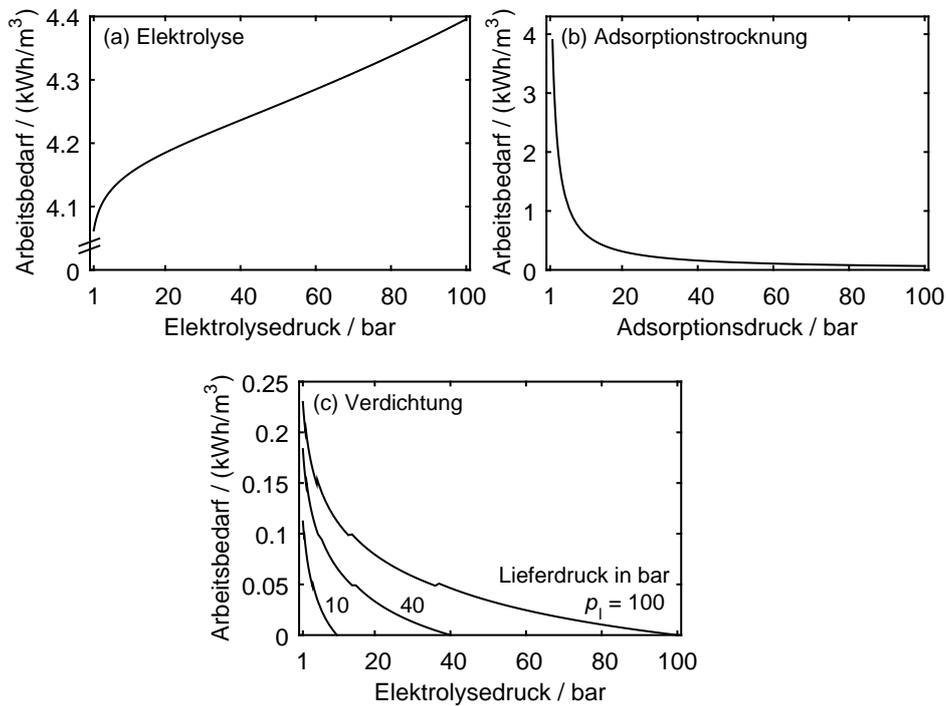


**Abbildung 6.11:** Konfiguration mit einer Wasserstofftrocknung vor der möglichen mechanischen Verdichtung auf den Lieferdruck.

stellenden Wassergehalt tritt das Gas in den Trockner ein. Auf dem Druckniveau der Wasserelektrolyse findet dann die Trocknung bis auf den gewünschten Wassergehalt statt. Die Ausgangsfeuchte ist bestimmt durch den maximal zulässigen Feuchtegehalt der späteren Anwendung. Falls das aktuelle Druckniveau unterhalb des Lieferdrucks liegt, wird der benötigte Druck mit einer nachfolgenden (mehrstufigen) mechanischen Verdichtung erreicht. Während dieser Verdichtung bleibt der nun bereits sehr niedrige Wassergehalt im Gas konstant (vgl. Abbildung 6.2). Zwar führt der totale Druckanstieg auch zu einem Anstieg des Wasserpartialdrucks, auf Grund des anfänglich niedrigen Partialdrucks wird der Sättigungsdampfdruck aber nicht erreicht.

In Abbildung 6.12 ist zunächst der Arbeitsbedarf der Einzelkomponenten in Abhängigkeit des jeweiligen Betriebsdrucks dargestellt. Abbildung 6.12 (a) zeigt den errechneten Arbeitsbedarf des Elektrolyseurs in Abhängigkeit des Wasserstoffproduktionsdrucks. Diese Abhängigkeit wurde bereits in Kapitel 5 analysiert. Für kleine Drücke steigt der Arbeitsbedarf auf Grund der Erhöhung der reversiblen Zellspannung (siehe Diskussion in Kapitel 4). Für Drücke zwischen 20 bar und 40 bar dominiert der lineare Anstieg auf Grund des zusätzlichen Aufwands zur Kompensation der diffusiven Permeationsverluste. Für höhere Lieferdrücke steigt der Einfluss des Wasserstoffverlustes durch Permeation und führt zu einem etwas stärkeren Anstieg.

Der Arbeitsbedarf für die Trocknung (Abbildung 6.12 (b)) ist abhängig vom minimalen Verlustfaktor, dem Wirkungsgrad  $\eta_{tr}$  und dem Arbeitsbedarf der vorgelagerten Prozesseinheiten  $w_t^*$  (vgl. Gleichung (6.10)). Für kleine Adsorptionsdrücke, die jeweils dem Elektrolysedruck entsprechen, wird der resultierende Arbeitsbedarf durch den geringen Wirkungsgrad der Trocknung dominiert. Mit zunehmendem Trocknungsdruck steigt die Effizienz des Trocknungsprozesses stark an, was sich in einem deutlich geringeren Arbeitsbedarf niederschlägt. Allerdings steigt durch die Kopplung



**Abbildung 6.12:** Elektrischer Arbeitsbedarf des (a) Elektrolyseurs in Abhängigkeit des Kathodendrucks und (b) des Adsorptionstrockners in Abhängigkeit des Adsorptionsdrucks. Der Arbeitsbedarf des mechanischen Verdichters (c) ist für drei ausgewählte Lieferdrücke in Abhängigkeit des Elektrolysedrucks dargestellt.

zwischen Adsorptionsdruck und Elektrolysedruck mit dem höheren Betriebsdruck der Adsorptionskolonne auch der Arbeitsbedarf der vorgelagerten Wasserelektrolyse (Abbildung 6.12 (a)). Entsprechend schwächt sich der Rückgang des Energiebedarfs deutlich ab. Für Drücke von über 100 bar führt dieses gegensätzliche Verhalten zu einem Wendepunkt im Verlauf (hier nicht dargestellt).

Dem Nachteil des steigenden Energiebedarfs des Elektrolyseurs für steigende Drücke kann mit einer mechanischen Verdichtung nach der Trocknung begegnet werden. Diese erlaubt grundsätzlich den Betrieb des Elektrolyseurs unterhalb des Lieferdrucks.

Der Arbeitsbedarf des Verdichters ist in Abbildung 6.12 (c) dargestellt. Er wird exemplarisch für drei verschiedene Lieferdrücke von 10, 40 und 100 bar als Funktion des Elektrolysedrucks gezeigt, der dem Verdichtereingangsdruck entspricht. Im Fall eines Lieferdrucks von 10 bar ( $p_l = 10_{\text{bar}}$ ) kann der Elektrolysedruck zwischen 1 bar und 10 bar liegen. Der Arbeitsbedarf für die mechanische Verdichtung ist für einen

Elektrolysedruck von 1 bar am größten. Mit steigendem Elektrolysedruck sinkt der Arbeitsbedarf des Verdichters mit logarithmischer Abhängigkeit.

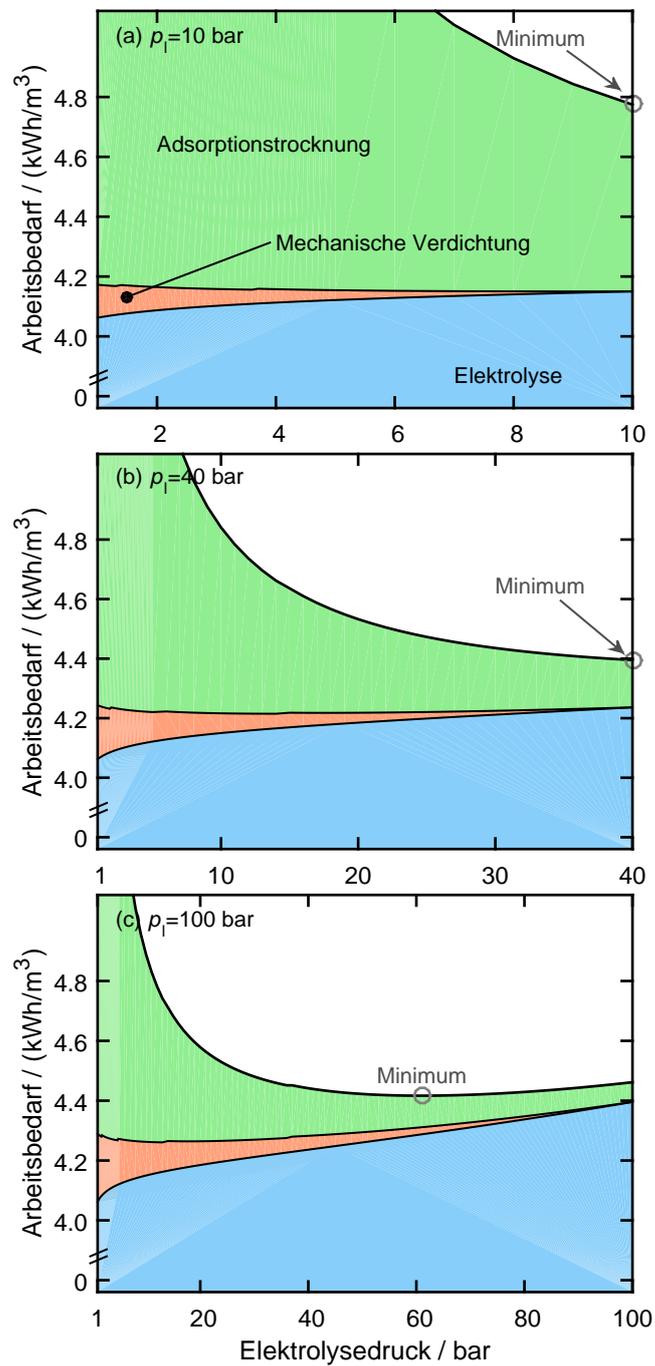
Abbildung 6.13 (a)-(c) zeigt schließlich den kumulativen Arbeitsbedarf aller Einzelprozesse für die beispielhaft betrachteten Lieferdrücke von 10, 40 und 100 bar als Funktion des Elektrolysedrucks.

In Abbildung 6.13 (a) sind die Ergebnisse für einen Lieferdruck von 10 bar dargestellt. In dieser Analyse wird der Einfluss der möglichen Verschaltungen der Einzelprozesse sichtbar. Der Elektrolysedruck variiert zwischen 1 bar und 10 bar. Entsprechend dazu variieren die Drücke des Verdichters und der Adsorptionskolonne. Der Arbeitsbedarf des Elektrolyseurs steigt mit steigendem Druck, während der Arbeitsbedarf für die Verdichtung und die nachfolgende Trocknung sinkt. Den größten Einfluss hat eine Druckänderung auf den Arbeitsbedarf der Trocknung. Der starke Rückgang des Arbeitsbedarfs mit steigendem Druck führt zu einem monotonen Rückgang des Gesamtbedarfs. Deshalb wird, trotz des steigenden Bedarfs für die Elektrolyse, der niedrigste Arbeitsbedarf für einen Elektrolysedruck von 10 bar erreicht.

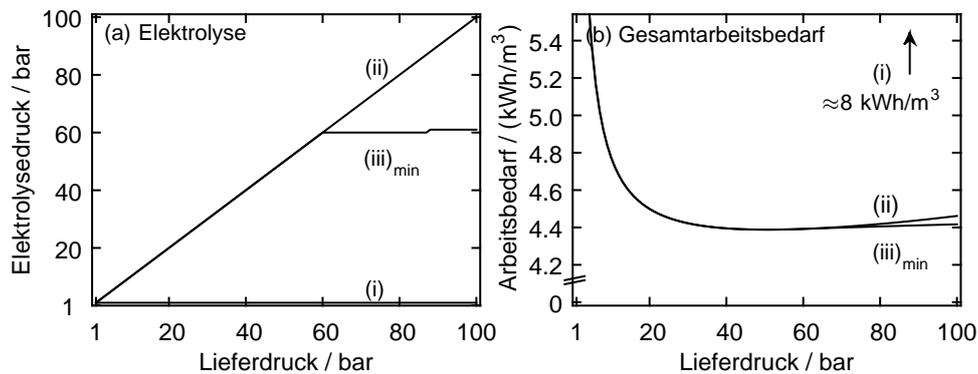
Für einen Lieferdruck von 40 bar (Abbildung 6.14 (b)) ergibt sich qualitativ das gleiche Bild. Die Durchführung der Elektrolyse, und entsprechend auch der Trocknung, bei Lieferdruck ergibt den geringsten Arbeitsbedarf. Eine mechanische Verdichtung ist in diesem Fall nicht notwendig. Der Gesamtarbeitsbedarf liegt trotz des höheren Drucks unter dem Arbeitsbedarf für einen Lieferdruck von 10 bar. Dies ist wiederum darauf zurückzuführen, dass der gestiegene Bedarf für die Elektrolyse durch den deutlichen Rückgang des Trocknungsbedarfs auf Grund des geringeren Wassergehalts im produzierten Wasserstoff kompensiert wird.

In Abbildung 6.13 (c) ist der Arbeitsbedarf für einen Lieferdruck von 100 bar dargestellt. In diesem Fall wird der minimale Arbeitsbedarf für den gesamten Prozess bei einem Elektrolysedruck von etwa 56 bar erzielt. Damit liegt der Elektrolysedruck unter dem Lieferdruck und eine zusätzlich mechanische Verdichtung ist notwendig, um den Lieferdruck zu erreichen. Dies ist durch zwei Effekte zu begründen. Zum einen übersteigen die Verluste durch Wasserstoffpermeation die Verluste, die im mechanischen Verdichter durch die nicht-isotherme Verdichtung entstehen. Zum anderen kann der Anstieg des Arbeitsbedarfs für die Produktion und Verdichtung mit steigendem Druck nicht mehr durch den positiven Einfluss der Trocknung kompensiert werden.

Wenn die beispielhaft für drei Drücke gezeigte Analyse aus Abbildung 6.13 für sämtliche Lieferdrücke zwischen 1 bar und 100 bar durchgeführt wird, folgen die Abbildungen 6.14 (a) und (b). Zur Auswertung der Ergebnisse wird nun zwischen drei Optionen unterschieden. Im Fall von Option (i) werden der Elektrolyseur und die Trocknungseinheit unter atmosphärischen Bedingungen betrieben. Die Verdichtung



**Abbildung 6.13:** Kumulierter elektrischer Arbeitsbedarf in Abhängigkeit des Elektrolysedrucks für drei unterschiedliche Lieferdrücke: (a) 10 (b) 40 und (c) 100 bar.



**Abbildung 6.14:** (a) Elektrolysedruck sowie (b) elektrischer Arbeitsbedarf des Gesamtprozesses in Abhängigkeit des Lieferdrucks.

auf den Lieferdruck findet ausschließlich in einem mechanischen Verdichter statt. Option (ii) beinhaltet den kathodenseitigen Betrieb des Elektrolyseurs auf Lieferdruck. Entsprechend findet auch die Trocknung erst auf Lieferdruck statt und eine mechanische Verdichtung ist nicht notwendig. Option (iii) umfasst alle übrigen Fälle. Die Wasserstoffherstellung und -trocknung ist auf allen Drücken zwischen atmosphärischem Niveau und Lieferdruck möglich. Im Falle einer möglichen Differenz zwischen dem Produktionsdruck, der dem der Trocknung entspricht, und dem Lieferdruck besteht die Möglichkeit einer zusätzlichen nachfolgenden mechanischen Verdichtung. Die Optionen (i) und (ii) werden zwar ebenfalls von Option (iii) abgedeckt, sollen aber wegen ihres besonderen Einflusses auf das Prozessdesign (atmosphärische Elektrolyse (i), und wegfallende mechanische Verdichtung (ii)) hier separat betrachtet werden.

Abbildung 6.14 (a) zeigt den Elektrolysedruck als Funktion des Lieferdrucks für diese drei Optionen. Sichtbar sind die atmosphärischen Betriebsbedingungen des Elektrolyseurs im Fall von Option (i) sowie dessen Betrieb auf Lieferdruck (diagonale Linie) für Option (ii). Die Kurve (iii)<sub>min</sub> entspricht jeweils dem Elektrolysedruck, der für einen entsprechenden Lieferdruck zu einem minimalen Gesamtarbeitsbedarf (vgl. Abbildung 6.13) der Prozesskette führt. Eine Übereinstimmung von Lieferdruck und Elektrolysedruck ist demnach bis zu einem Lieferdruck von rund 58 bar ratsam. In diesen Fällen wird keine mechanische Verdichtung benötigt. Nach den hier erhaltenen Ergebnissen sollte die Elektrolyse bei höheren Lieferdrücken bei einem Druck von etwa 58 bar betrieben werden und mit einer mechanischen Verdichtung auf den endgültigen Lieferdruck kombiniert werden.

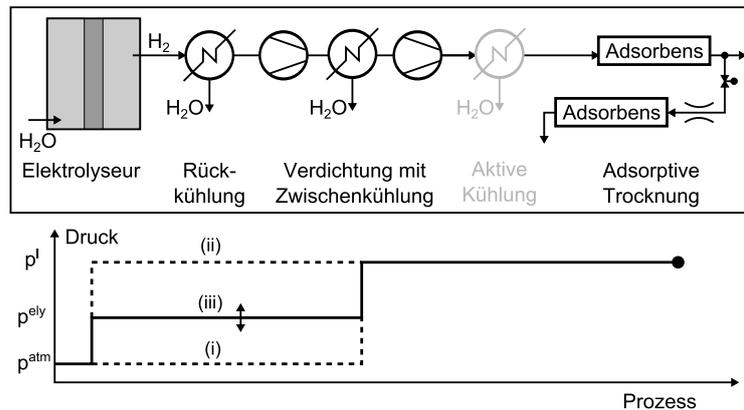
Der damit verknüpfte Arbeitsbedarf des Gesamtprozesses ist in Abbildung 6.14 (b) zu sehen. Für Drücke zwischen 1 bar und etwa 4–5 bar ist der Arbeitsbedarf für alle Optionen unverhältnismäßig hoch. Dies hängt mit der angesprochenen Annahme einer kalten Regeneration zusammen. Diese wird im Allgemeinen nur bei Druckunterschieden zwischen Adsorption und Regeneration von über 5 bar empfohlen. Deshalb wäre in diesem Bereich ein alternatives Trocknungsverfahren oder die Vorwärmung des Regenerationsgases anzuraten. Dazu könnten die Abwärme des Elektrolyseurs oder des Verdichters verwendet werden. Da diese niedrigen Lieferdrücke aber nicht im Fokus der Betrachtung stehen und die Berücksichtigung weiterer Trocknungsverfahren zu inkonsistenten Ergebnissen in der Analyse führten, wird dieser Aspekt hier nicht weiter verfolgt. Aus eben diesem Grund hat die Konfiguration bestehend aus atmosphärischer Elektrolyse und der damit verbundenen Trocknung auf atmosphärischem Druck (Option (i)) unabhängig vom Lieferdruck einen hohen Arbeitsbedarf von knapp  $8 \text{ kWh/Nm}^3$ . Diese Option wird deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Der Arbeitsbedarf für Optionen (ii) und (iii)<sub>min</sub> ist für kleine und moderate Lieferdrücke gleich. Im Bereich kleiner Drücke nimmt dieser mit steigenden Lieferdrücken stark ab. Für höhere Drücke bis 40 bar reduziert sich die Steigung bis der Arbeitsbedarf für höhere Lieferdrücke wieder ansteigt. Ab einem Lieferdruck von rund 58 bar unterscheiden sich die beiden Kurven in ihrem Verhalten. Oberhalb dieses Drucks ist eine mechanische Verdichtung energetisch günstiger als die Elektrolyse auf Lieferdruck.

Drei Hauptschlussfolgerungen können aus diesen Betrachtungen für die erste Konfiguration (d.h. Trocknung vor der Verdichtung) gezogen werden. Der geringe Wirkungsgrad der Trocknung dominiert den Gesamtarbeitsbedarf für kleine Lieferdrücke. In diesem Fall sollte die Trocknung bei dem größtmöglichen Druck, also am Ende des Prozesses auf Lieferdruck, erfolgen. Auf Grund der gegensätzlichen Druckabhängigkeit des Arbeitsbedarfs der Trocknung und der Elektrolyse tritt der geringste Gesamtarbeitsbedarf im Fall eines Lieferdrucks von etwa 42 bar auf. Für höhere Lieferdrücke führt die Kompensation des Wasserstoffverlusts durch Permeation zu einem höheren Arbeitsbedarf. Deshalb sollte der Elektrolysebetrieb bei höheren Drücken vermieden werden. Ab einem Lieferdruck von rund 58 bar ist die Nachverdichtung in einem mechanischen Verdichter energetisch günstiger und der optimale Elektrolysedruck liegt bis zu einem Lieferdruck von 100 bar im Bereich von 60 bar.

### 6.3.2 Konfiguration Verdichtung vor der Trocknung

Im Folgenden soll nun die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass die mechanische Verdichtung vor der Trocknung erfolgen kann. Diese Konfiguration soll zu-



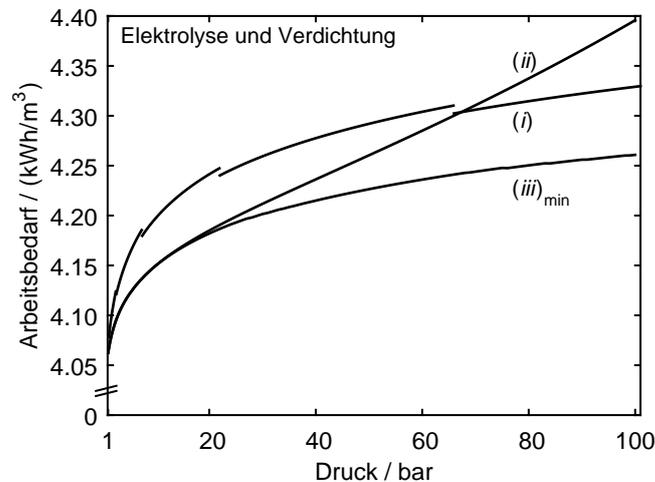
**Abbildung 6.15:** Konfiguration mit mechanischer Wasserstoffverdichtung vor der abschließenden Trocknung sowie die drei daraus resultierenden Prozesspfade.

nächst ebenfalls ohne eine Kompressionskühlung vor der abschließenden Trocknung untersucht werden und ist in Abbildung 6.15 skizziert.

Nach der Produktion im Elektrolyseur wird der Wasserstoff zunächst wieder unter Verwendung eines Rückkühlers auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Der Druck der adsorptiven Trocknung, der in jedem Fall dem Lieferdruck entspricht, kann nun mit (i) einer atmosphärischen Elektrolyse und anschließender mechanischer Verdichtung (ii) einer Elektrolyse auf Lieferdruck ohne mechanische Verdichtung oder (iii) einer Kombination aus einer Elektrolyse bei einem beliebigen Zwischendruck mit einer anschließenden Verdichtung auf den Lieferdruck erreicht werden.

Der entsprechende Arbeitsbedarf für die Produktion und Verdichtung ist als Funktion des Lieferdrucks in Abbildung 6.16 dargestellt. Im Bereich kleiner Drücke wird der Nachteil der nicht-isothermen Verdichtung im Fall von Option (i) deutlich. Mit steigenden Drücken steigt der Arbeitsbedarf zur Kompensation der Permeationsverluste stärker an und der Gesamtbedarf von Option (ii) übersteigt ab einem Lieferdruck von rund 55 bar den von Option (i). Die Differenz zwischen beiden Optionen steigt mit höheren Lieferdrücken.

Dieses Verhalten legt die Kombination aus den beiden Einzelprozessen der Elektrolyse und mechanische Verdichtung nahe. Im Fall von Option (iii) wird der Elektrolyseur bei einem beliebigen Druck unterhalb des Lieferdrucks betrieben, der dann anschließend mit einer mechanischen Verdichtung erreicht wird. Während im Fall von Option (i) und (ii) für jeden Lieferdruck nur eine Konfiguration möglich ist, ergeben sich für Option (iii) nun für einen Lieferdruck diverse mögliche Druckprofile (vgl.



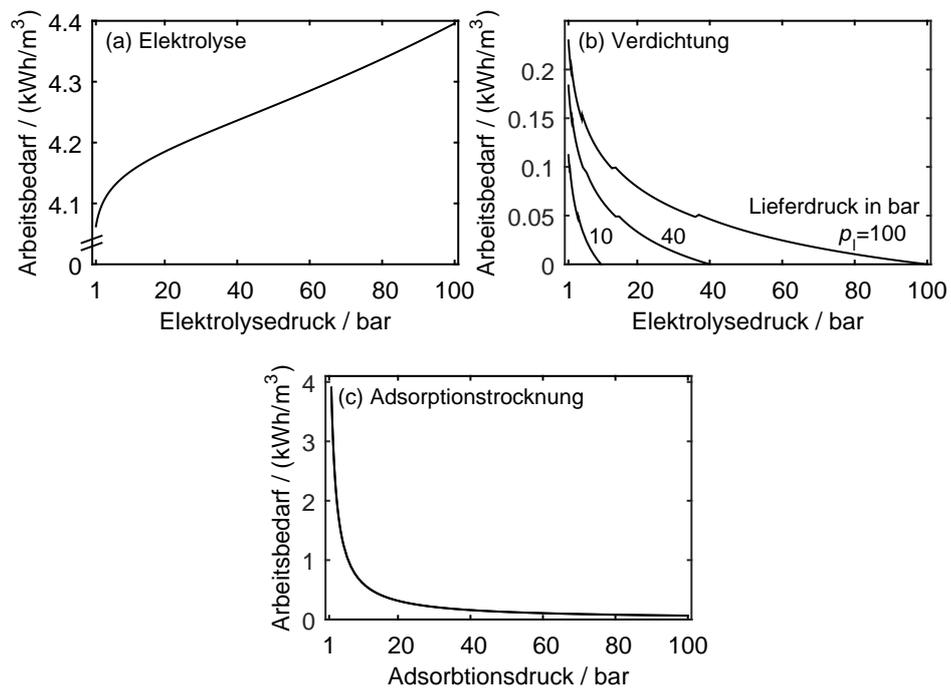
**Abbildung 6.16:** Druckabhängiger elektrischer Arbeitsbedarf für die Wasserstoffproduktion und Verdichtung mit einer Kombination aus Elektrolyseur und mechanischem Verdichter. Option (i): atmosphärische Elektrolyse und anschließende mechanische Verdichtung, Option (ii): Elektrolyse auf Lieferdruck ohne mechanische Verdichtung, Option (iii): Elektrolyse auf Zwischendruck und mechanische Verdichtung.

Abbildung 6.15). Wird aus diesem Bündel für jeden Lieferdruck das Profil mit dem geringsten Arbeitsbedarf ausgewählt, ergibt sich die Kurve  $(iii)_{\min}$  in Abbildung 6.16.

Bis zu einem Lieferdruck von 9 bar hat Option  $(iii)_{\min}$  den gleichen Arbeitsbedarf wie Option (ii), da eine Elektrolyse auf Lieferdruck in diesem Bereich optimal ist. Für höhere Lieferdrücke wird dann der geringste Arbeitsbedarf von Option  $(iii)_{\min}$  erreicht. Der Elektrolysedruck ist in diesem Fall klein genug, um die Kompensationsverluste durch die Wasserstoffpermeation klein zu halten, aber hoch genug, um den Arbeitsbedarf für die mechanische Verdichtung signifikant zu reduzieren.

Der Arbeitsbedarf der Einzelprozesse ist in Abbildung 6.17 (a) und (b) dargestellt. Der des Elektrolyseurs ist äquivalent zum vorherigen Fall. Der druckabhängige Arbeitsbedarf des Verdichters ist geringfügig höher. Dies ist mit dem höheren Wasseranteil im zu verdichtenden Gas zu begründen, da keine vorherige Gastrocknung stattgefunden hat. Der Unterschied liegt im Bereich von 3 bzw. 1 % für Drücke zwischen 1 bar und 100 bar (die entsprechende Analyse ist hier nicht dargestellt).

Der Arbeitsbedarf für die Trocknung in Abhängigkeit vom Lieferdruck, der in dieser Konfiguration dem Trocknungsdruck entspricht, ist in Abbildung 6.17 (c) dargestellt. Das qualitative Verhalten ist vergleichbar mit dem aus Abbildung 6.12 (b). Für kleine und moderate Drücke bestimmt der hohe Anteil des zur Regeneration



**Abbildung 6.17:** Elektrischer Arbeitsbedarf des (a) Elektrolyseurs in Abhängigkeit des Kathodendrucks, (b) des mechanischen Verdichters in Abhängigkeit des Elektrolysedrucks und (c) des Adsorptionstrockners in Abhängigkeit des Adsorbtdrucks.

benötigten Wasserstoffs den Arbeitsbedarf für die Trocknung. Durch den hohen Verlustfaktor und die nur leicht unterschiedlichen Arbeitsbedarfe der drei Optionen (vgl. Abbildung 6.16) ist dieser nahezu unabhängig von der vorgelagerten Prozesskette. Für höhere Drücke nehmen diese Unterschiede zwar leicht zu, allerdings sinkt der absolute Einfluss auf den Arbeitsbedarf der Trocknung durch den geringeren Verlustfaktor für die Trocknung.

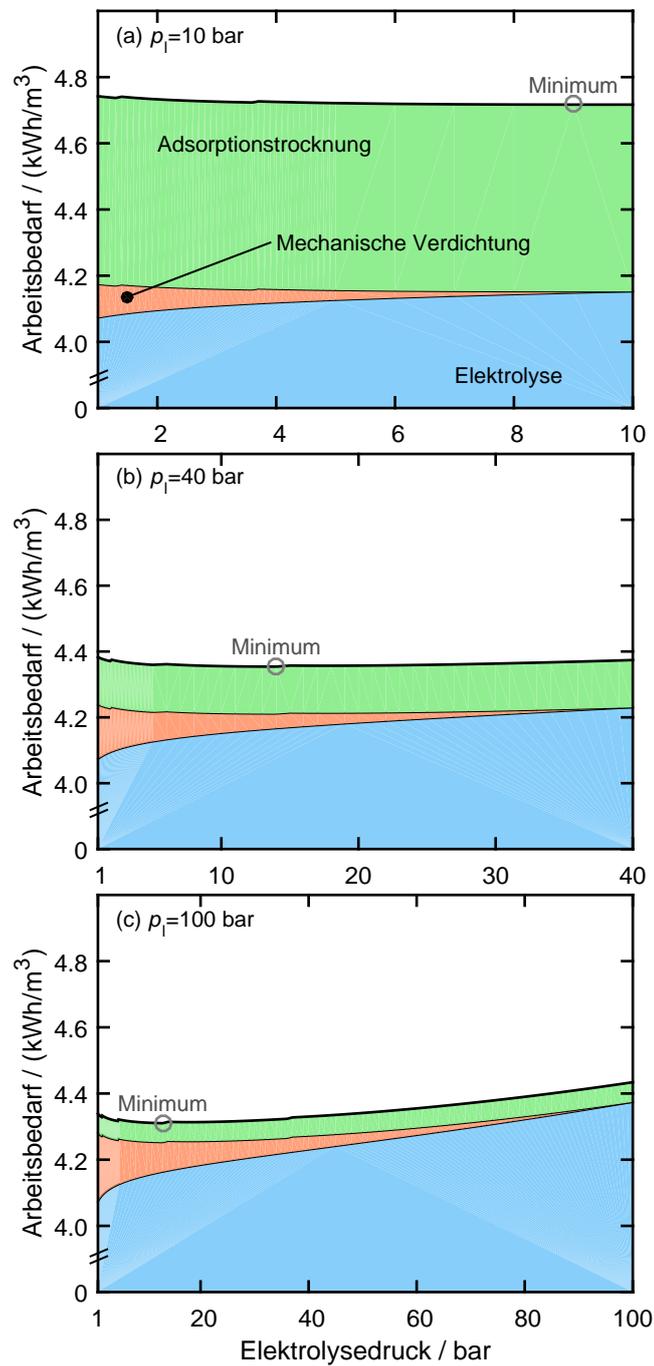
In Abbildung 6.18 (a)-(c) ist, wie bei der Analyse der ersten Konfiguration, der kumulierte Arbeitsbedarf der Einzelprozesse für drei ausgewählte Lieferdrücke von 10, 40 und 100 bar als Funktion des Elektrolysedrucks dargestellt. Die Randdrücke 1 bar und der jeweilige Maximaldruck repräsentieren die Optionen (i) und (ii). Das markierte Minimum bezieht sich auf die Kurve  $(iii)_{\min}$  in Abbildung 6.16 und repräsentiert den Elektrolysedruck, aus dem der geringste Arbeitsbedarf resultiert.

Die Ergebnisse für einen Lieferdruck von 10 bar sind in Abbildung 6.18 (a) dargestellt. Auf Grund der festgelegten Prozessabfolge dieser Option, erfolgt die Trocknung immer bei Lieferdruck, unabhängig vom Elektrolysedruck. Dies wird aus dem konstanten Arbeitsbedarf für die Trocknung ersichtlich. Der Verlauf des Gesamtarbeitsbedarfs ergibt sich aus der Summation des Arbeitsbedarfs für die Elektrolyse und die Verdichtung. Der Arbeitsbedarf ist für einen Elektrolysedruck von 9 bar minimal, allerdings ist der Einfluss des Elektrolysedrucks allgemein eher klein. Aus energetischer Sicht wäre eine sich an die Elektrolyse anschließende Verdichtung von 9 auf 10 bar optimal. Jedoch ist die Installation eines Verdichters für ein derart geringes Druckverhältnis aus ökonomischer Sicht fraglich.

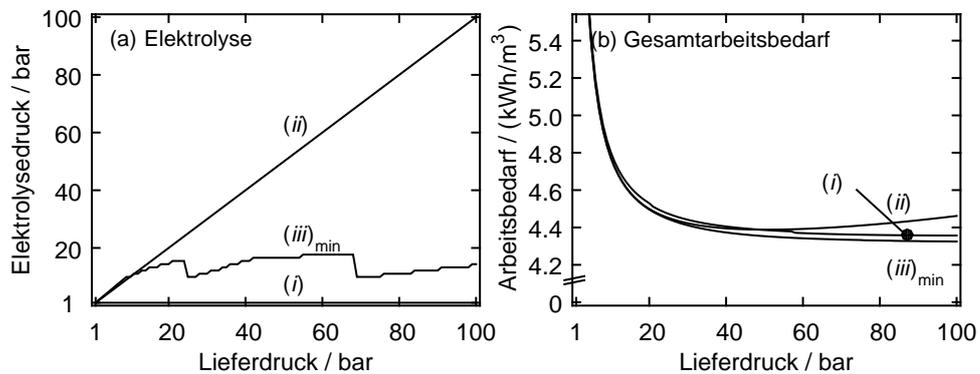
Für Lieferdrücke von 40 bar (Abbildung 6.18 (b)) liegt der Arbeitsbedarf für alle Elektrolysedrücke niedriger. Dies hängt mit dem starken Rückgang des Arbeitsbedarfs für die Trocknung zusammen, die nun bei 40 bar erfolgt. Der geringste Arbeitsbedarf wird bei einem Elektrolysedruck von rund 14 bar erreicht. Erneut ist eine Kombination aus mechanischer Verdichtung und Elektrolyse energetisch am günstigsten.

Eine weitere Erhöhung des Lieferdrucks auf 100 bar (Abbildung 6.18 (c)) verstärkt den Einfluss des Elektrolysedrucks. Der Arbeitsbedarf für die Trocknung wird weiter reduziert, während insbesondere für hohe Elektrolysedrücke der Arbeitsbedarf für die Kompensation der Wasserstoffpermeation weiter zunimmt. Bereits für kleine Drücke übersteigt diese den Arbeitsbedarf für die Trocknung. Aus diesem Grund liegt der optimale Elektrolysedruck auf einem niedrigen Niveau.

Die Betrachtung aller Lieferdrücke zwischen 1 bar und 100 bar führt zu Abbildung 6.19 (a) und (b). Der entsprechende Elektrolysedruck ist für alle drei Optionen als Funktion des Lieferdrucks in Abbildung 6.19 (a) zu sehen. Demnach ist eine Elektrolyse auf Lieferdruck optimal für alle Lieferdrücke bis 9 bar (Diagonale,  $(ii) = (iii)_{\min}$ ).



**Abbildung 6.18:** Kumulierter elektrischer Arbeitsbedarf in Abhängigkeit des Elektrolysedrucks für drei unterschiedliche Lieferdrücke: (a) 10 bar (b) 40 bar und (c) 100 bar.



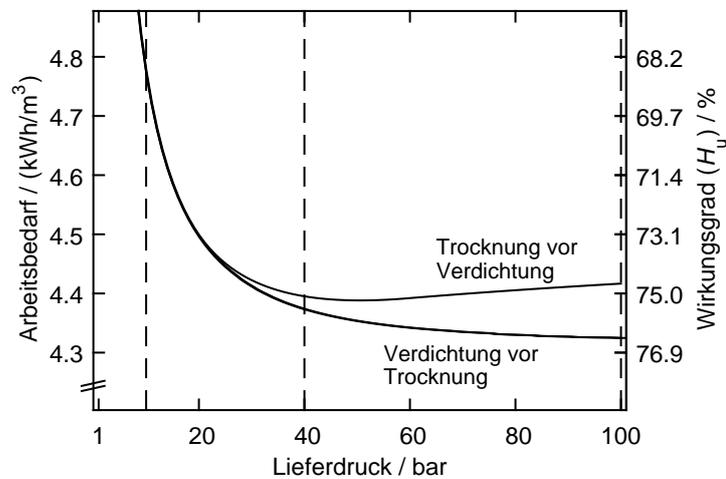
**Abbildung 6.19:** (a) Elektrolysedruck sowie (b) elektrischer Arbeitsbedarf des Gesamtprozesses in Abhängigkeit des Lieferdrucks.

In diesen Fällen ist keine mechanische Verdichtung notwendig. Für höhere Lieferdrücke sollte die Elektrolyse bei Drücken zwischen 9 bar und 18 bar erfolgen und mit einer mechanischen Verdichtung auf den finalen Lieferdruck verknüpft werden.

Abbildung 6.19 (b) zeigt den entsprechenden Arbeitsbedarf für die drei diskutierten Optionen. Für Lieferdrücke bis 20 bar sinkt der Arbeitsbedarf unabhängig von der gewählten Option. Für darüber liegende Lieferdrücke wird der Gradient kleiner. Im Fall von (i) und  $(iii)_{\min}$  ist ein monotoner Verlauf bis zu einem Lieferdruck von 100 bar zu erkennen, während sich für Option (ii) ein Wendepunkt ausbildet. Für kleine Lieferdrücke wird der Gesamtarbeitsbedarf für alle drei Optionen vom hohen Arbeitsbedarf der Trocknung dominiert. Mit steigenden Lieferdrücken nimmt dieser Einfluss ab und der Arbeitsbedarf des vorgelagerten Prozesses bestimmt die Unterschiede zwischen den drei Optionen. Entsprechend bildet sich für hohe Lieferdrücke die gleiche Anordnung aus, die auch in Abbildung 6.16 bei der Einzelbetrachtung des vorgelagerten Prozesses zu sehen ist. Der Anstieg im Fall von Option (ii) ist demnach der Kompensation der Permeationsverluste geschuldet, die durch den Betrieb des Elektrolyseurs bei erhöhten Lieferdrücken hervorgerufen wird.

Abschließend werden die beiden Konfiguration, also der Fall einer Trocknung vor der Verdichtung (Abschnitt 6.3.1) sowie der zuletzt besprochene Fall einer Verdichtung vor der Trocknung, direkt verglichen. Dazu wird jeweils nur die Option  $(iii)_{\min}$  herangezogen, die für beide Konfigurationen den geringsten Arbeitsbedarf aufweist.

In Abbildung 6.20 ist für beide Konfigurationen der Arbeitsbedarf sowie der entsprechende Wirkungsgrad für den Fall der Option  $(iii)_{\min}$  dargestellt. Für beide Konfigurationen ist ersichtlich, dass der hohe Arbeitsbedarf für die Trocknung den Gesamtbedarf insbesondere für kleine Lieferdrücke dominiert. Beide Konfigurationen

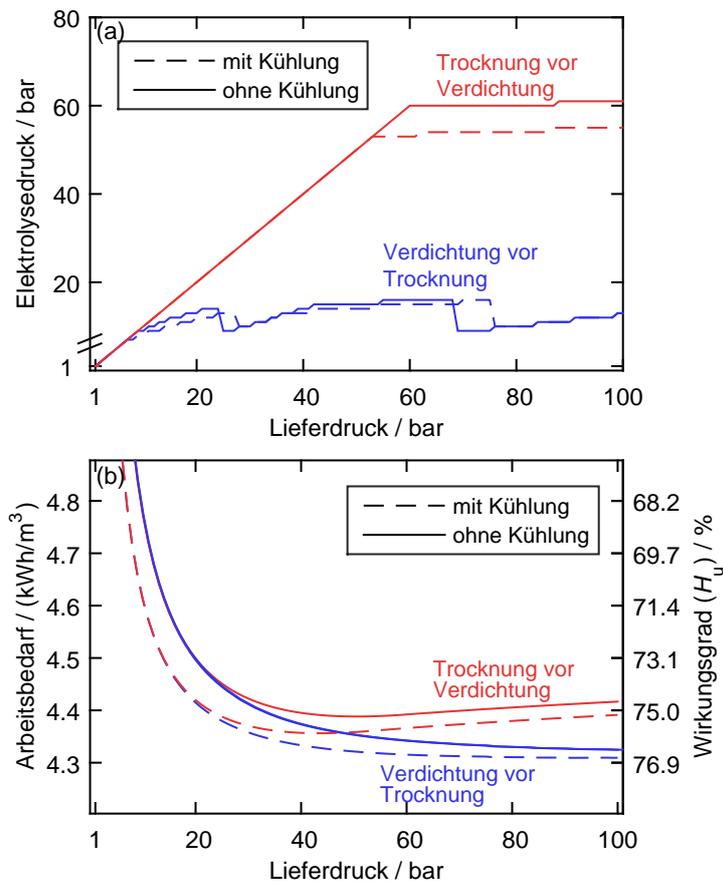


**Abbildung 6.20:** Vergleich des elektrischen Arbeitsbedarfs der beiden Konfigurationen. Für beide jeweils dargestellt ist die Option  $(iii)_{\min}$ .

haben bei Drücken bis 20 bar einen nahezu identischen Energiebedarf. Mit steigenden Drücken ist eine Trocknung vor der Verdichtung zunehmend energetisch nachteilig. Durch den hohen Arbeitsbedarf der Trocknung sollte der Adsorptionsdruck so hoch wie möglich gewählt werden. Deshalb ist bei dieser Konfiguration der Elektrolysedruck bis zu einem Lieferdruck von 60 bar gleich dem Adsorptionsdruck. Damit sind allerdings höhere Permeationsverluste während der Elektrolyse verbunden. Diese können im Fall der Möglichkeit einer Verdichtung vor der Trocknung vermieden werden. Hier ermöglicht eine zusätzliche mechanische Verdichtung vor der Trocknung eine Anhebung des Trocknungsdrucks. So können die Verluste durch Wasserstoffpermeation reduziert, aber der Vorteil der Trocknung bei hohem Druck ausgenutzt werden. Der zusätzliche Arbeitsbedarf für die Verdichtung im Elektrolyseur und/oder mechanischen Verdichter sind immer geringer als der Arbeitsbedarf für die Trocknung bei dem entsprechenden Druck.

## 6.4 Einfluss von aktiver Kühlung auf Arbeitsbedarf und optimalen Elektrolysedruck

Schließlich soll der Einfluss einer zusätzlichen Kühlung vor der Adsorptionskolonne untersucht werden. Das gesättigte Gas wird in beiden Konfigurationen jeweils vor der Trocknung durch eine Kompressionskältemaschine von 25 auf 0 °C abgekühlt. Der Vergleich des Druckniveaus der Elektrolyse als Funktion des Lieferdrucks



**Abbildung 6.21:** (a) Profil des optimalen Elektrolysedrucks und (b) elektrischer Arbeitsbedarf als Funktion des Lieferdrucks für die beiden übergeordneten Konfigurationen, mit und ohne Kompressionskühlung, für Option  $(iii)_{\min}$ .

ist für die beiden zuvor besprochenen Konfigurationen mit und ohne Kühlung in Abbildung 6.21 (a) dargestellt.

Der Einsatz einer Kompressionskühlung hat im Fall einer Verdichtung vor der Trocknung nur einen geringen Einfluss auf den optimalen Elektrolysedruck. Insgesamt wird dieser geringfügig reduziert. Ein größerer Einfluss ist für die Konfiguration mit einer Gastrocknung vor der mechanischen Verdichtung sichtbar. Für die Lieferdrücke oberhalb von 55 bar reduziert der Einsatz einer Kompressionskühlung den optimalen Elektrolysedruck um bis zu 5 bar. Sie kompensiert damit mit der zusätzlichen Kondensation durch Herabsetzen der Temperatur den Vorteil eines geringeren Feuchtegehalts durch einen höheren Elektrolysedruck (vgl. Abbildung 6.2).

In Abbildung 6.21 (b) ist der zugehörige Arbeitsbedarf der beiden Konfigurationen mit und ohne Kompressionskühlung vergleichend gegenüber gestellt. Zunächst wird deutlich, dass der Einsatz einer Kompressionskühlung vor allem für kleine Lieferdrücke eine Verringerung des Arbeitsbedarfs bewirkt. Dies ist auf die Reduzierung des Wassergehalts vor der Trocknung zurückzuführen. Für höhere Drücke sinkt der absolute Einfluss der Trocknung auf den Arbeitsbedarf. In diesem Bereich macht sich vor allem im Fall einer Trocknung vor der Verdichtung ebenfalls der leicht verringerte Elektrolysedruck und die damit verbundene Reduzierung der Permeationsverluste in einem kleineren Arbeitsbedarf bemerkbar. Zudem hat die Kompressionskühlung selbst einen deutlich geringeren Arbeitsbedarf als die restlichen Anlagenkomponenten (<1% des Gesamtbedarfs), sodass sie die den positiven Effekt nur geringfügig abgeschwächt.

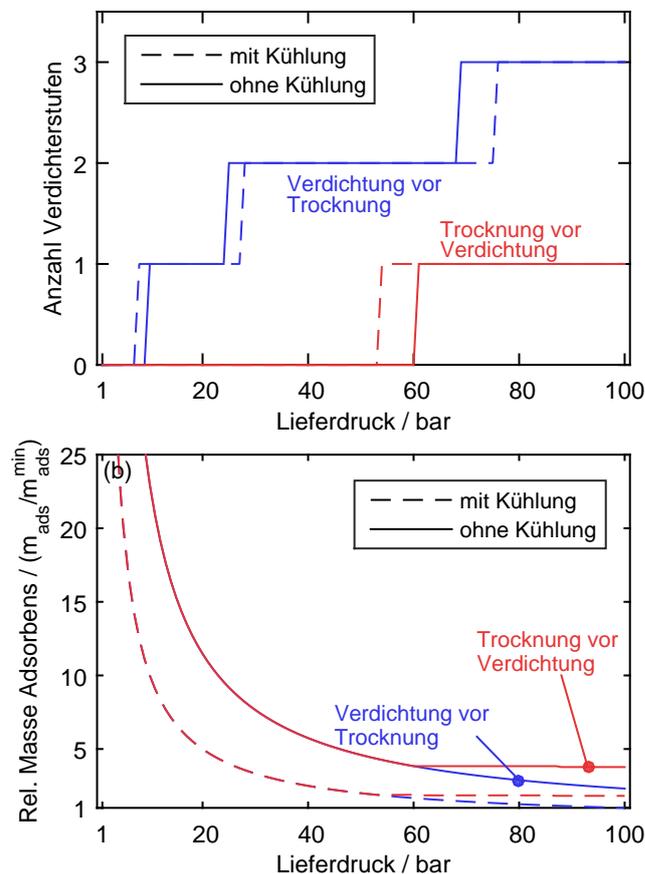
## 6.5 Kurze ökonomische Betrachtung

Neben der energetischen Betrachtung ist eine Berücksichtigung der Kosten von ebenso großer Bedeutung. Im Folgenden soll der Einfluss der beiden Konfigurationen auf ausgewählte Kenngrößen gezeigt werden, die hauptsächlich die Kosten des Elektrolyseurs, des Verdichters und des Trockners dominieren. So sollen erste Anhaltspunkte für eine mögliche detaillierte Untersuchung der Anlagenkosten gegeben werden.

Bzgl. des Elektrolyseurs ist für diese Analyse der Betriebsdruck der entscheidende Einflussfaktor. Mit steigendem Druck erhöhen sich die Anforderungen an die Materialien, die Sicherheit und auch die Komplexität der peripheren Komponenten. Informationen zu einer Abhängigkeit der Kosten vom Betriebsdruck sind auf Grund der wenigen aktiven Hersteller, der kleinen kommerziellen Stückzahlen und geringen Erfahrungswerte nur sehr schwer abzuschätzen (Smolinka *et al.*, 2015). Nach Ayers *et al.* (2010) setzen sich die Kosten eines Elektrolyseurs unter anderem zu 32 % aus den Kosten für die peripheren Komponenten und zu 53 % aus den Stackkosten zusammen. Deshalb sind beide Aspekte bei der Auslegung zu beachten. Ein Vorteil der Erhöhung des Druckniveaus ist, dass die Anlagenperipherie auf Grund der geringeren Volumina der Produktgase kleiner ausfallen kann. Einen größeren Einfluss auf die Kosten haben allerdings die erhöhten Anforderungen an die Materialien und an die Sicherheitstechnik, die mit zunehmendem Betriebsdruck zunehmen. Deshalb sind die Kosten des Elektrolyseurs im Fall der Trocknung vor der Verdichtung höher anzusetzen, da hier der Elektrolysedruck um bis zu 50 bar höher liegt (vgl. Abbildung 6.21).

Allerdings reduziert sich mit steigendem Betriebsdruck des Elektrolyseurs der Aufwand der mechanischen Verdichtung. In Abbildung 6.22 (a) ist die Anzahl der

notwendigen Verdichterstufen für eine Nachverdichtung auf den Lieferdruck dargestellt. Im Fall einer Trocknung vor der Verdichtung ist für Drücke unterhalb von etwa 55–60 bar keine mechanische Verdichtung notwendig. Für höhere Drücke ist eine Verdichterstufe ausreichend, um den Lieferdruck zu erreichen. Die notwendige Anzahl der Verdichterstufen ist um eins oder zwei höher, falls die Verdichtung vor der Trocknung erfolgt. Jede Verdichterstufe erhöht die Investitionskosten des Verdichters und folglich auch die des Gesamtprozesses. So wird z. B. für einen konkreten Fall eine Kostenerhöhung um 20 % bei einer Erhöhung der Stufenanzahl von 2 auf 3 ausgewiesen DOE (2008). Jedoch ist diese Abhängigkeit nicht zu verallgemeinern und kann hier höchstens als Anhaltspunkt angesehen werden. Festzuhalten ist der prozessbedingte gegenläufige Effekt der Elektrolyse- und Verdichterkosten bei der Erreichung eines bestimmten Betriebsdrucks.

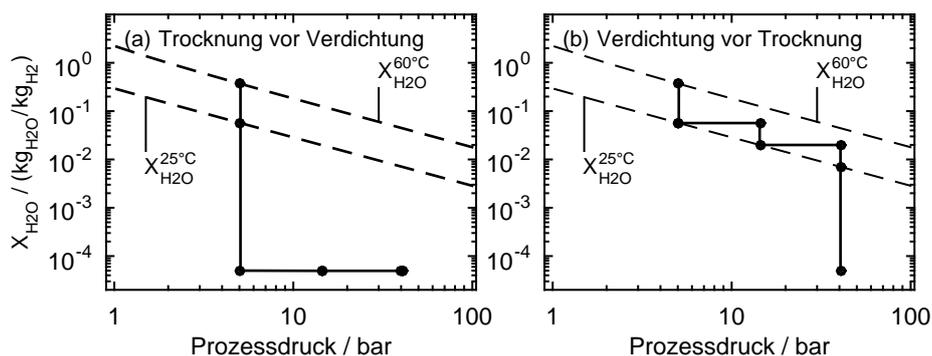


**Abbildung 6.22:** (a) Anzahl der Verdichterstufen in Abhängigkeit der Konfigurationen und (b) Druckabhängigkeit der notwendigen Masse Trocknungsmittel im Adsorptionstrockner.

Abschließend wird die notwendige Größe der Adsorptionskolonnen für die unterschiedlichen Konfigurationen verglichen (Abbildung 6.22 (b)). Als Maß für die Kolonnengröße wird die relative Masse des notwendigen Adsorbens herangezogen. Als Referenz dient der Fall einer Verdichtung vor der Trocknung unter Berücksichtigung einer Kompressionskühlung bei einem Lieferdruck von 100 bar.

Im Fall eines Betriebs ohne Kompressionskühlung ist die notwendige Masse des Adsorbens um den Faktor zwei höher. Unabhängig von der Anordnung von Verdichtung und Trocknung erhöht sich die notwendige Masse stark mit fallendem Betriebsdruck. Die beiden Konfigurationen unterscheiden sich für Drücke unter 60 bar nicht in der notwendigen Masse. Dies ist in der mehrstufigen mechanischen Verdichtung mit Zwischenkühlung begründet. Der Anstieg der Temperatur während der Verdichtung und die darauf folgende isobare Abkühlung führen zu einer Kondensation des Wassers im Gas und zu einer Absenkung des Wassergehalts.

Zur weiteren Illustration dieses Aspekts zeigt Abbildung 6.23 (a) und (b) diesen Aspekt am Beispiel einer Elektrolyse bei 5 bar, einem Lieferdruck von 40 bar und einer Restfeuchte von  $45 \cdot 10^{-6} \text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{H}_2}$ . Der Wassergehalt bei einem Druck von 5 bar und einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  nach der Elektrolyse und der Rückkühlung ist in beiden Konfigurationen gleich. Falls die Trocknung vor der Verdichtung erfolgt, ist dies auch die Eingangsfeuchte der Adsorptionskolonne (Abbildung 6.23 (a)). Falls zuvor die Verdichtung erfolgt, sinkt der Wassergehalt stufenförmig während der mechanischen Verdichtung (Abbildung 6.23 (b)) ab. Dies ist auf die Kondensation während der Zwischenkühlung zurückzuführen. Der Wassergehalt bei 40 bar am Ausgang des Verdichters ist deutlich geringer. Er gleicht dem Wassergehalt des Wasserstoffs der direkt durch eine Elektrolyse bei gleichem Druck und gleicher Temperatur erreicht



**Abbildung 6.23:** Wassergehalt in Abhängigkeit des Prozessdrucks bei (a) einer Trocknung vor der Verdichtung und (b) bei einer Verdichtung vor der Trocknung.

wird. Deshalb ist die benötigte Menge an Adsorbens einzig abhängig vom Verhältnis aus Adsorptions- und Regegenerationsdruck. Die Regeneration wird in beiden Fällen unter atmosphärischem Druck durchgeführt. Falls die Verdichtung vor der Trocknung ausgeführt wird, gleicht der Adsorptionsdruck immer dem Lieferdruck. Falls die Trocknung vor der Verdichtung erfolgt, sind Elektrolysedruck und Trocknungsdruck auf einem Niveau. Da der Elektrolysedruck aber in dieser Konfiguration unter rund 60 bar liegen sollte (vgl. Abbildung 6.21), weichen die beiden Fälle für höhere Drücke voneinander ab.

Neben der Masse des Adsorptionsmittels ist das Druckniveau ein weiterer unsicherer Faktor bei der Einschätzung der Kosten einer Adsorptionskolonne. Es ist zu erwarten, dass die spezifischen Kosten (z. B. pro  $\text{m}^3$  Volumen) für die Kolonne generell auf Grund der höheren Anforderungen an die Materialien und die Peripherie mit steigendem Betriebsdruck zunehmen. Allerdings ist hier ein gegenläufiger Trend zur Menge an Adsorptionsmittel zu beobachten, der sich wiederum positiv auf die notwendige Größe der Kolonne auswirkt.

Diese gegenläufigen Effekte verdeutlichen die Schwierigkeit bei der Kostenabschätzung. Ohne genaue Kostenmodelle ist eine konkrete Aussage zum Einfluss des Betriebsdrucks auf die Gesamtkosten nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich. Die hier vorgestellten Einflüsse sollten als erste Anhaltspunkte für detaillierte fallspezifischen Analyse auf Basis realer Systeme herangezogen werden.

## 6.6 Fazit

Die Erweiterung der Prozesskette um den Prozessschritt der Trocknung verdeutlicht den Einfluss dieser auf den Arbeitsbedarf des Gesamtsystems. Der Arbeitsbedarf für die Trocknung sinkt stark mit steigendem Betriebsdruck der Adsorptionskolonne. Dies ist mit der Druckabhängigkeit der maximalen Wasserbeladung des zu trocknenden Wasserstoffs zu begründen, die mit steigendem Druck abnimmt. Die Trocknung sollte deshalb möglichst erst auf Lieferdruck durchgeführt werden. Auf Grund des geringen notwendigen Arbeitsbedarfs sollte zudem eine Kompressionskühlung auf  $0^\circ\text{C}$  vorgeschaltet werden.

Der möglichst hoch zu wählende Trocknungsdruck steht im Widerspruch zum steigenden Arbeitsbedarf für die Wasserstoffproduktion und -verdichtung, der aus der Wasserstoffpermeation oder der nicht-isothermen mechanischen Verdichtung bei einer Bereitstellung auf entsprechend hohen Drücken resultiert. Dieses gegensätzliche Verhalten führt ab einem gewissen Betriebsdruck im Fall der Konfiguration, die eine

Trocknung vor der Verdichtung vorsieht, zu einem optimalen Lieferdruck unterhalb von 100 bar.

Der Arbeitsbedarf für den Fall einer Verdichtung vor der Trocknung ist unter sonst gleichen Bedingungen mindestens gleich oder sogar geringer. Dies ist damit zu begründen, dass durch eine Kombination aus mechanischer Verdichtung und Elektrolyse ein Betrieb des Elektrolyseurs bei deutlich geringeren Drücken möglich ist und so eine hohe Wasserstoffpermeation vermieden werden kann. Demnach ist bereits ab einem Lieferdruck von etwa 9 bar eine Kombination aus mechanischer Verdichtung und Elektrolyse zu empfehlen.



## Kapitel 7

# Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die systematische Untersuchung des spezifischen Arbeitsbedarfs zur Druckwasserstofferzeugung und -trocknung auf Basis eines PEM-Wasserelektrolyseurs. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Einfluss des Druckniveaus der Einzelprozesse sowie den Reinheits- und Druckanforderungen der potentiellen Wasserstoffabnehmer.

Dieser Betrachtung ist vor allem im Kontext der Einhaltung der Emissionsreduktionsziele und der entsprechenden Transformation des deutschen Energiesystems eine große Bedeutung beizumessen. Zum Erreichen der Ausbau- und Emissionsreduktionsziele ist eine Erschließung der Anwendungsbereiche Wärme und Verkehr durch erneuerbare Energieträger unabdingbar. Die Umwandlung elektrischer Energie in chemische Energie des Wasserstoffs, bietet mittelfristig die beste Möglichkeit, die notwendige Kopplung der Sektoren herzustellen. Allerdings ist die optimale Auslegung der Wasserstoffproduktionssysteme auf Basis der Anforderungen der späteren Abnehmer eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Integration.

Die vorliegende Arbeit kann in drei zusammenhängende Untersuchungsstränge untergliedert werden. Zunächst wurde ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Messkonzept zur Quantifizierung des Wasserstoff-Permeationsstroms in PEM-Elektrolyseuren vorgestellt. Die Besonderheit im Vergleich zu bereits existierenden Messmethoden ist die Möglichkeit des Einsatzes unter Elektrolysebedingungen und hohen Druckdifferenzen. Die sonst angewandte Messung des Stoffmengenstroms wird in eine Messung des elektrischen Stroms transformiert. Diese ist mit weniger Messunsicherheiten behaftet und benötigt keine zusätzliche Messtechnik. Der Vergleich des im Rahmen dieser Arbeit beispielhaft ermittelten Permeabilitätskoeffizienten mit bestehenden Literatur-Ergebnissen zeigte die Anwendbarkeit der Methode. Da eine Bestimmung des Permeationsstroms auch im Normalbetrieb des Elektroly-

seurs möglich ist, kann die Methode auch für weitere regelmäßige Analysen, wie z. B. Alterungstests, verwendet werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Druckeinfluss von drei bestehenden Konzepten zur Wasserstoffherstellung und -verdichtung auf den spezifischen Arbeitsbedarf untersucht. Ausgangspunkt der Analyse waren verschiedene Studien der letzten Jahre, in denen teils widersprüchliche Ergebnisse bezüglich des druckabhängigen Arbeitsbedarfs der betrachteten Konzepte ausgewiesen wurden. Die Besonderheit der hier angestellten Analyse ist die Untersuchung der Konzepte auf Basis eines einheitlichen thermodynamischen Grundgerüsts, das auf eine Fundamentalgleichung zur Zustandsbeschreibung zurückgreift.

Zunächst erfolgte die Betrachtung der Konzepte auf Basis eines reversiblen Verhaltens. Für das Konzept bestehend aus atmosphärischer Elektrolyse und mechanischer Nachverdichtung erwies sich die nicht-isotherme Wasserstoffverdichtung als nachteilig. Für den Fall einer symmetrischen Druckelektrolyse führt die Sauerstoffevolvierung auf einem erhöhten Druckniveau zu einem zusätzlichen Energiebedarf. Das dritte Konzept auf Basis einer asymmetrischen Elektrolyse weist im reversiblen Fall den geringsten Arbeitsbedarf auf.

In dem sich anschließenden Vergleich unter Berücksichtigung der Entropieproduktion wurde deutlich, dass die Wasserstoffpermeation über die Polymermembran des Elektrolyseurs einen großen Einfluss auf den spezifischen Arbeitsbedarf des Elektrolyseurs hat. Die asymmetrischen Betriebsbedingungen wirken sich dabei auf Grund des anliegenden Druckgradienten mit steigendem Betriebsdruck deutlich nachteilig auf den Arbeitsbedarf aus. Ab einem Betriebsdruck von rund 50 bar ist im untersuchten Fall die atmosphärische Elektrolyse mit anschließender mechanischer Verdichtung energetisch günstiger. Selbst die symmetrische Druckelektrolyse weist ab einem Betriebsdruck von 90 bar einen geringeren Arbeitsbedarf auf. Auf Basis dieser Analyse konnten die Ergebnisse der bestehenden Analysen aus der Literatur besser eingeschätzt werden und eine fundierte Grundlage für weitere Diskussionen wurde geschaffen. Zudem wurde die Wasserstoffpermeation als entscheidender Nachteil des Konzepts, das auf dem asymmetrischen Betrieb des Elektrolyseurs basiert, identifiziert.

Im dritten Teil wurde die theoretische Analyse um den Prozessschritt einer Kompressionskühlung sowie einer Gastrocknung erweitert. Das Gesamtsystem aus Gasproduktion, -verdichtung und -trocknung wurde anhand einer beispielhaften Reinheitsanforderung auf das optimale Druckniveau der Einzelprozesse und des Gesamtsystems hin untersucht. Es wurde gezeigt, dass der Trocknungsschritt im Systemvergleich einen entscheidenden Einfluss auf den Gesamtarbeitsbedarf besitzt. Auf Grund der starken Druckabhängigkeit des Arbeitsbedarfs für die Trocknung sollte diese auf

möglichst hohem Druck erfolgen, da die Wasserstoffproduktion unter hohem Druck aber auch eine vorgelagerte mechanische Verdichtung bereits vor der Trocknung zu einer deutlich geringeren Gasfeuchte führen. Auch hier limitiert allerdings die Wasserstoffpermeation den maximal zu empfehlenden Betriebsdruck des Elektrolyseurs, sodass eine Kombination aus Elektrolyse und mechanischer Verdichtung zum Erreichen des Lieferdrucks aus energetischer Sicht optimal ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden systematische Analysen zur Bewertung verschiedener Anlagenkonfigurationen zur Druckwasserstoffherzeugung und -trocknung durchgeführt. Der spezifische Arbeitsbedarf der Einzelprozesse sowie der Gesamtanlage wurde als Bewertungskriterium eingesetzt. Dabei dient ein allgemeingültiges thermodynamisches Modell als Grundlage für die energetischen Betrachtungen. Zur Berücksichtigung der Entropieproduktion wurden technologiespezifische Verlustfaktoren verwendet. Abschließend erfolgte eine kurze Abschätzung des Einflusses der Betriebsparameter auf die Anlagenkosten.

Diese Analyse liefert damit einen zuverlässigen Beitrag zum qualitativen Vergleich der vorgestellten Konzepte und Konfigurationen in Abhängigkeit der Einflussfaktoren Lieferdruck und Reinheit des Wasserstoffs. Die vorgestellten Analysen haben die Bedeutung der Wasserstoffpermeation und der Gastrocknung bei der Auslegung in Bezug auf den Betriebsdruck der Einzelanlagen sowie der Konfiguration eines solchen Systems herausgestellt.

Zudem bildet das Modell auf Grund der allgemeinen und tiefgreifenden Formulierung ein wertvolles Fundament für weitere systematische Analysen. Die Anwendung auf andere Wasserstoff-Anwendungsgebiete und damit andere Anforderungen an dessen Reinheit sind somit leicht möglich. Zur Berechnung eines konkreten Auslegungsproblems können über die Einbindung verfeinerter Modelle oder experimenteller Ergebnisse genauere Informationen über den Einfluss der Entropieproduktion in das Modell integriert werden. Auf Basis der ersten Abschätzung zu den Anlagenkosten sollte außerdem eine ökonomische Analyse zum Einfluss des Drucks und der Reinheit erfolgen.



## Anhang A

### Detailmodell der Wasserstofftrocknung

Das verwendete rigorose Modell besteht aus einer gekoppelten Energiebilanz für die Gasphase und den Feststoff sowie drei Stoffmengenbilanzen zur Beschreibung des Wasserpartialdrucks und des Gesamtdrucks in der Gasphase sowie der Beladung in der Feststoffphase (Gleichungen (A.1)–(A.4)).

$$\frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} = -\frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}} v}{\partial z} + D^{\text{eff}} \frac{\partial^2 p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z^2} - \frac{RT}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \varrho_{\text{ads}} k_{\text{ads}} (X_s^{\text{eq}} - X_s) \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -p \frac{\partial v}{\partial z} - \frac{RT}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \varrho_{\text{ads}} k_{\text{ads}} (X_s^{\text{eq}} - X_s) \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} = k_{\text{ads}} (X_s^{\text{eq}} - X_s) \quad (\text{A.3})$$

$$(\varrho c_p)_t \frac{\partial T}{\partial t} = -(\varrho c_p)_g \dot{m}_g \frac{\partial T}{\partial z} + \lambda_{\text{ads}} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + Q + \frac{4\alpha}{d_{\text{ads}}} (T_w - T) \quad (\text{A.4})$$

mit

$$(\varrho c_p)_g = \left( \frac{p_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2}}{RT} \right) (c_{p,\text{H}_2} + X_{\text{H}_2\text{O}} c_{p,\text{H}_2\text{O},v})$$

$$(\varrho c_p)_s = \varrho_{\text{ads}} (c_{p,\text{ads}} + c_{p,\text{H}_2\text{O},l} X_s)$$

$$(\varrho c_p)_t = (1-\epsilon) (\varrho c_p)_s + \epsilon (\varrho c_p)_g$$

und

$$Q = \varrho_{\text{ads}} \Delta H_{\text{ads}} \frac{\partial X_s}{\partial t}$$

Dieser Gleichungssatz wurde zur Analyse der vier Phasen während der Trocknung verwendet. Diese sind eine isobare Adsorption, eine Entspannung der Kolonne, die isobare Regeneration sowie die anschließende Druckerhöhung der Kolonne.

Das Gleichgewicht zwischen Wasser in der Gasphase (über  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ) und im Adsorbens (über Beladung  $X_s^{\text{eq}}$ ) lässt sich für das hier verwendete System aus Silica als Trocknungsmittel und Wasser mit einer Langmuir-Isotherme (Gleichung (A.5))

beschreiben (z. B. Ruthven (1984)). Charakteristische Parameter für dieses System sind z. B. in Chua *et al.* (2002) zu finden.

$$X_s^{\text{eq}} = \frac{X_s^{\text{eq,max}} \cdot b \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + b \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{A.5})$$

$$b = b_0 \cdot \exp(-\Delta H_{\text{ads}}/R/T)$$

Darin ist  $X_s^{\text{eq,max}}$  die maximale Beladung des Trocknungsmittels im Gleichgewicht (Kapazität) und  $b$  ist der temperaturabhängige Sorptionskoeffizient. Aus Analysen mit diesem rigorosen Modell konnte geschlossen werden, dass die Kolonnen unter Verwendung einer geringfügigen Rückkühlung nahezu isotherm betrieben werden können. Unter dieser Annahme und unter der Bedingung des lokalen Gleichgewichts kann das rigorose Modell zu folgender Partialdruckbilanz für den Wassergehalt in der Gasphase vereinfacht werden. Ein Vergleich mit dem rigorosen Modell rechtfertigt die vereinfachte Betrachtung.

$$\frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}}}{\partial t} = -\frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}}}{\partial z} v + \frac{q_{\text{ads}} RT}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{\partial X_s^{\text{eq}}}{\partial t} \quad (\text{A.6})$$

Darin ist  $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}}$  der Wasserpartialdruck in der Gasphase,  $v$  ist die Leerrohrgeschwindigkeit,  $q_{\text{ads}}$  ist die Dichte des Trocknungsmittels,  $X_s^{\text{eq}}$  ist die Gleichgewichtsbeladung des Trocknungsmittels und  $\epsilon$  ist die Porosität der Kolonne. Der Wasserpartialdruck in der Gasphase und die Beladung des Trocknungsmittels sind über die Gleichgewichtsisotherme (Gleichung (A.5)) verknüpft.

Gleichung (A.6) kann in Gleichung (A.7) überführt und analytisch mittels der Methode der Charakteristiken gelöst werden (Ruthven, 1984).

$$0 = -\frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}}}{\partial z} v + \left( 1 + \frac{q_{\text{ads}} RT}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \frac{\partial X_s^{\text{eq}}}{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}}} \right) \frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{g}}}{\partial t} \quad (\text{A.7})$$

Zur Lösung des Modells sind zudem Anfangs- und Randbedingungen für den Wasserpartialdruck sowie eine Randbedingung für die Gasgeschwindigkeit notwendig. Der Adsorptions- und Regenerationsprozess muss dabei gekoppelt betrachtet werden. Das Partialdruckprofil des Wassers zu Beginn jeder Phase kann hier als gleich dem Endprofil der vorherigen Phase angenommen werden. Der Wasserpartialdruck am Kolonneneintritt während der Adsorption entspricht dem Sättigungsdruck bei

der gegebenen Temperatur. Der Eintrittspartialdruck während der Regeneration ist abhängig vom Austrittspartialdruck der Adsorptionskolonne.

Adsorption :

$$\begin{aligned}
 p_{\text{H}_2\text{O}}|_{z=0} &= p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_{\text{cond}}) \\
 \frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z}|_{z=L} &= 0 \\
 v|_{z=0} &= v_{\text{ads}}^{\text{in}} \\
 p_{\text{H}_2\text{O}}(z)|_{t=0} &= p_{\text{H}_2\text{O}}|_{t=t_{\text{end}}}^{\text{repr}} \\
 X_s(z)|_{t=0} &= X_s|_{t=t_{\text{end}}}^{\text{repr}} \\
 v|_{t=0} &= 0 \quad \forall z
 \end{aligned}$$

Regeneration :

$$\begin{aligned}
 p_{\text{H}_2\text{O}}|_{z=L} &= \frac{p_{\text{des}}}{p_{\text{ads}}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}(z=L)|_{t=t_{\text{end}}}^{\text{ads}} \\
 v|_{z=L} &= v_{\text{des}}^{\text{in}} = \frac{m_{\text{ads}}^{\text{in}}}{\rho_{\text{des}}^{\text{in}} \cdot A_{\text{ads}}} \\
 \frac{\partial p_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial z}|_{z=0} &= 0 \\
 p_{\text{H}_2\text{O}}(z)|_{t=0} &= p_{\text{H}_2\text{O}}|_{t=t_{\text{end}}}^{\text{depr}} \\
 X_s(z)|_{t=0} &= X_s|_{t=t_{\text{end}}}^{\text{depr}} \\
 v|_{t=0} &= 0 \quad \forall z
 \end{aligned}$$

Zur Bestimmung der Eintrittsgeschwindigkeit  $v_{\text{ads}}^{\text{in}}$  wird hier eine Auslegungsmethode nach Sattler (2012) verwendet, die für industrielle DWA-Anlagen Anwendung findet.

Über die Definition eines optimalen Gasbeladungsfaktors  $F^g$  kann dann demnach unter Kenntnis der Gasdichte  $\rho_g$  eine Leerrohrschwindigkeit  $v$  ermittelt werden.

$$F^g = v \sqrt{\rho_g} := 0.2 - 0.4 \quad (\text{A.8})$$

Die geometrischen Parameter sind abhängig von der zu trocknenden Gasmenge  $m_{\text{H}_2}$ , der Eintrittsfeuchte am Adsorbereingang  $X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{D,ads,in}}$  sowie der Adsorptionszeit

$t_{\text{ads}}$  und werden über eine iterative Lösung von Gleichung (A.6) in Verbindung mit Gleichungen (A.8) und (A.14) bestimmt.

$$F_{\text{ad,in}} = \frac{(1 + X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ad,in}}) \cdot m_{\text{H}_2}}{\rho_g \cdot t_{\text{ads}}} \quad (\text{A.9})$$

$$A^{\text{ads}} = \frac{F_{\text{in}}}{v} \quad (\text{A.10})$$

$$d^{\text{ads}} = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (\text{A.11})$$

$$m_{\text{ads}} = \frac{(X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ad,in}} - X_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ad,out}}) \cdot m_{\text{H}_2}}{X_{\text{S}}^{\text{free}}} \quad (\text{A.12})$$

$$V^{\text{ads}} = \frac{m_{\text{ads}}}{\rho_{\text{ads}} \cdot \epsilon} \quad (\text{A.13})$$

$$L^{\text{ads}} = \frac{V^{\text{ads}}}{A^{\text{ads}}} \quad (\text{A.14})$$

Darin ist  $F_{\text{ad,in}}$  der Volumenstrom ab Adsorbereingang,  $A^{\text{ads}}$  ist die Querschnittsfläche des Adsorbers,  $X_{\text{S}}^{\text{free}}$  ist die durchschnittliche freie Kapazität des Adsorbers nach der Regeneration und  $L^{\text{ads}}$  ist die Länge des Adsorbers. Weiterhin wurden die in Tabelle A.1 aufgeführten Parameter zur Berechnung verwendet.

**Tabelle A.1:** Verwendete Parameter zur Bestimmung des elektrischen Energiebedarfs des Trockners.

Symbol	Wert	Einheit	Symbol	Wert	Einheit
$T^{\text{in}}$	273 u. 298	K	$c_{p,\text{H}_2\text{O},l}$	4,18	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$b_0$	$1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Pa}^{-1}$	$c_{p,\text{H}_2\text{O},v}$	1,63	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$X_{\text{S}}^{\text{eq,max}}$	0,55	$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$c_{p,\text{H}_2}$	14,32	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\Delta H_{\text{ads}}$	$-2,71 \cdot 10^3$	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\alpha$	200	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
$\rho_{\text{ads}}$	721	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\lambda_{\text{ads}}$	0,2	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$k_{\text{ads}}$	2030	$\text{s}^{-1}$	$M_{\text{H}_2}$	2	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$c_{p,\text{ads}}$	920	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$M_{\text{H}_2\text{O}}$	18	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\epsilon$	0,4	-	$D^{\text{eff}}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

# Literaturverzeichnis

- [EEG 2016] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: *Gesetz zur Einführung von Ausschreibungen für Strom aus erneuerbaren Energien und zu weiteren Änderungen des Rechts der erneuerbaren Energien: EEG 2017*. 2016-11-13
- [AGEB 2016] Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V.: *Energieverbrauch zieht merklich an (Pressedienst Nr.03 2016)*. 2016-08-04
- [AGEE 2015] HIC Hamburg Institut Consulting GmbH and Agentur für Erneuerbare Energien e.V.: *Metaanalyse Energiewende im Wärmesektor*. 2015
- [API 1995] American Petroleum Institute: *Reciprocating Compressors for Petroleum, Chemical, and Gas Industry Services: API 618*. 1995
- [ASTM 2009] *Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting*. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International, 2009
- [Ausfelder *et al.* 2015] AUSFELDER, F.; BEILMANN, C.; BERTAU, M.; BRÄUNINGER, S.; HEINZEL, A.; HOER, R.; KOCH, W.; MAHLENDORF, F.; METZELTHIN, A.; PEUCKERT, M.; PLASS, L.; RÄUCHLE, K.; REUTER, M.; SCHAUB, G.; SCHIEBAHN, S.; SCHWAB, E.; SCHÜTH, F.; STOLTEN, D.; TESSMER, G.; WAGEMANN, K.; ZIEGAHN, K.-F.: Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung: Energy Storage Technologies as Options to a Secure Energy Supply. In: *Chem. Ing. Tech.* 87 (2015), Nr. 1-2, S. 17–89
- [Ayers *et al.* 2010] AYERS, K. E.; ANDERSON, E. B.; CAPUANO, C.; CARTER, B.; DALTON, L.; HANLON, G.; MANCO, J.; NIEDZWIECKI, M.: Research Advances towards Low Cost, High Efficiency PEM Electrolysis. In: *218th ECS Meeting, 2010* (ECS Transactions), S. 3–15
- [Baehr und Kabelac 2012] BAEHR, H. D.; KABELAC, S.: *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*. 15. Aufl. Berlin: Springer Vieweg, 2012 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 9783642241611
- [Balat 2008] BALAT, M.: Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 33 (2008), Nr. 15, S. 4013–4029

- [Barbir 2005] BARBIR, F.: PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. In: *Sol. Energy* 78 (2005), Nr. 5, S. 661–669
- [Bart und von Gemmingen 2000] BART, H.-J.; VON GEMMINGEN, U.: Adsorption. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley, 2000. – ISBN 3527306730
- [Bartholomew 2001] BARTHOLOMEW, C. H.: Mechanisms of catalyst deactivation. In: *Appl. Catal. A-Gen.* 212 (2001), Nr. 1-2, S. 17–60
- [Baufumé *et al.* 2013] BAUFUMÉ, S.; GRÜGER, F.; GRUBE, T.; KRIEG, D.; LINSSEN, J.; WEBER, M.; HAKE, J.-F.; STOLTEN, D.: GIS-based scenario calculations for a nationwide German hydrogen pipeline infrastructure. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013), Nr. 10, S. 3813–3829
- [Bensmann *et al.* 2016] BENSMANN, B.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; MÜLLER-SYRING, G.; HENEL, M.; SUNDMACHER, Kai: Optimal configuration and pressure levels of electrolyzer plants in context of power-to-gas applications. In: *Appl. Energ.* 167 (2016), S. 107–124
- [Bensmann *et al.* 2013] BENSMANN, B.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; PEÑA ARIAS, I. K.; SUNDMACHER, K.: Energetic evaluation of high pressure PEM electrolyzer systems for intermediate storage of renewable energies. In: *Electrochim. Acta* 110 (2013), S. 570–580
- [Bensmann *et al.* 2014] BENSMANN, B.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; SUNDMACHER, K.: In-situ measurement of hydrogen crossover in polymer electrolyte membrane water electrolysis. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014), Nr. 1, S. 49–53
- [Bernadet *et al.* 2015] BERNADET, L.; GOUSSEAU, G.; CHATROUX, A.; LAURENCIN, J.; MAUVY, F.; REYTIER, M.: Influence of pressure on solid oxide electrolysis cells investigated by experimental and modeling approach. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015), Nr. 38, S. 12918–12928
- [Bessarabov *et al.* 2016] BESSARABOV, D. G.; WANG, H.; LI, H.; ZHAO, N.: *PEM electrolysis for hydrogen production: Principles and applications*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2016. – ISBN 1482252325
- [BMVBS 2013] Bundesministeriums für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung: *Biomassepotenziale und Nutzungskonkurrenzen: Kurzstudie im Rahmen der Wissenschaftlichen Begleitung, Unterstützung und Beratung des BMVBS in den Bereichen Verkehr und Mobilität mit besonderem Fokus auf Kraftstoffen und Antriebstechnologien sowie Energie und Klima*. Berlin, 2013

- [BMWi 2015a] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: *Die Energie der Zukunft: Vierter Monitoring-Bericht zur Energiewende*. Berlin, 2015
- [BMWi 2015b] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: *Erneuerbare Energien in Zahlen: Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2014*. Berlin, 2015
- [BNetzA 2016] Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen: *Jahresbericht der Bundesnetzagentur 2015*. Bonn, 2016
- [Broka und Ekdunge 1997] BROKA, K.; EKDUNGE, P.: Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion(R) 117 membrane and recast film for PEM fuel cell. In: *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997), Nr. 2, S. 117–123
- [Brubaker und Kammermeyer 1953] BRUBAKER, D. W.; KAMMERMEYER, K.: Apparatus for measuring gas permeability of sheet materials. In: *Anal. Chem.* 25 (1953), Nr. 3, S. 424–426
- [Brunetti et al. 2012] BRUNETTI, A.; FONTANANOVA, E.; DONNADIO, A.; CASCIOLA, M.; DI VONA, M. L.; SGRECCIA, E.; DRIOLI, E.; BARBIERI, G.: New approach for the evaluation of membranes transport properties for polymer electrolyte membrane fuel cells. In: *J. Power Sources* 205 (2012), S. 222–230
- [Busack 2015] BUSACK, V.: *Power to Gas macht erneuerbare Energie grundlastfähig*. München, 2015-04-28 (PresseClub München)
- [BWP 2016] Bundesverband Wärmepumpe e.V.: *Neubau-Statistik 2015: Wärmepumpen-Anteil bleibt stabil*. 2016-06-20
- [Carmo et al. 2013] CARMO, M.; FRITZ, D. L.; MERGEL, J.; STOLTEN, D.: A comprehensive review on PEM water electrolysis. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013), Nr. 12, S. 4901–4934
- [Casati et al. 2008] CASATI, C.; LONGHI, P.; ZANDERIGHI, L.; BIANCHI, F.: Some fundamental aspects in electrochemical hydrogen purification/compression. In: *J. Power Sources* 180 (2008), Nr. 1, S. 103–113
- [Chandesris et al. 2015] CHANDESRIS, M.; MÉDEAU, V.; GUILLET, N.; CHELGHOU, S.; THOBY, D.; FOUA-ONANA, F.: Membrane degradation in PEM water electrolyzer: Numerical modeling and experimental evidence of the influence of temperature and current density. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015), Nr. 3, S. 1353–1366
- [ChemCoast e.V 2015] ChemCoast e.V.: *Statusbericht: Aufbau eines Wind-Wasserstoff-Marktplatzes in der Region Unterelbe*. Laatzen, 2015

- [Chiou und Paul 1988] CHIOU, J. S.; PAUL, D. R.: Gas permeation in a dry nafion membrane. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988), Nr. 11, S. 2161–2164
- [Chisholm *et al.* 2014] CHISHOLM, G.; KITSON, P. J.; KIRKALDY, N. D.; BLOOR, L. G.; CRONIN, L.: 3D printed flow plates for the electrolysis of water: An economic and adaptable approach to device manufacture. In: *Energy Environ. Sci.* 7 (2014), Nr. 9, S. 3026–3032
- [Chua *et al.* 2002] CHUA, H. T.; NG, K. C.; CHAKRABORTY, A.; OO, N. M.; OTHMAN, M. A.: Adsorption characteristics of Silica gel + water systems. In: *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002), Nr. 5, S. 1177–1181
- [Cluster Chemie/Kunststoffe Mitteldeutschland 2015] Cluster Chemie/Kunststoffe Mitteldeutschland: *Skizze einer Kopernikus - Projektidee „Power to X“*. Leuna, 2015-06-01
- [DBFZ 2016] DBFZ Deutsches Biomasse Forschungszentrum: *Biomasse im EEG 2016: Hintergrundpapier zur Situation der Bestandsanlagen in den verschiedenen Bundesländern*. Leipzig, 2016
- [dena 2016] Deutsche Energie-Agentur GmbH: *Plattform Power-to-gas*. <http://www.powertogas.info/>. Version: 2016
- [Di Blasi *et al.* 2009] DI BLASI, A.; D'URSO, C.; BAGLIO, V.; ANTONUCCI, V.; ARICO', A. S.; ORNELAS, R.; MATTEUCCI, F.; OROZCO, G.; BELTRAN, D.; MEAS, Y.; ARRIAGA, L. G.: Preparation and evaluation of RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>-Pt and IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for the oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer. In: *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009), Nr. 2, S. 191–196
- [Djinović und Schüth 2015] DJINOVIĆ, P.; SCHÜTH, F.: Energy carriers made from Hydrogen. In: *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*. Amsterdam: Elsevier, 2015. – ISBN 9780444626165, S. 183–199
- [DOE 2008] Department of Energy: *Final Report - Hydrogen Delivery Infrastructure Options Analysis: DOE Award Number: DE-FG36-05GO15032*. 2008
- [DVGW 2013a] Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches: *DVGW G 260 (A) - Gasbeschaffenheit*. Bonn, 2013
- [DVGW 2013b] Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches: *Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz*. 2013

- [e-mobil BW 2014] e-mobil BW GmbH – Landesagentur für Elektromobilität und Brennstoffzellentechnologie Baden-Württemberg: *Die Rolle von Wasserstoff in der Energiewende: Entwicklungsstand und Perspektiven*. Stuttgart, 2014
- [Eberle *et al.* 2009] EBERLE, U.; FELDERHOFF, M.; SCHÜTH, F.: Chemical and physical solutions for hydrogen storage. In: *Angew. Chem., Int. Ed.* 48 (2009), Nr. 36, S. 6608–6630
- [Eifler 2009] EIFLER, Schlücker E. Spicher U. Will G. W.: *Küttner Kolbenmaschinen*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2009. – ISBN 978–3–8351–0062–6
- [Fales *et al.* 1986] FALES, J. L.; VANDERBORGH N. E.; STROEVE, P.: The influence of channel geometry on ionic transport. In: *Diaphragms, separators, and ion-exchange membranes* (1986), Nr. 86
- [Fontananova *et al.* 2010] FONTANANOVA, E.; TROTTA, F.; JANSEN, J. C.; DRIOLI, E.: Preparation and characterization of new non-fluorinated polymeric and composite membranes for PEMFCs. In: *J. Membrane Sci.* 348 (2010), Nr. 1-2, S. 326–336
- [Fraunhofer Umsicht 2014] Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT: *Abschlussbericht Metastudie Energiespeicher*. Oberhausen, 2014
- [Gasteiger *et al.* 2010] GASTEIGER, H. A.; GU, W.; MAKHARIA, R.; MATHIAS, M. F.; SOMPALLI, B.: Beginning-of-life MEA performance — efficiency loss contributions. In: *Handbook of Fuel Cells*. New York: John Wiley & Sons, 2010
- [Ghosh *et al.* 2003] GHOSH, P.C; EMONTS, B.; JANSSEN, H.; MERGEL, J.; STOLTEN, D.: Ten years of operational experience with a hydrogen-based renewable energy supply system. In: *Sol. Energy* 75 (2003), Nr. 6, S. 469–478
- [Greenpeace 2015] Greenpeace e.V.: *Klimaschutz: Der Plan: Energiekonzept für Deutschland*. 2015
- [Grigoriev *et al.* 2009a] GRIGORIEV, S. A.; MILLET, P.; KOROBTSSEV, S. V.; POREMBSKIY, V. I.; PEPIC, M.; ETIEVANT, C.; PUYENCHET, C.; FATEEVA, V. N.: Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009), Nr. 14, S. 5986–5991
- [Grigoriev *et al.* 2009b] GRIGORIEV, S. A.; MILLET, P.; VOLOBUEV, S. A.; FATEEV, V. N.: Optimization of porous current collectors for PEM water electrolyzers. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 34 (2009), Nr. 11, S. 4968–4973

- [Heilman *et al.* 1956] HEILMAN, W.; TAMMELA, V.; MEYER, J. A.; STANNETT, V.; SZWARC, M.: Permeability of polymer films to Hydrogen Sulfide Gas. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (1956), Nr. 4, S. 821–824
- [Henke *et al.* 2014] HENKE, M.; WILlich, C.; KALLO, J.; FRIEDRICH, K. A.: Theoretical study on pressurized operation of solid oxide electrolysis cells. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014), Nr. 24, S. 12434–12439
- [Holladay *et al.* 2009] HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y.: An overview of hydrogen production technologies. In: *Catal. Today* 139 (2009), Nr. 4, S. 244–260
- [Inaba *et al.* 2006] INABA, M.; KINUMOTO, T.; KIRIAKE, M.; UMEBAYASHI, R.; TASAKA, A.; OGUMI, Z.: Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. In: *Electrochim. Acta* 51 (2006), Nr. 26, S. 5746–5753
- [ISO 2012] Internationale Organisation für Normung: *ISO 14687-2:2012: Hydrogen fuel – product specification – Part 2: Proton exchange membranes (PEM) fuel cell applications for road vehicles.* 2012
- [Ito *et al.* 2013] ITO, H.; MAEDA, T.; NAKANO, A.; KATO, A.; YOSHIDA, T.: Influence of pore structural properties of current collectors on the performance of proton exchange membrane electrolyzer. In: *Electrochim. Acta* 100 (2013), S. 242–248
- [Ito *et al.* 2011] ITO, H.; MAEDA, T.; NAKANO, A.; TAKENAKA, H.: Properties of Nafion membranes under PEM water electrolysis conditions. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 36 (2011), Nr. 17, S. 10527–10540
- [Janssen *et al.* 2004] JANSSEN, H.; BRINGMANN, J. C.; EMONTS, B.; SCHROEDER, V.: Safety-related studies on hydrogen production in high-pressure electrolyzers. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 29 (2004), Nr. 7, S. 759–770
- [Kast und Otten 1987] KAST, W.; OTTEN, W.: Der Durchbruch in Adsorptions-Festbetten: Methoden der Berechnung und Einfluß der Verfahrensparameter. In: *Chem. Ing. Tech.* 59 (1987), Nr. 1, S. 1–12
- [Keller und Staudt 2005] KELLER, J. U.; STAUDT, R.: *Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms.* New York: Springer, 2005. – ISBN 0–387–23597–3
- [Kobayashi *et al.* 2014] KOBAYASHI, Y.; KOSAKA, K.; YAMAMOTO, T.; TACHIKAWA, Y.; ITO, K.; SASAKI, K.: A solid polymer water electrolysis system utilizing natural circulation. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014), Nr. 29, S. 16263–16274

- [Kocha *et al.* 2006] KOCHA, S. S.; YANG, J. D. L.; YI, J. S.: Characterization of gas crossover and its implications in PEM fuel cells. In: *Aiche Journal* 52 (2006), Nr. 5, S. 1916–1925
- [Kohl und Nielsen 1997] KOHL, A.; NIELSEN, R.: Gas dehydration and purification by adsorption. In: *Gas Purification*. Amsterdam: Elsevier, 1997. – ISBN 978–0–88–415220–0, S. 1022–1135
- [Kreitmeier *et al.* 2012] KREITMEIER, S.; MICHIARDI, M.; WOKAUN, A.; BUCHI, F. N.: Factors determining the gas crossover through pinholes in polymer electrolyte fuel cell membranes. In: *Electrochim. Acta* 80 (2012), S. 240–247
- [Krieg 2012] KRIEG, Dennis: *Schriften des Forschungszentrums Jülich : Reihe Energie & Umwelt*. Bd. Bd. 144: *Konzept und Kosten eines Pipelinesystems zur Versorgung des deutschen Straßenverkehrs mit Wasserstoff*. Jülich: Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, 2012. – ISBN 978–3–89336–800–6
- [Krishna und Wesselingh 1997] KRISHNA, R.; WESSELINGH, J. A.: The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. In: *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997), Nr. 6, S. 861–911
- [Kundu *et al.* 2008] KUNDU, S.; FOWLER, M. W.; SIMON, L. C.; ABOUATALLAH, R.; BEYDOKHTI, N.: Degradation analysis and modeling of reinforced catalyst coated membranes operated under OCV conditions. In: *J. Power Sources* 183 (2008), Nr. 2, S. 619–628
- [Kunz *et al.* 2007] KUNZ, O.; KLIMECK, R.; WAGNER, W.; JAESCHKE, M.: The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures. GERG TM15 2007. In: *Fortschr.-Ber. VDI* 6 (2007), Nr. 557
- [Kurzweil und Dietlmeier 2015] KURZWEIL, P. (Hrsg.); DIETLMEIER, O. K. (Hrsg.): *Elektrochemische Speicher*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015. – ISBN 978–3–658–10899–1
- [Laoun 2007] LAOUN, B.: Thermodynamics aspect of high pressure hydrogen production by water electrolysis. In: *Revue des Energies Renouvelables* 10 (2007), Nr. 3, S. 435–444
- [LeRoy *et al.* 1980] LEROY, R. L.; BOWEN, C. T.; LEROY, D. J.: The thermodynamics of aqueous water electrolysis. In: *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980), Nr. 9, S. 1954–1962
- [Macchione *et al.* 2007] MACCHIONE, M.; JANSEN, J. C.; LUCA, G.; TOCCI, E.; LONGERI, M.; DRIOLI, E.: Experimental analysis and simulation of the gas transport in dense

- Hyflon (R) AD60X membranes: Influence of residual solvent. In: *Polymer* 48 (2007), Nr. 9, S. 2619–2635
- [Mališ *et al.* 2016] MALIŠ, J.; MAZÚR, P.; PAIDAR, M.; BYSTRON, T.; BOUZEK, K.: Nafion 117 stability under conditions of PEM water electrolysis at elevated temperature and pressure. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 41 (2016), Nr. 4, S. 2177–2188
- [McBreen *et al.* 1966] MCBREEN, J.; NONIS, L.; BECK, W.: A method for determination of the permeation rate of Hydrogen through metal membranes. In: *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966), Nr. 11, S. 1218–1222
- [Millet 2015] MILLET, P.: Characterization tools for polymer electrolyte membrane (PEM) water electrolyzers. In: *PEM Electrolysis for Hydrogen Production*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2015. – ISBN 978–1–4822–5229–3, S. 179–217
- [Millet und Grigoriev 2013] MILLET, P.; GRIGORIEV, S.: Water electrolysis technologies. In: *Renewable Hydrogen Technologies*. Amsterdam: Elsevier, 2013. – ISBN 9780444563521, S. 19–41
- [Millet *et al.* 2015] MILLET, P.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; BENSMANN, B.: Hydrogen production using high-pressure electrolyzers. In: *Compendium of Hydrogen Energy*. Amsterdam: Elsevier, 2015. – ISBN 9781782423614, S. 179–224
- [Mittelsteadt *et al.* 2015] MITTELSTEADT, C.; NORMAN, T.; RICH, M.; WILLEY, J.: PEM Electrolyzers and PEM regenerative fuel cells industrial view. In: *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*. Amsterdam: Elsevier, 2015. – ISBN 9780444626165, S. 159–181
- [Mo *et al.* 2016] MO, J.; DEHOFF, R. R.; PETER, W. H.; TOOPS, T. J.; GREEN, J. B.; ZHANG, F.-Y.: Additive manufacturing of liquid/gas diffusion layers for low-cost and high-efficiency hydrogen production. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 41 (2016), Nr. 4, S. 3128–3135
- [Mukaddam *et al.* 2016] MUKADDAM, M.; LITWILLER, E.; PINNAU, I.: Gas sorption, diffusion, and permeation in Nafion. In: *Macromolecules* 49 (2016), Nr. 1, S. 280–286
- [Murugan und Brown 2015] MURUGAN, A.; BROWN, A. S.: Review of purity analysis methods for performing quality assurance of fuel cell hydrogen. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015), Nr. 11, S. 4219–4233
- [Nagahisa *et al.* 2011] NAGAHISA, R.; KURIYA, D.; OGAWA, K.; TAKATA, Y.; ITO, K.: Measurement of Hydrogen-gas solubility and diffusivity in polymer electrolyte membrane by NMR method. In: *ECS Transactions* 41 (2011), Nr. 1

- [Nash *et al.* 2012] NASH, D.; AKLIL, D.; JOHNSON, E.; GAZEY, R.; ORTISI, V.: Hydrogen Storage. In: *Comprehensive Renewable Energy*. Amsterdam: Elsevier, 2012. – ISBN 9780080878737, S. 131–155
- [NEXPEL 2013] SINTEF Materials and Chemistry: *NEXPEL: Next generation PEM electrolyser for sustainable hydrogen production: Abschlussbericht*. 2013
- [NOW 2011] Nationale Organisation Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie: *Abschlussbericht, Studie Wasserelektrolyse: Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien*. 2011
- [Ogumi *et al.* 1985] OGUMI, Z.; KUROI, T.; TAKEHARA, Z.-i.: Gas permeation in SPE method. II. Oxygen and hydrogen permeation through nafion. In: *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985), Nr. 11, S. 2601–2605
- [Onda *et al.* 2004] ONDA, K.; KYAKUNO, T.; HATTORI, K.; ITO, K.: Prediction of production power for high-pressure hydrogen by high-pressure water electrolysis. In: *J. Power Sources* 132 (2004), Nr. 1-2, S. 64–70
- [Orme *et al.* 2003] ORME, C. J.; STONE, M. L.; BENSON, M. T.; PETERSON, E. S.: Testing of polymer membranes for the selective permeability of hydrogen. In: *Separ. Sci. Technol.* 38 (2003), Nr. 12-13, S. 3225–3238
- [Pitschak und Mergel 2014] PITSCHAK, B.; MERGEL, J.: Elektrolyse-Verfahren. In: TÖPLER, Johannes; LEHMANN, Jochen: *Wasserstoff und Brennstoffzelle*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. – ISBN 978-3-642-37414-2, S. 189–207
- [Polonský *et al.* 2014] POLONSKÝ, J.; MAZÚR, P.; PAIDAR, M.; BOUZEK, K.: Investigation of beta-SiC as an anode catalyst support for PEM water electrolysis. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 18 (2014), Nr. 8, S. 2325–2332
- [Polonský *et al.* 2012] POLONSKÝ, J.; PETRUSHINA, I. M.; CHRISTENSEN, E.; BOUZEK, K.; PRAG, C. B.; ANDERSEN, J.E.T.; BJERRUM, N. J.: Tantalum carbide as a novel support material for anode electrocatalysts in polymer electrolyte membrane water electrolyzers. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012), Nr. 3, S. 2173–2181
- [Quaschnig 2016] QUASCHNING, V.: *Sektorenkopplung durch die Energiewende: Anforderungen an den Ausbau erneuerbarer Energien zum Erreichen der Pariser Klimaschutzziele unter Berücksichtigung der Sektorkopplung*. 2016
- [Rao *et al.* 2015] RAO, V.; KLUY, N.; JU, W.; STIMMING, U.: Proton-Conducting membranes for fuel cells. In: *Handbook of Membrane Separations*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2015. – ISBN 978-1-4665-5556-3, S. 567–614

- [Rohland *et al.* 1998] ROHLAND, B.; EBERLE, K.; STROBEL, R.; SCHOLTA, J.; GARCHE, J.: Electrochemical hydrogen compressor. In: *Electrochim. Acta* 43 (1998), Nr. 24, S. 3841–3846
- [Roy *et al.* 2006] ROY, Amitava; WATSON, Simon; INFIELD, David: Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 31 (2006), Nr. 14, S. 1964–1979
- [Ruthven 1984] RUTHVEN, D. M.: *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley, 1984. – ISBN 9780471866060
- [Ruvinskiy *et al.* 2011] RUVINSKIY, P. S.; BONNEFONT, A.; PHAM-HUU, C.; SAVINOVA, E. R.: Using ordered carbon nanomaterials for shedding light on the mechanism of the cathodic oxygen reduction reaction. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 27 (2011), Nr. 14, S. 9018–9027
- [Sakai *et al.* 1986] SAKAI, T.; TAKENAKA, H.; TORIKAI, E.: Gas diffusion in the dried and hydrated nafions. In: *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986), Nr. 1, S. 88–92
- [Sakai *et al.* 1985] SAKAI, T.; TAKENAKA, H.; WAKABAYASHI, N.; KAWAMI, Y.; TORIKAI, E.: Gas permeation properties of solid polymer electrolyte (SPE) membranes. In: *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985), Nr. 6, S. 1328–1332
- [Sattler 2012] SATTLER, K.: *Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate*. 3. überarb. u. erw. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. – ISBN 352766078X
- [Schalenbach *et al.* 2013] SCHALENBACH, M.; CARMO, M.; FRITZ, D. L.; MERGEL, J.; STOLTEN, D.: Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013), Nr. 35, S. 14921–14933
- [Schalenbach *et al.* 2015a] SCHALENBACH, M.; HOEFNER, T.; PACIOK, P.; CARMO, M.; LUEKE, W.; STOLTEN, D.: Gas Permeation through Nafion. Part 1: Measurements. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), Nr. 45, S. 25145–25155
- [Schalenbach *et al.* 2015b] SCHALENBACH, M.; HOEH, M. A.; GOSTICK, J. T.; LUEKE, W.; STOLTEN, D.: Gas Permeation through Nafion. Part 2: Resistor Network Model. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), Nr. 45, S. 25156–25169
- [Schalenbach und Stolten 2015] SCHALENBACH, M.; STOLTEN, D.: High-pressure water electrolysis: Electrochemical mitigation of product gas crossover. In: *Electrochim. Acta* 156 (2015), S. 321–327

- [Siemens 2016] Siemens AG: *SILYZER-Systeme*. <https://www.industry.siemens.com/topics/global/de/pem-elektrolyseur/silyzer/silyzersystem/Seiten/silyzer-systeme.aspx>. Version: 2016
- [Siracusano *et al.* 2012] SIRACUSANO, S.; BAGLIO, V.; BRIGUGLIO, N.; BRUNACCINI, G.; DI BLASI, A.; STASSI, A.; ORNELAS, R.; TRIFONI, E.; ANTONUCCI, V.; ARICO, A. S.: An electrochemical study of a PEM stack for water electrolysis. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012), Nr. 2, S. 1939–1946
- [Siracusano *et al.* 2013] SIRACUSANO, S.; BAGLIO, V.; LUFRANO, F.; STAITI, P.; ARICÒ, A. S.: Electrochemical characterization of a PEM water electrolyzer based on a sulfonated polysulfone membrane. In: *J. Membrane Sci.* 448 (2013), S. 209–214
- [Smolinka *et al.* 2015] SMOLINKA, T.; OJONG, E. T.; GARCHE, J.: Hydrogen Production from Renewable Energies—Electrolyzer Technologies. In: *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*. Elsevier, 2015. – ISBN 9780444626165, S. 103–128
- [SRU 2011] Sachverständigenrat für Umweltfragen: *Wege zur 100 % erneuerbaren Stromversorgung: Sondergutachten*. Berlin, 2011
- [Sternner und Stadler 2014] STERNER, M.; STADLER, I.: *Energiespeicher: Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin: Springer, 2014. – ISBN 978-3-642-37379-4
- [Stolzenburg 2014] STOLZENBURG, K.: *Integration von Wind-Wasserstoff-Systemen in das Energiesystem*. 2014
- [Strobel *et al.* 2002] STROBEL, R.; OSZCIPOK, M.; FASIL, M.; ROHLAND, B.; JORISSEN, L.; GARCHE, J.: The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design. In: *J. Power Sources* 105 (2002), Nr. 2, S. 208–215
- [Suermann *et al.* 2015] SUERMANN, M.; SCHMIDT, T. J.; BUCHI, F. N.: Investigation of mass transport losses in polymer electrolyte electrolysis cells. In: *ECS Transactions* 69 (2015), Nr. 17, S. 1141–1148
- [Suermann *et al.* 2016] SUERMANN, M.; SCHMIDT, T. J.; BÜCHI, F. N.: Cell performance determining parameters in high pressure water electrolysis. In: *Electrochim. Acta* 211 (2016), S. 989–997
- [SWB 1999] Solar-Wasserstoff Bayern GmbH: *Solar-Wasserstoff-Anlage Nr. 27 - Ziele und wichtige Ergebnisse des Solar-Wasserstoff-Projekts der SWB in Neunburg vorm Wald*. 1999

- [Teichmann *et al.* 2011] TEICHMANN, D.; ARLT, W.; WASSERSCHIED, P.; FREYMAN, R.: A future energy supply based on liquid organic Hydrogen carriers (LOHC). In: *Energy Environ. Sci.* 4 (2011), Nr. 8, S. 2767
- [Thyssen Krupp 2016] Thyssen Krupp: *Carbon2Chem: Industrie kooperiert für Klimaschutz und Energiewende*. Essen, 2016-06-27
- [Trinke *et al.* 2016] TRINKE, P.; BENSMANN, B.; REICHSTEIN, S.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; SUNDMACHER, K.: Hydrogen permeation in PEM electrolyzer cells operated at asymmetric pressure conditions. In: *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016), Nr. 11, S. F3164–F3170
- [Tsou *et al.* 1992] TSOU, Y.-M.; KIMBLE, M. C.; WHITE, R. E.: Hydrogen diffusion, solubility, and water uptake in Dow's short-side-chain perfluorocarbon membranes. In: *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), Nr. 7, S. 1913–1917
- [Tzimas *et al.* 2003] TZIMAS, E.; FILIOU, C.; PETEVES, Stathis D.: *Hydrogen storage: State-of-the-art and future perspective*. Luxembourg, 2003 (EUR / European Commission)
- [UBA 2015] Umweltbundesamt and Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg: *Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland*. 2015
- [UBA 2016a] Umweltbundesamt: *CO<sub>2</sub>-Emissionsfaktoren für fossile Brennstoffe*. 2016 (Climate Change 27/2016)
- [UBA 2016b] Umweltbundesamt: *Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 bis 2015*. 2016 (Climate Change 26/2016)
- [UBA 2016c] Umweltbundesamt: *Zahlen und Fakten Energiedaten: Nationale und Internationale Entwicklungen*. <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/energiedaten.html>. Version: 2016
- [ÜNB 2015] Übertragungsnetzbetreiber: *Netzentwicklungsplan Strom 2025: Zweiter Entwurf der Übertragungsnetzbetreiber*. 2015
- [VDI 2013] *VDI-Wärmeatlas*. Berlin: Springer Vieweg, 2013 (VDI-Buch). – ISBN 364219981X
- [Verbrugge und HILL 1990a] VERBRUGGE, M. W.; HILL, R. F.: Ion and solvent transport in ion-exchange membranes .1. A macrohomogeneous mathematical model. In: *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990), Nr. 3, S. 886–893

- [Verbrugge und HILL 1990b] VERBRUGGE, M. W.; HILL, R. F.: Transport phenomena in perfluorosulfonic acid membranes during the passage of current. In: *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990), Nr. 4, S. 1131–1138
- [Voss *et al.* 1996] VOSS, K.; GOETZBERGER, A.; BOPP, G.; HÄBERLE, A.; HEINZEL, A.; LEHMBERG, H.: The self-sufficient solar house in Freiburg—Results of 3 years of operation. In: *Sol. Energy* 58 (1996), Nr. 1-3, S. 17–23
- [Waidhas 2012] WAIDHAS, Manfred: *Elektrolyse – neue Potenziale in einer sich verändernden Energielandschaft*. Berlin, 2012-02-14 (DWV-Jahrespressekonferenz)
- [Wang *et al.* 2012] WANG, Y.; KOWAL, J.; LEUTHOLD, M.; SAUER, D. U.: Storage system of renewable energy generated Hydrogen for chemical industry. In: *WHEC 2012 Conference Proceedings – 19th World Hydrogen Energy Conference 29* (2012), S. 657–667
- [Weber und Newman 2004] WEBER, A. Z.; NEWMAN, J.: Transport in polymer-electrolyte membranes. In: *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004), Nr. 2, S. A311
- [Weber und Newman 2007] WEBER, A. Z.; NEWMAN, J.: Chapter two macroscopic modeling of polymer-electrolyte membranes. In: T.S. ZHAO, K.-D. KREUER AND TRUNG VAN NGUYEN: *Advances in Fuel Cells Bd. Volume 1*. Amsterdam: Elsevier Science, 2007. – ISBN 1752–301X, S. 47–117
- [Xu und Scott 2010] XU, W.; SCOTT, K.: The effects of ionomer content on PEM water electrolyser membrane electrode assembly performance. In: *Int. J. Hydrogen Energ.* 35 (2010), Nr. 21, S. 12029–12037
- [Yang *et al.* 2010] YANG, J.; SUDIK, A.; WOLVERTON, C.; SIEGEL, D. J.: High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery. In: *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010), Nr. 2, S. 656–675
- [Yeo und McBreen 1979] YEO, R. S.; MCBREEN, J.: Transport properties of Nafion membranes in Electrochemically Regenerative Hydrogen/Halogen Cells. In: *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979), Nr. 10, S. 1682–1687
- [Zander-Schiebenhöfer *et al.* 2015] ZANDER-SCHIEBENHÖFER, D.; DONADEI, S.; HORVATH, P.-L.; GOERNE, G. von: Bestimmung des Speicherpotenzials Erneuerbarer Energien in den Salzstrukturen Norddeutschlands: Projekt InSpEE. In: *Erdöl Erdgas Kohle* (2015), Nr. 131
- [Züttel 2003] ZÜTTEL, A.: Materials for hydrogen storage. In: *Mater. Today* 6 (2003), Nr. 9, S. 24–33

