

Vergleichende Analyse von Elektrolyse-Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff auf hohem Druckniveau

von der

Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der
Technischen Universität Dortmund

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

vorgelegt von

Richard Schmidt, M.Sc.

Referent: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christian Rehtanz, Technische Universität Dortmund

Korreferent: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich, Technische Universität Dortmund

Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 2025

Kurzfassung

Am Westfälischen Energieinstitut der Westfälischen Hochschule Gelsenkirchen wurde in den letzten sieben Jahren ein PEM-Elektrolysesystem (PEM: *Proton Exchange Membrane* oder Protonen-Austausch-Membran) zur Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff unter Druck entwickelt. Der Ansatz basiert auf dem Prinzip der hydraulischen Verdichtung; die erforderlichen Verpresskräfte für jede einzelne Zelle des Elektrolysestacks werden durch ein unter Druck stehendes flüssiges Medium erzeugt.

Nach dem Bau und dem Betrieb einer Demonstrationsanlage für derartige Hochdruckelektrolyseure im Jahr 2018 [WEI22] wurde Optimierungsbedarf in der Anlagentechnik und am Funktionsprinzip erkennbar, um den Energiebedarf für die Wasserstoffproduktion und Verdichtung zu reduzieren. Vergleicht man die verschiedenen Möglichkeiten Wasserstoff mittels PEM-Elektrolyse herzustellen und zu verdichten auf Basis des Energiebedarfs, so lassen sich derartige Hochdruckelektrolyseure bewerten.

Insbesondere wird der Einfluss des absoluten Drucks auf die PEM-Hochdruckelektrolyse betrachtet. Beispielsweise sind Crossover-Verluste vom absoluten Druck abhängig, der in einer PEM-Hochdruckelektrolyse ansteht und erhöhen den Energiebedarf. Durch eine optimierte Prozesssteuerung könnten diese Verluste zumindest teilweise reduziert werden [AKJT23, 1ff.].

Im Rahmen dieser Arbeit wird anhand einer auf Mathematica basierenden Simulation ein detailliertes Modell des PEM-Hochdruckelektrolyseprozesses erstellt und untersucht. Diese Simulation dient dazu, unterschiedliche Wasserstoffverdichtungsprozesse mit vorgelagerter oder gleichzeitiger Elektrolyse unter energetischen und wirtschaftlichen Aspekten zu betrachten und zu bewerten.

Abstract

At the Westphalian Energy Institute of the Westphalian University of Applied Sciences in Gelsenkirchen, a Proton Exchange Membrane (PEM) electrolysis system has been developed over the past seven years for the production of hydrogen and oxygen under pressure. The approach is based on the principle of hydraulic compression; the necessary compression forces for each individual cell of the electrolysis stack are generated by a pressurized liquid medium.

Following the construction and operation of a demonstration plant for such high-pressure electrolyzers in 2018, optimization needs in plant technology and operational principles became apparent to reduce the energy requirements for hydrogen production and compression. Comparing the various methods of producing and compressing hydrogen using PEM electrolysis based on energy consumption allows for the evaluation of such high-pressure electrolyzers.

In particular, the influence of absolute pressure on PEM high-pressure electrolysis is considered. For example, crossover losses depend on the absolute pressure present in PEM high-pressure electrolysis, increasing energy requirements. Optimized process control could partially reduce these losses.

This work aims to create and investigate a detailed model of the PEM high-pressure electrolysis process using a simulation based on Mathematica. This simulation serves to examine and evaluate different hydrogen compression processes with upstream or simultaneous electrolysis from both energetic and economic perspectives.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	ii
Abstract	iii
Inhaltsverzeichnis	iv
Abkürzungsverzeichnis	viii
Abbildungsverzeichnis	x
Tabellenverzeichnis	xii
Danksagung	xiv
1 Einleitung	1
1.1 Bedeutung von Wasserstoff für die zukünftige Energieversorgung	1
1.2 Motivation	2
1.2.1 Ziel der Arbeit	6
1.2.2 Aufbau der Arbeit	9
2 Grundlagen der PEM-Elektrolyse	11
2.1 Geschichte der Elektrolyse	11
2.1.1 Frühe Entwicklungen der Elektrolyse	11
2.1.2 Entwicklung der Elektrolyse-Technologien	12
2.2 Wasserstoff und seine Herstellung	14
2.2.1 Dampfreformierung (grauer/blauer Wasserstoff)	15
2.2.2 Pyrolyseverfahren (türkiser Wasserstoff)	16
2.2.3 Wasserelektrolyse (Grüner Wasserstoff)	16
2.3 Thermodynamische Grundlagen der PEM-Elektrolyse	17
2.3.1 Thermodynamische Betrachtung der Elektrolyse	17
2.3.2 Stromquelle für die elektrische Arbeit	19
2.3.3 Zersetzungsspannung	19
2.3.4 Bestimmung der Zersetzungsspannung unter Standardbedingungen	20
2.3.5 Bestimmung der Zersetzungsspannung unter Nicht-Standardbedingungen	20
2.3.6 Thermoneutrale Zellspannung	23
2.3.7 Überspannung	24
2.4 Grundvoraussetzungen für die Simulation	25
Zusammenfassung	26
3 Konstruktiver Aufbau einer PEM-Elektrolyseanlage	28
3.1 Leistungselektronik	29
3.2 Wasserstofftrocknung	30
3.3 Wasserstoffverdichter	31

3.4	Wasserstoffspeicherung.....	32
3.4.1	Niederdruckspeicher	32
3.4.2	Hochdruckspeicher	32
3.4.3	Speicherung von flüssigem Wasserstoff (LH ₂).....	32
3.4.4	Metallhydridspeicher	33
3.4.5	Adsorptionsspeicher.....	33
3.5	Elektrolysezelle.....	33
	Zusammenfassung.....	34
4	PEM-Hochdruckelektrolyse	35
4.1	Unterscheidung einer PEM-Elektrolyse zu einer PEM-Hochdruckelektrolyse	35
4.2	PEM-Hochdruck-Elektrolyseanlage mit hydraulischer Verdichtung	37
4.2.1	Hydraulische Verdichtung	37
4.2.2	Besonderheit der hydraulischen Verdichtung.....	40
4.2.3	Anlagentechnik der PEM-Hochdruckelektrolyseanlage mit hydraulischer Verdichtung am Beispiel der Anlage der Westfälischen Hochschule Gelsenkirchen	42
4.3	Einführung und Besonderheiten von PEM-Elektrolyse mit mechanischer Zellkompression	44
5	Verdichtungsmethoden von Gasen und deren Wirkungsgrade	47
5.1	Aufbau mechanischer Verdichter.....	47
5.2	Messungen an einem Kolbenverdichter	48
5.3	Berechnung der Verdichter-Wirkungsgrade	50
5.3.1	Mechanischer Wirkungsgrad.....	50
5.3.2	Isothermer Wirkungsgrad	50
5.3.3	Adiabater Wirkungsgrad.....	52
5.4	Vergleich der gemessenen Wirkungsgrade mit Hersteller- und Literaturangaben	55
5.5	Schlussfolgerungen.....	56
5.6	Verdichtung von Sauerstoff mit einem Kolbenverdichter	57
5.7	Elektrochemische Wasserstoffverdichtung.....	58
6	Das Simulationsmodell	63
6.1	Simulationsvoraussetzungen.....	64
6.2	Verlustarten der PEM-Elektrolyse	65
6.2.1	Kinetische Verluste.....	65
6.2.2	Faraday'sche Verluste der PEM-Elektrolyse.....	66
6.3	Crossover-Effekte bei der HD-PEM-Elektrolyse.....	68
6.3.1	Erklärung des Gas-Crossover	69

6.3.2	Übersättigung auf der Kathodenseite durch veränderte Stromdichte und absoluten Druck	71
6.3.3	Weitere Crossover-Effekte	72
6.3.3.1	Elektrolyse	73
6.3.3.2	Wasser-Sog	73
6.3.3.3	Diffusion	74
6.3.3.4	Differenzdruck	75
6.3.3.5	Rekombination	75
6.3.3.6	Spannungsverluste	76
6.4	Simulationskoeffizienten und -parameter	76
6.5	Modellierung eines Verdichters	79
6.5.1	Berechnungsgrundlagen der Wasserstoffverdichtung für die Simulation	79
6.5.2	Isotherme Arbeit	81
6.5.3	Berechnung des adiabaten Zustandes	81
6.5.4	Technische Arbeit in Abhängigkeit vom Polytropenexponenten.....	82
6.5.5	Verdichter-Berechnung in der Simulation.....	82
7	Beschreibung und Ergebnisse der untersuchten Varianten zur Erzeugung von Wasserstoff auf einem hohen Druckniveau	85
7.1	Weg 1: PEM-Elektrolyse mit mechanischer und elektrochemischer Verdichtung.....	90
7.2	Ergebnisse der PEM-HD-Elektrolyse für die Wege 2, 3a und 3b	92
7.2.1	Unterschiede zwischen den Wegen 2, 3a und 3b	92
7.2.2	Ergebnisse für Weg 2 (<i>balanced</i>).....	93
7.2.3	Ergebnisse für die Wege 3a und 3b.....	95
7.2.4	Vergleich der Ergebnisse für Weg 2 (<i>balanced</i>) und 3a (<i>unbalanced</i>)	96
7.2.5	Ergebnisse für unterschiedliche Verdichterwirkungsgrade	98
7.3	Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur	102
7.3.1	Besonderheit des Druckdifferenzparameters	102
7.3.2	Auswirkung der zusätzlichen Sauerstoffverdichtung	103
7.3.3	Einfluss des Partialdrucks auf den Wasserstoff-Gas-Crossover	105
7.3.4	Vergleich unterschiedlicher Diffusionsparameter.....	108
8	Kostenvergleich der unterschiedlichen Produktions- und Verdichtungswege	110
8.1	Investitionskosten	110
8.2	Betriebskosten.....	115
8.3	Analyse der Energiekosten	115
8.4	Kostenvergleich für die prognostizierte Energieerzeugung der unterschiedlichen Wege..	119

8.5	Kostenvergleich der PEM-Elektrolyse mit hydraulischer und mechanischer Verdichtung .	120
8.6	Marktbetrachtung für verdichteten Sauerstoff	122
8.6.1	Sauerstoffproduktion durch die PEM-Elektrolyse	122
9	Bewertung der Simulation, Ergebnisse und Schlussfolgerungen	125
9.1	Einflussfaktoren auf den Energiebedarf von Weg 2.....	125
9.2	Betrachtung des Energiebedarfs ohne Sauerstoffverdichtung	127
9.3	Betrachtung des Energiebedarfs einschließlich Sauerstoffverdichtung	128
9.4	Möglichkeiten zur Verringerung des Energiebedarfs von Weg 2.....	130
9.4.1	Temperatur.....	131
9.4.2	Stromdichte	131
9.4.3	Veränderung der Stromdichte bei steigendem absolutem Druck	132
9.4.4	Verändern der Membrandicke	134
9.4.5	Variabler Druck bei Anode und Kathode.....	135
9.5	Bewertung der betrachteten Wege zur Wasserstoffproduktion	137
10	Zusammenfassung und Ausblick.....	140
11	Literaturverzeichnis	144

Abkürzungsverzeichnis

CO ₂	Kohlenstoffmonoxid
ΔG	freie Reaktionsenthalpie, freie Reaktionsenthalpie
a	Aktivität
A	Partialdruckkoeffizient
AEL	Alkalische Elektrolyse
c	Konzentration
CCM	Catalyst Coated Membrane
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture Utilization
CO ₂	Kohlendioxid
d	Dicke der Membran
D	Diffusionskoeffizient
dG	Änderung der freien Enthalpie
dH	Enthalpieänderung, Enthalpieänderung
dQ	Änderung der Wärme
dS	Entropieänderung
dU	Änderung der inneren Energie
dW	Änderung der Arbeit
E	Spannung
E _{rev}	Standardpotenzial
I	Strom
IrO ₂	Iridiumoxid
J	Stromdichte
KOH	Kaliumhydroxid
n	Stoffgemisch
NaOH	Natriumhydroxid
OH	Hydroxidionen
p	Partialdruck
P&ID	Piping and Instrumentation Diagram
PCD	poröse Titan-Lagen
PEM	Protone Exchange Membrane
Pt/C	Platinum auf Kohlenstoff
R	Gaskonstante
R _{area}	Widerstand der Membran
S	Löslichkeit
SOEC	Solid-Oxid-Electrolyse
T	Temperatur
U	innere Energie
U _Ω	Ohmischer Widerstand
V	Volumen
Γ	Produktionsrate
ε	Permeabilitätskoeffizient
σ	Leitfähigkeit der Membran
Φ	Flussdichte

Konstanten

$$\Delta H_r^0 = 285,84 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta G_r^0 = 234,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

freie Standardreaktionsenthalpie

$$F = 96485,3321233100184 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$$

Faraday-Konstante

$$R_m = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

universelle Gaskonstante

$$R_{H_2} = 4124 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

Wasserstoff-Gaskonstante

$$R_{O_2} = 259,8 \frac{\text{kg}}{\text{kg K}}$$

Sauerstoff-Gaskonstante

$$M_{O_2} = 15,999 * 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{Kmol}}$$

molare Masse von Sauerstoff

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturierung der Dissertation.	10
Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer PEM-Elektrolyseanlage [Tja17, 16ff.]	28
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Leistungselektronik in topologischer Reihenfolge [Tja17, 19ff.].....	29
Abbildung 4: Zwei Halbzellen, bestehend aus Kunststoffzellrahmen mit integrierten Medienkanälen, je einer Polplatte und PCD. Zwischen den beiden Halbzellen ist eine katalysatorbeschichtete CCM integriert. (Quelle: Westfälisches Energieinstitut Gelsenkirchen)	38
Abbildung 5: Schematische Darstellung eines modularen PEM-Elektrolyse-Stacks. Die Anzahl der Zellen pro Stapel kann variiert werden. (Quelle: Westfälisches Energieinstitut).....	39
Abbildung 6: PEM-Elektrolyse-Stapel mit verstärktem Druckgehäuse. (Quelle: Westfälisches Energieinstitut).....	40
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Funktionseinheit der PEM-Hochdruckelektrolyseanlage. (Quelle: Westfälisches Energieinstitut).....	43
Abbildung 8: Schematische Darstellung eines mechanisch verpressten PEM-Elektrolysestacks.	44
Abbildung 9: P&ID-Fließbild (<i>Piping and Instrumentation Diagram</i>) der Leistungsmessung des Kompressors, isotherm.	51
Abbildung 10: PID-Fließbild der adiabatischen reversiblen Kompressor-Leistung.....	53
Abbildung 11: Berechneter Energiebedarf der mechanischen Wasserstoff- und Sauerstoffverdichtung.	58
Abbildung 12: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Verdichtung.	60
Abbildung 13: Membraneigenschaften der elektrochemischen Verdichtung [BKS+14, 1014].	60
Abbildung 14: Vergleich des Gesamt-Energiebedarfs unterschiedlicher Wasserstoff- und Sauerstoffproduktions- und -verdichtungswege. Die polytrope Kolbenverdichtung ist mit einem Wirkungsgrad von $\eta=0,72$ angenommen. (Nach eigener Berechnung mithilfe einer Simulation).....	62
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Wasserstoffproduktions- und -verdichtungsprozesse in der Simulation.	64
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Crossover-Effekte an der Membran [SCF+13, 14924].	68
Abbildung 17: Energieflussdiagramm für Verdichter. (Quelle: technische Thermodynamik Prof. Dr. Klug).....	80
Abbildung 18: Mechanische Verdichtung; Vergleich adiabater, isothermer, polytroper Zustände.....	83
Abbildung 19: Schematische Darstellung der Wege zur Wasserstoffproduktion und -verdichtung.	87
Abbildung 20: Schematische Darstellung des unterschiedlichen Sauerstoff- und Wasserstoff-Outputs [Tja17, 19].....	88

Abbildung 21: PEM-Elektrolyse mit anschließender mechanischer oder elektrochemischer Verdichtung (Weg 1a und Weg 1b) sowie Ergänzung um einen Kolbenverdichter für Sauerstoff.	90
Abbildung 22: Schematische Darstellung der PEM-Hochdruckelektrolyse Typ <i>variable unbalanced</i> (Weg 3b).....	92
Abbildung 23: Energiebedarfskurve für Weg 2 (<i>balanced</i>) in kJ/mol bis $p = 100$ bar; ($T = 80$ °C).....	94
Abbildung 24: Energiebedarfskurve für Weg 3 (<i>unbalanced</i>) in kJ/mol bis $p = 100$ bar; ($T = 80$ °C).....	95
Abbildung 25: Vergleich der Energiebedarfe für Simulationen <i>balanced</i> (Weg 2) und <i>unbalanced</i> Weg 3a bis $p = 500$ bar in kJ/mol.	96
Abbildung 26: Vergleich des Energiebedarfs zur Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff und der nachgelagerten Verdichtung von Wasserstoff (ohne Sauerstoff) bei verschiedenen Kolbenverdichter-Wirkungsgraden, mit Weg 2 (<i>balanced</i>) und Weg 3 a (<i>unbalanced</i>).....	99
Abbildung 27: Vergleich des Energiebedarfs zur Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff und der nachgelagerten Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff durch verschiedene Kolbenverdichter-Wirkungsgrade mit Weg 2 (<i>balanced</i>) und Weg 3 a (<i>unbalanced</i>).....	100
Abbildung 28: Schematische Darstellung des Sauerstoff-Crossovers.	107
Abbildung 29: Legende zur Kostenverteilung der PEM-Elektrolysestacks.....	113
Abbildung 30: Prozentuale Kostenverteilung der PEM-Elektrolysestacks mit einer Leistung von 250 kW und einer Stackfläche von 600 cm ² . [SWT17].....	113
Abbildung 31: Prozentuale Kostenverteilung der PEM-Elektrolysestacks mit einer Leistung von 350 kW und einer Stackfläche von 1200 cm ² . [SWT17].....	114
Abbildung 32: Prozentuale Kostenverteilung der PEM-Elektrolysestacks mit einer Leistung von 1000 kW und einer Stackfläche von 2400 cm ² . [SWT17].....	114
Abbildung 33: Energiebedarfskosten für die Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff bei 101 bar.	120
Abbildung 34: Wasserstoff- und Sauerstoffpreisentwicklung €/kg in Abhängigkeit vom Druckniveau mit dem Strompreis von 2022 in Deutschland.....	121
Abbildung 35: Variieren der Stromdichte für unterschiedliche Membrandicken.....	132
Abbildung 36: Variierte Stromdichte bei steigendem absolutem Druck für <i>balanced</i> Weg 2.	133
Abbildung 37: Faraday-Effektivität bei unterschiedlichen Membrandicken und variierter Stromdichte [30 bar; 80°C].....	135
Abbildung 38: Schematische Darstellung des variablen <i>unbalanced</i> Weg 3. Der Ausgangsdruck auf der Anodenseite ist variabel und verringert ein Differenzdruck getriebenes Gas-Crossover.	136
Abbildung 39: Vergleich der Produktionskosten von verdichtetem Wasserstoff und Sauerstoff von Weg 2 mit Weg 3a und Weg 1 (nachgelagerte Kolbenverdichtung bzw. elektrochemische Verdichtung).	138

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich verschiedener Elektrolyseurtechnologien [Stand 2019; FfE22].....	14
Tabelle 2: Übersicht der Komponenten zur schematischen Darstellung.	42
Tabelle 3: Messdaten von einem mechanischen Kompressor der Wasserstoffverdichtungsanlage. Die Eingangs- und Ausgangstemperatur sind ungefähr gleich. Unterschiede sind auf die Anbringung der Messsysteme zurückzuführen.	49
Tabelle 4: Daten der Messung am Wasserstoffverdichter.....	51
Tabelle 5: Arten von Wasserstoffkompressoren mit Wirkungsgrad und Literaturnachweisen [SMCF19, 150ff.].	56
Tabelle 6: Zusammenstellung der zu untersuchenden Varianten zur Produktion von Hochdruckwasserstoff	85
Tabelle 7: Reversibler Energiebedarf, reversibler & kinetischer Energiebedarf sowie Gesamtenergiebedarf der PEM-Elektrolyse bei $p = 1$ bar. Außerdem sind die Faraday- Verluste dargestellt.	91
Tabelle 8: Unterschiedlicher Energiebedarf für die Herstellung und Verdichtung von Wasserstoff auf einem Druckniveau von 1 bar, 51 bar und 101 bar.....	91
Tabelle 9: Reversibler Energiebedarf, reversibler und kinetischer Energiebedarf sowie Gesamtenergiebedarf der PEM-Elektrolyse Weg 2 (<i>balanced</i>) [80°C] mit der Voraussetzung $\varepsilon=0$ [Sch16, 729ff.]. Zusätzlich sind die Faraday-Verluste in kJ/mol dargestellt.	94
Tabelle 10: Vergleich reversibler Energiebedarf bei den PEM-Elektrolyse-Varianten <i>balanced</i> und <i>unbalanced</i>	97
Tabelle 11: Vergleich der Faraday-Verluste bei den Varianten <i>balanced</i> und <i>unbalanced</i>	98
Tabelle 12: Vergleich des Energiebedarfs von Weg 1 [isotherm/adiabat/polytrop]; Weg 2; Weg 3.	101
Tabelle 13: Vergleich der Energiebedarfe der Rev. PEM-Elektrolyse mit und ohne kinetische Verluste bei Weg 2 (<i>balanced</i>) und Weg 3a (<i>unbalanced</i>) in kJ/mol.....	104
Tabelle 14: Differenz des Energiebedarfs zwischen Weg 2 (<i>balanced</i>) und Weg 3a (<i>unbalanced</i>) in kJ/mol bezogen auf den reversiblen Energiebedarf, sowie auf die Summe von reversiblen & kinetischem Energiebedarf.	104
Tabelle 15: Energiebedarf von Weg 2 (<i>balanced</i>) bei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten.	109
Tabelle 16: Energiebedarf von Weg 3a (<i>unbalanced</i>) bei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten.	109
Tabelle 17: Auflistung der Hauptkomponenten einer PEM-Elektrolyseanlage, welche in allen Wasserstoffproduktions- und -verdichtungswegen benötigt werden. Die Nutzungsdauer und Wartungsintervalle sind für die jeweiligen Komponenten unterschiedlich und sind abhängig von den Betriebsstunden und der Auslastung.	111
Tabelle 18: Preisentwicklung der elektrischen Energie in Deutschland von 2016 bis einschließlich 2022 mit einer Preisentwicklungsprognose I und II für weltweite Regionen [StatB23, 46ff.].	116
Tabelle 19: Vergleich der unterschiedlichen Wege zur Wasserstoff- und Sauerstoffproduktion und -verdichtung auf 101 bar in €/kg bei einem angenommenen elektrischen Energiepreis von 0,203 €/kWh.	117

Tabelle 20: Vergleich der unterschiedlichen Wasserstoffproduktions- und -verdichtungswege unter Berücksichtigung eines variablen Energiepreises bei einem Wirkungsgrad von $\eta=0,72$ und $\eta=0,39$	118
Tabelle 21: Preis für elektrische Energie aus Photovoltaikanlagen in verschiedenen Regionen.	119
Tabelle 22: Vergleich des Energiebedarfs der unterschiedlichen Wasserstoff- und Sauerstoffproduktions- und -verdichtungswege mit Weg 2. Hierzu wurde der Energiebedarf von Weg 2 von dem Energiebedarf der anderen Wege subtrahiert.....	130
Tabelle 23: Energiebedarf mit und ohne verdichteten Sauerstoff in kJ/mol der unterschiedlichen Wege bei 101 bar mit verschiedenen Verdichter-Wirkungsgraden.	137

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen meinen aufrichtigen Dank aussprechen, die mich während der Erstellung dieser Dissertation unterstützt und begleitet haben. Denn eine wissenschaftliche Arbeit ist immer auf die Unterstützung von Kollegen, Freunden und Familien angewiesen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. Christian Rehtanz, für seine außergewöhnliche Unterstützung und sein unermüdliches Engagement. Seine wertvollen Anregungen, seine ständige Hilfsbereitschaft und seine stets offene Tür haben diese Arbeit entscheidend geprägt. Ohne seine kontinuierliche Begleitung und sein Vertrauen in meine Fähigkeiten wäre diese Dissertation in dieser Form nicht möglich gewesen.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinem Korreferenten, Prof. Dr. Martin Faulstich, herzlich bedanken. Seine konstruktive Kritik und sein umfangreiches Fachwissen haben zur Qualität dieser Arbeit maßgeblich beigetragen.

Ein weiterer Dank gilt an Dr. Markus Beukenberg für seine kontinuierliche Hilfsbereitschaft mich bei meiner Dissertation zu begleiten und sein außerordentliches Fachwissen mit mir zu teilen. Besonders möchte ich mich bei meinem langjährigen Freund Dr. Lutz Reinhardt für seine intensive Unterstützung bedanken. Seine Expertise, spezifisches Wissen und Hilfsbereitschaft waren von unschätzbarem Wert für den Fortschritt dieser Arbeit. Ebenso möchte ich Philipp Neuhaus für seine wertvolle Hilfe und seine stets motivierende Art bedanken.

Ich danke auch meinen Kollegen und Kolleginnen, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen. Der fachliche Austausch und die produktiven Diskussionen haben meine Forschung bereichert und mir geholfen, neue Perspektiven zu gewinnen.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie. Meiner Mutter Inge, meinem Vater Jürgen und meinen beiden Geschwistern, die mich stets unterstützt und motiviert haben. Meinen größten Dank richte ich an meine Frau Miriam und unsere Kinder. Ihre Liebe, Geduld, Zuversicht und Unterstützung haben mir die Kraft gegeben, diese Arbeit zu vollenden.

Diese Dissertation ist meinem verstorbenen Vater gewidmet, der am Ende meiner Bearbeitungszeit verstorben ist. In großer Dankbarkeit und Liebe widme ich ihm diese Arbeit.

Nicht zuletzt danke ich allen, die in irgendeiner Weise zu dieser Dissertation beigetragen haben, sei es durch ihre fachliche Unterstützung, inspirierende Gespräche oder einfach durch ihr offenes Ohr.

Ohne die Unterstützung und Ermutigung all dieser Menschen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Richard Schmidt

Dortmund, im September 2024

1 Einleitung

1.1 Bedeutung von Wasserstoff für die zukünftige Energieversorgung

Die weltweiten Bemühungen zur Reduzierung der CO₂-Emissionen und zur Bewältigung des Klimawandels haben zu einer verstärkten Nutzung erneuerbarer Energien geführt. Allerdings weist die Stromproduktion mit erneuerbaren Energiequellen wie Photovoltaik und Windkraftanlagen eine intrinsische Schwankung auf. Auch elektrische Energie aus Biogasanlagen sowie Wasserkraftanlagen können diskontinuierlich und saisonal zur Verfügung stehen. Die Integration dieser Energien in das Stromnetz erfordert daher innovative Lösungen, um Produktion und Nutzung voneinander zu entkoppeln. Hierfür ist eine effiziente Speicherung erforderlich, was aktuell im Wesentlichen mit Pumpspeicherkraftwerken und großen Batteriesystemen erfolgt. [EPS12]

Überschüssige Energie aus erneuerbaren Quellen kann also genutzt werden, um Wasserstoff zu produzieren, der dann bei Bedarf wieder in elektrische Energie umgewandelt wird. Diese Power-to-Gas-Technologie ermöglicht eine langfristige Speicherung erneuerbarer Energien, um trotz der Volatilität der erneuerbaren Stromerzeugung eine kontinuierliche Versorgung sicherzustellen.

Die verstärkte Nutzung von Wasserstoff hat Auswirkungen auf den globalen Energiemarkt. Durch den Ausstieg aus fossilen Energieträgern und den verstärkten Einsatz erneuerbarer Energien können Abhängigkeiten von konventionellen Öl- und Gasressourcen reduziert werden. Gleichzeitig eröffnen sich neue Geschäftsmöglichkeiten im Bereich der Wasserstofftechnologien und -infrastrukturen.

Die Bedeutung von Wasserstoff im Kontext des Ausstiegs aus fossilen Energieträgern und einer verstärkt elektrisch basierten Gesellschaft ist nicht zu unterschätzen. Wasserstoff ermöglicht die Speicherung und bedarfsorientierte Nutzung erneuerbarer Energien. Die erfolgreiche Integration von Wasserstoff erfordert jedoch die Weiterentwicklung von Technologien und Infrastrukturen sowie Investitionen in Forschung und Entwicklung. Die aktuell bestehenden Herausforderungen liegen insbesondere in der Skalierbarkeit der Wasserstoffproduktion, der Kostenreduktion und der Steigerung der Effizienz der Wasserstoffgewinnung und Speicherung [JDB+17, 108ff.].

Eine zukünftige Energieversorgung, die auf erneuerbaren Energien und Wasserstoff basiert, bietet also eine vielversprechende Perspektive für eine nachhaltige Industrie und Gesellschaft.

1.2 Motivation

Die Welt soll zukünftig klimaneutral werden und dazu muss die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern verringert und elektrische Energie vor allem auf der Basis von Wind und Sonne dauerhaft bereitgestellt werden.

Wasserstoff kann für den Klimaschutz eine entscheidende Rolle spielen. Derzeit kommt Wasserstoff in erster Linie in Industrien und Anwendungen zum Einsatz, denen sich aufgrund ihrer Eigenschaften und Besonderheiten bislang keine Alternative zu fossilen Energieträgern wie Öl und Erdgas bietet. Mit Wasserstoff als Ausgangsmaterial können viele Kohlenwasserstoffverbindungen hergestellt werden, die diese fossilbasierten Stoffe ersetzen und so klimaschädliche Produktionsprozesse in (fast) klimaneutrale umwandeln – beispielsweise, indem die kohle-basierte Stahlerzeugung im Hochofen durch die wasserstoffbasierte Eisenschwammproduktion durch Direktreduktion ersetzt wird. Neben der Substitution von anderen Grundstoffen kann Wasserstoff im Wärmesektor eingesetzt oder als Langzeitspeicher bzw. Puffer im Energiesektor verwendet werden.

Wasserstoff trägt jedoch nur dann zu einem nachhaltigen Klimaschutz bei, wenn die zu seiner Herstellung benötigte Energie aus erneuerbaren Quellen stammt. Hier bietet sich speziell die Wasserelektrolyse an [BMUV22]. Die Bundesregierung hat sich zum Ziel gesetzt, bis 2030 die installierte Leistung der Elektrolyseanlagen, insbesondere der PEM-Elektrolyseanlagen, in Deutschland um 5 GW auf mind. 10 GW zu erhöhen. Zusätzlich wird bis 2028 eine leistungsfähige Wasserstoffinfrastruktur aufgebaut und mit ca. 20 Mrd. € gefördert. Eine flächendeckende deutschlandweite Wasserstoffversorgung wird bis 2035 durch zentrale und dezentrale Wasserstoffanlagen angestrebt. [BMWK24]

Damit die Energiespeicherung in Form von Wasserstoff wirtschaftlich gelingen kann, muss die Effizienz dieses Prozesses gesteigert werden. Im Mittelpunkt der Verbesserung der Effizienz der Wasserstoffproduktion, einschließlich seiner Speicherung und des Transportes, steht die Verdichtung des Wasserstoffs. Nur wenn der Wasserstoff unter hohem Druck steht, kann er wirtschaftlich transportiert und z. B. in Gaskraftwerken rückverstromt werden. Hierzu bieten sich unterschiedliche Technologien an, die je nach Einsatzmöglichkeit verschiedene Vor- und

Nachteile aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen diese Technologien zur Wasserstoffherstellung und -verdichtung untersucht und miteinander verglichen werden.

Zur Verbesserung der Effizienz und Effektivität von Elektrolyseuren wird auch die Frage nach ihrer optimalen Platzierung in Bezug auf einen zentralen oder dezentralen Standort diskutiert. Zentralisierte Groß-Elektrolyseuranlagen bieten möglicherweise Skaleneffekte und Effizienzvorteile durch Massenproduktion und zentrale Steuerung, während dezentralisierte Elektrolyseure Flexibilität und Anpassungsfähigkeit an lokale Bedürfnisse bieten können. Insbesondere sind PEM-Elektrolyseanlagen in Kombination mit stark fluktuierenden Anlagen zur Produktion erneuerbaren Energie zu betrachten.

Stationäre Elektrolyseure finden Anwendungen in verschiedenen Sektoren, darunter die industrielle Produktion von Wasserstoff für chemische Prozesse, die Herstellung von grünem Wasserstoff für die Mobilität, zur Produktion von SAF (sustainable aviation fuel) oder die Einspeisung in das Gasnetz für die Nutzung in Wärme- und Stromerzeugungssystemen. Idealerweise befinden sich diese Elektrolyseurindustrieanlagen in Regionen mit einem einfachen Zugang zu erneuerbaren Energien oder einem hohen Wasserstoffbedarf.

Im Gegensatz dazu bieten dezentrale Elektrolyseuranlagen eine vielversprechende Lösung für Anwendungen, bei denen eine schnelle und flexible Bereitstellung von Wasserstoff an unterschiedlichen Standorten erforderlich ist. Dies kann den Einsatz in Bereichen wie dem öffentlichen Verkehr, der Schwerlast- und Schifffahrtsindustrie oder bei temporären Energiebedarfen in abgelegenen Gebieten umfassen.

Die Wahl zwischen stationären und dezentralen Elektrolyseuranlagen hängt von verschiedenen Faktoren ab, darunter die Größe des Energiebedarfs, die Verfügbarkeit erneuerbarer Energiequellen und die Speichermöglichkeit sowie die Transportmöglichkeiten. Zur Speicherung von Wasserstoff gibt es die Möglichkeit, diesen während oder nach dem Elektrolyseprozess zu verdichten, was die Speicherung größerer Mengen Wasserstoff in einem kleineren Volumen ermöglicht. Somit spielt der hohe Wasserstoffdruck eine entscheidende Rolle in der Effizienz und Wirtschaftlichkeit in Bezug auf Wasserstoffproduktion, -transport und -speicherung: Die Energiedichte von Wasserstoff steigt von $0,083 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ bei 20°C und atmosphärischen Druck auf $39,75 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ bei 700 bar.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Energiebedarf verschiedener Produktions- und Verdichtungswege untersucht werden, um ein umfassendes Verständnis der verschiedenen Anwendungen und Einsatzmöglichkeiten von Elektrolyseuren zu entwickeln.

Die Bedeutung von PEM (Proton Exchange Membrane) -Elektrolyseuranlagen im Vergleich zu anderen Elektrolyseurarten liegt vor allem in ihrer hohen Effizienz, Zuverlässigkeit und Flexibilität. Zudem produzieren sie hochreinen Wasserstoff. Im Gegensatz zu alkalischen Elektrolyseuren benötigen PEM-Elektrolyseure keine stark alkalischen Elektrolytlösungen und bieten die Möglichkeit, ein hohes Druckniveau des Wasserstoffausgangs zu garantieren. Darüber hinaus ermöglicht die PEM-Technologie eine schnellere Reaktionskinetik, was zu einer höheren Stromdichte und somit einer effizienteren Wasserstoffproduktion führt. Dies ist besonders wichtig in Anwendungen, in denen eine schnelle Bereitstellung von Wasserstoff erforderlich ist, wie beispielsweise bei der Nutzung von überschüssigem erneuerbarem Strom. Ein weiterer Vorteil von PEM-Elektrolyseuren liegt in ihrer Fähigkeit, dynamischen Betriebsbedingungen standzuhalten. Zusätzlich zum schnellen Start und Stopp der Anlage kann die Leistung der PEM-Elektrolyseanlagen im Betrieb flexibel auf veränderte Bedingungen im Stromnetz reagieren. Dies macht die PEM-Elektrolyseanlage ideal für die Integration in ein Smart Grid und für die Bereitstellung von Regelenergie.

Insgesamt tragen PEM-Elektrolyseure in Kombination zu erneuerbaren Energiequellen entscheidend zur Realisierung einer nachhaltigen und klimaneutralen Wasserstoffwirtschaft bei, indem sie effizient, flexibel und sicher grünen Wasserstoff produzieren können. Ihre Fähigkeit, hohe Drücke zu erreichen und dabei eine hohe Effizienz zu gewährleisten, macht sie zu einer Schlüsseltechnologie in der Energiewende hin zu einer kohlenstoffarmen Zukunft.

Eine Simulation, die verschiedene PEM-Elektrolyse- und Wasserstoffverdichtungstechnologien untersucht, ist von entscheidender Bedeutung, um die Anwendungsmöglichkeiten der PEM-Elektrolyseanlagen zu bestimmen. Konkret bietet eine Simulation folgende Vorteile:

1. **Effizienzoptimierung:** Eine detaillierte Simulation ermöglicht es, die Effizienz verschiedener PEM-Elektrolyse- und Verdichtungsverfahren auf Basis des Energiebedarfs zu bewerten. Durch die Untersuchung verschiedener Betriebsparameter wie Temperatur, Stromdichte und insbesondere Druck können Anwendungen identifiziert werden, um den Energieverbrauch zu minimieren und die Produktionskosten zu senken.
2. **Technologievergleich:** Eine Simulation ermöglicht den direkten Vergleich verschiedener PEM-Elektrolyse- und Verdichtungstechnologien hinsichtlich ihrer

Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit in Bezug auf dem Energiebedarf. Dies kann dazu beitragen, die am besten geeigneten Technologien für spezifische Anwendungen zu identifizieren und ggf. Investitionsentscheidungen zu treffen. Außerdem können neue Technologien auf ihre Effizienz und den damit verbundenen Energiebedarf getestet werden.

3. Anpassung an unterschiedliche Einsatzszenarien: Je nach Anwendung und Standort können sich die Anforderungen an PEM-Elektrolyseure und Wasserstoffverdichtungstechnologien stark unterscheiden. Eine Simulation ermöglicht es, die Leistung unterschiedlicher konventioneller und innovativer Technologien unter verschiedenen Umweltbedingungen und Anwendungsanforderungen zu bewerten und anzupassen.
4. Bewertungen bei der Technologieentwicklung: Die Entwicklung neuer PEM-Elektrolyse- und Verdichtungstechnologien ist mit hohen Investitionen und Risiken verbunden. Durch eine Simulation können potenzielle Probleme und Herausforderungen frühzeitig identifiziert werden.
5. Umweltbewertung: Eine Simulation ermöglicht die Bewertung von Umweltauswirkungen verschiedener PEM-Elektrolyse- und Verdichtungstechnologien, beispielsweise ihres CO₂-Fußabdrucks und ihres Energieverbrauchs. Dies ist für eine zukünftige ganzheitliche Bewertung der Nachhaltigkeit und Umweltverträglichkeit dieser Wasserstoffproduktions- und Verdichtungsanlagen entscheidend.

Insgesamt ist eine Simulation ein unverzichtbares Werkzeug für die Bewertung von PEM-Elektrolyse- und Wasserstoffverdichtungstechnologien, um deren Effizienz, Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit zu maximieren. Außerdem können auf Basis der Simulation innovative Technologien mit konventionellen Technologien verglichen werden.

1.2.1 Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur technischen und wirtschaftlichen Verbesserung der Wasserstoffproduktion und -verdichtung zu leisten.

Dabei wird der Energiebedarf und die Wirtschaftlichkeit von Elektrolysesystemen auf der Basis von Protonen-Austausch-Membranen (PEM) für die Wasserstoff- und Sauerstoffproduktion bei hohem Druck miteinander verglichen und bewertet. Im Fokus der Forschungsarbeit steht die Untersuchung unterschiedlicher Wasserstoffproduktionskonzepte mit nachgeschalteter oder simultaner Verdichtung mittels einer Simulation auf Basis von Mathematica. Konkret werden fünf unterschiedliche Wege zur Wasserstoffproduktion mittels PEM-(Hochdruck-)Elektrolyse und Verdichtung (Kolbenverdichtung und elektrochemische Verdichtung) auf ein Druckniveau von 101 bar miteinander verglichen.

Mit dem Simulationsmodell soll ein detailliertes Modell des PEM-Hochdruckelektrolyseprozesses erstellt werden, das dabei hilft, Wasserstofferzeugungs- und Verdichtungsprozesse unter energetischen und wirtschaftlichen Aspekten darzustellen. Die optimale energetische Nutzung verschiedener PEM-Elektrolyseure mit nachgeschalteter oder simultaner Verdichtung wird analysiert, um die Wirtschaftlichkeit solcher Systeme unter Berücksichtigung verschiedener Anwendungsszenarien zu bewerten.

Hierzu werden unterschiedliche Technologien unter dem Aspekt der Energieeffizienz untersucht und miteinander verglichen. Dies geschieht auf Basis einer Technologiesimulation mit zwei Hauptgesichtspunkten:

- Erstellung eines Systemmodells zur Simulation der PEM-Hochdruckelektrolyseanlage und der unterschiedlichen Verdichtungsprinzipien auf Basis von Mathematica
- Untersuchung verschiedener Varianten der Wasserstoffproduktion unter Einbeziehung der unterschiedlichen Verdichtungsprinzipien mit Fokus auf dem Energiebedarf und der Wirtschaftlichkeit (Wirtschaftlichkeitsbetrachtung)

Das Simulationsmodell wird verwendet, um verschiedene Parameter zu untersuchen, wie z. B. den Energiebedarf für atmosphärische und Hochdruck-PEM-Elektrolyse, Wasserstoffkompression (mit Kolben sowie elektrochemisch) und Sauerstoffkompression (mit Kolben). Verschiedene Eingangsparameter wie Temperatur, Druck, Membrandicke, aktueller Strompreis und aufgewendete Leistung können während des Anlagenbetriebs angepasst werden. Die Ergebnisse

der Simulation beinhalten die Wasserstoff- und Sauerstoffpreise auf Basis des Energiebedarfs der verschiedenen Wasserstoffelektrolyse und -verdichtungsprozesse.

Die Westfälische Hochschule hat in den letzten sieben Jahren ein PEM-Elektrolysesystem zur Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff auf hohem Druckniveau entwickelt. Es basiert auf dem Prinzip der hydraulischen Verpressung, wobei die dafür erforderlichen Kräfte durch ein unter Druck stehendes flüssiges Medium erzeugt werden. Die grundsätzliche Idee dieses innovativen PEM-Hochdruckelektrolysekonzepts ist, dass der Elektrolyseprozess den Wasserstoff bereits auf einem hohen Druckniveau produziert, sodass eine nachträgliche Verdichtung entfällt, ebenso wie die damit verbundene Anschaffung von Kompressoren. Außerdem wurde im Erprobungsbetrieb der Anlage im Jahr 2018 der Bedarf erkennbar, den Energiebedarf der hydraulischen PEM-Elektrolyse auf Basis einer Simulation darzustellen und diese mit anderen PEM-Elektrolyseanlagen zu vergleichen. Das auf Mathematica basierende Simulationsmodell soll dabei helfen, die Rentabilität der Wasserstoffproduktion und Verdichtung zu erhöhen, indem Parameter wie der Energiebedarf für Elektrolyse und Verdichtung sowie Verluste und Betriebsparameter berücksichtigt werden. Die Ergebnisse sollen somit einen Beitrag zur Optimierung entsprechender Anlagentechnik leisten.

Im Rahmen der Dissertation wurde ein Verfahren zur energetischen Bewertung von unterschiedlichen Wegen der Wasserstoffproduktion und -verdichtung entwickelt, um diesbezüglich Vergleichbarkeit zu schaffen. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf dem innovativen PEM-Hochdruckelektrolysekonzept der westfälischen Hochschule; genauer auf der energetischen und damit auch wirtschaftlichen Einordnung dieses Anlagenkonzepts gegenüber anderen, bewährten Elektrolyse- und Verdichtungsprozessen. Die hier durchgeführte Simulation bezieht sich auf einen stationären Betriebspunkt der PEM-Elektrolyseanlage, bei der der Energiebedarf durch veränderbare Parameter beeinflusst werden kann. Die erarbeitete Simulation basiert auf zwei Veröffentlichungen, [BHPS13] und [SCF+13], in denen Grundlagenuntersuchen in Versuchslaboren durchgeführt wurden. In [SCF+13] wurde insbesondere der Einfluss der kathodischen und anodischen Drücke auf das Gas-Crossover während der PEM-Elektrolyse simuliert und mit In-situ-Messungen des anodischen Wasserstoffgehalts bei differentiell und ausgeglichenem Druckbetrieb verglichen. Die Effizienzverluste aufgrund von Faraday-Verlusten, bedingt durch Crossover, ohmsche Verluste der Membran und die Bildung von unter Druck stehendem Wasserstoff und Sauerstoff, werden abgeschätzt. Die korrelierten Abhängigkeiten von der Stromdichte, der Membrandicke, den anodischen und kathodischen Drücken, der Membrankonduktivität und Permeabilitäten werden von den Autoren dargestellt. Zusätzlich wird die

PEM- Elektrolyse im Vergleich zu nachfolgender Kompression im Hinblick auf die Effizienz abgeschätzt [SCF+13]. In der Veröffentlichung (1) werden drei Wege zur Hochdruck-Wasserstoffproduktion mittels Wasserelektrolyse energetisch verglichen. Beim klassischen Weg wird das Produktgas atmosphärisch produziert und anschließend mechanisch verdichtet. Bei dem zweiten vorgestellten Weg wird das zugeführte Wasser mechanisch auf ein hohes Druckniveau gebracht. Der dritte Weg beinhaltet die elektrochemische Kathodenkomprimierung während der Elektrolyse. Eine anschließende energetische Bewertung basiert auf einer einheitlichen Modellbeschreibung der verschiedenen Wasserstoffproduktionswege.

Im Unterschied zu den Veröffentlichungen wird in dieser Dissertation das innovative Elektrolysekonzept mit einem Ausgangsdruck von Wasserstoff und Sauerstoff bis 101 bar mittels der Simulation detailliert dargestellt. Weiterführend werden die Elektrolyseprozesse mit unterschiedlichen differentiellen Gasausgangsdrücken auf der Anoden- und Kathodenseite in die energetische Betrachtung miteinbezogen. Die erwähnten Veröffentlichungen beinhalten keine Simulation der mechanischen und elektrochemischen Wasserstoffverdichtung mit allen korrelierten Effizienzverlusten. Mittels der weiterführenden Simulation dieser Arbeit wird eine Gesamtenergiebetrachtung der PEM-Hochdruckelektrolyse mit hydraulischer Verdichtung durchgeführt und bewertet. Außerdem wird im Unterschied zu bereits veröffentlichten Ergebnissen besonders auf die Eigenschaften der PEM-Hochdruckelektrolyse mit hydraulischer Wasserstoff- und Sauerstoffverdichtung eingegangen und die dabei entstehenden energetischen Verluste in Abhängigkeit des absoluten Drucks dargestellt. Zusätzlich wird anhand der gesamtenergetischen Betrachtung der PEM-Elektrolyseprozess einer wirtschaftlichen Bewertung unterzogen. Die Grenzen der Simulation liegen in der Betrachtung des dynamisch steigenden absoluten Druckniveaus von atmosphärischem Druck auf 101 bar sowie der Auswahl an veränderbaren Parametern. Eine Betrachtung mittels einer Simulation für ein Druckniveau > 101 bar führen zu Ungenauigkeiten der Ergebnisse, da Testergebnisse an der Membran bis < 101 bar gültig sind. Zur Vergleichbarkeit der Simulationsergebnisse bleiben die Parameter, die Einfluss auf den PEM-Elektrolyseprozess haben, bei der Simulation unverändert.

1.2.2 Aufbau der Arbeit

Der grobe Aufbau der Arbeit wird in Abbildung 1 dargestellt. Sie kann in drei grundlegende Teile untergliedert werden, die jeweils aus einem bzw. mehreren Kapiteln bestehen.

Der erste Teil besteht aus vier Kapiteln, in denen die Grundlagen der PEM-Elektrolyse dargestellt werden. Außerdem wird zum Verständnis der konstruktive Aufbau der PEM-Elektrolyse beschrieben, sodass der allgemeine Unterschied bezüglich Aufbaus und Funktionsweise der PEM-Hochdruckelektrolyse ersichtlich wird. Die thermodynamischen Grundlagen sowie unterschiedlichen Berechnungsmethoden werden in Kapitel 2 dargestellt. Im darauffolgenden Kapitel wird das innovative PEM-Hochdruckelektrolysekonzept mit gleichzeitiger hydraulischer Verdichtung eingeführt. In diesem Zusammenhang werden auch die unterschiedlichen nachgelagerten Verdichtungsmethoden von Wasserstoff sowie Sauerstoff und deren Wirkungsgrade erläutert. Außerdem werden die realen Messdaten einer Wasserstoff-Kolbenverdichtung analysiert und bewertet.

Der zweite Teil der Arbeit (Kapitel 6 und 7) bezieht sich auf das Simulationsmodell, sowie die Berechnung und Darstellung der unterschiedlichen Verluste bei einem ansteigendem absoluten Druckniveau. Die Wasserstoff- und Sauerstoffproduktionswege mit gleichzeitiger bzw. nachgelagerter Verdichtung werden definiert. Im Anschluss des zweiten Teils der Arbeit wird in Kapitel 7 die Simulation der definierten Wege durchgeführt und die Ergebnisse zur Herstellung von hochverdichtetem Wasserstoff und Sauerstoff beschrieben.

Der dritte Teil der Arbeit umfasst das Kapitel 8 bis Kapitel 10, welche die wirtschaftliche Einordnung und Bewertung der Simulationsergebnisse behandeln. In Kapitel 8 werden die Kosten der innovativen PEM-Hochdruckelektrolyse in Bezug auf die Energienachfrage gegenüber den anderen definierten Produktions- und Verdichtungswegen verglichen. Die energetische Bewertung der unterschiedlichen Wege zur Herstellung von hochverdichtetem Wasserstoff und Sauerstoff sowie eine Schlussfolgerung der Ergebnisse der Simulation wird in Kapitel 9 durchgeführt. Kapitel 10 umfasst die Zusammenfassung der Ergebnisse sowie einen Ausblick auf weiterführende interessante Forschungsfragen.

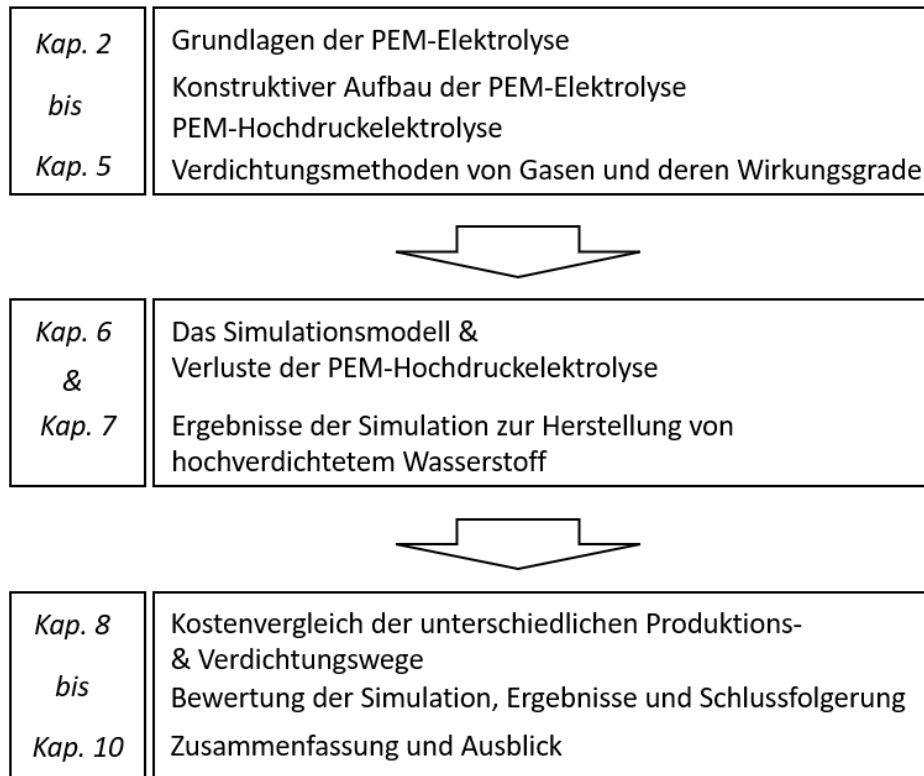


Abbildung 1: Strukturierung der Dissertation.

2 Grundlagen der PEM-Elektrolyse

In Kapitel 2 werden die Grundlagen der PEM-Elektrolyse für einen strukturellen Aufbau der Simulation beschrieben. Dazu wird in Kapitel 2.1. die Geschichte der Elektrolyse, die Entwicklung sowie der aktuelle Stand der Technik dargestellt. In Kapitel 2.2. werden unterschiedliche Technologien mit ihren Unterscheidungsmerkmalen übersichtlich dargestellt und hinsichtlich ihrer Stärken und Schwächen diskutiert. Im zweiten Schritt werden die wichtigsten Herstellungsverfahren von Wasserstoff beleuchtet und mit der PEM-Elektrolyse verglichen. Die vor dem Hintergrund dieser Arbeit zielführenden, d. h. für die Modellierbarkeit der PEM-Elektrolyse relevanten thermodynamischen Grundlagen werden in Kapitel 2.3. dargestellt. Im folgenden Abschnitt werden Parameter und Konstanten für die Simulation festgelegt.

2.1 Geschichte der Elektrolyse

2.1.1 Frühe Entwicklungen der Elektrolyse

Die Entdeckung der Elektrolyse reicht bis ins späte 18. Jahrhundert zurück. Einer der ersten Meilensteine war das Experiment von William Nicholson und Anthony Carlisle im Jahr 1800. Sie nutzten eine Volta'sche Säule, um Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten [NC1800, 108ff.]. Dieses Experiment markierte den Beginn der Erforschung elektrochemischer Reaktionen und legte den Grundstein für die spätere Entwicklung der Elektrolyse.

Ein weiterer Pionier auf dem Gebiet der Elektrolyse war der britische Wissenschaftler Michael Faraday im 19. Jahrhundert. Faraday führte umfangreiche Experimente durch und formulierte die nach ihm benannten Faraday'schen Gesetze, die die Grundlagen der elektrolytischen Trennung beschreiben. Er erkannte, dass die Menge der an den Elektroden abgeschiedenen Substanzen proportional zur elektrischen Ladung ist und entwickelte mathematische Beziehungen zur Quantifizierung der Elektrolyse [Far1846, 77ff.].

Aufbauend auf den Untersuchungen von Nicholson, Carlisle und Faraday erfolgte die weitere Erforschung der Elektrolyse und ihrer Einsatzmöglichkeiten. Die Wissenschaft erkannte das Potenzial der Elektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff und anderen chemischen Verbindungen. Diese Entwicklungen ebneten den Weg für verschiedene Elektrolyse-Technologien.

2.1.2 Entwicklung der Elektrolyse-Technologien

Heute ist eine Reihe von Elektrolyse-Technologien bekannt, die jeweils ihre spezifischen Vor- und Nachteile aufweisen.

Eine der bekanntesten und am weitesten verbreiteten Technologien ist die Alkalische Elektrolyse (AEL). Diese findet besonders in der Industrie zur Wasserstoffherstellung Anwendung [CFMS13, 4901ff.]. Metallelektroden werden in eine wässrige alkalische Lösung eingetaucht, wobei die Halbzellen, in denen sich die Elektroden befinden, durch eine durchlässige Membran, das sogenannte Diaphragma, getrennt sind. Als Elektrolyt wird zumeist eine wässrige Lösung aus Kaliumhydroxid (KOH) oder Natriumhydroxid (NaOH) verwendet. Die AEL hat eine Effizienz von 65 % bis 75 % und der entstehende Wasserstoff weist eine Reinheit $> 98 \%$ auf. Die AEL zeichnet sich durch eine hohe Langzeitstabilität und geringe Investitionskosten aus, da für das Elektrodenmaterial keine Edelmetalle benötigt werden. Die Nutzung ist bei einem volatilen Stromangebot ungünstig, da im Teillastbereich die Gasreinheit sinkt und die AEL auf Laständerung nur träge reagiert. [FfE22]

Eine weitere Form der Elektrolyse-Technologie ist die Hochtemperatur-Elektrolyse oder SOEC (Solid-Oxid-Elektrolyse). Bei der Hochtemperatur-Elektrolyse werden elektrolytische Reaktionen bei Temperaturen von etwa 800°C durchgeführt. Dabei wird ein Teil der benötigten Energie durch den verwendeten Wasserdampf bereitgestellt. Die mögliche Kopplung mit Wärmeanwendungen und das hohe Temperaturniveau führen insgesamt zu einem geringeren elektrischen Energiebedarf für den eigentlichen Elektrolyseprozess. Im Vergleich zur alkalischen Elektrolyse ermöglicht die Hochtemperatur-Elektrolyse höhere Wirkungsgrade. Sie basiert auf der Verwendung von Festoxidelektrolyten, die den Transport von Sauerstoff-Ionen ermöglichen, wobei sich yttrium stabilisiertes Zirconiumoxid als vorteilhaft erwiesen hat. Die Anoden- und Kathodenseite werden durch dieses Oxid getrennt [FfE22]. Hochtemperatur-Elektrolyseure stellen jedoch höhere Anforderungen an die verwendeten Materialien und die Betriebsbedingungen. Das Verfahren eignet sich nicht für den dynamischen veränderlichen Betrieb und befindet sich noch in der Entwicklungsphase [BGN+14, 1251ff.].

Eine der vielversprechendsten Entwicklungen in der Elektrolyse-Technologie ist die Proton Exchange Membrane (PEM)-Elektrolyse. Hierbei wird eine gasdichte Protonenaustauschmembran als Elektrolyt verwendet, welche die Anoden- und Kathodenseite voneinander trennt. Diese Membran ermöglicht den Transport von Protonen (H^+) zwischen den Elektroden und blockiert weitgehend den Durchgang von Gasen. Da die Membran für Wasserstoffionen (H^+)

durchlässig ist, findet die Elektrolyse in einem ionenfreien Milieu statt, welches jedoch ultra-reines Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $< 0,1 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$ benötigt.

In den letzten Jahren wurden bedeutende Fortschritte in der PEM-Elektrolyse erzielt, die zu einer verbesserten Leistung und Kosteneffizienz geführt haben. Ein Schwerpunkt lag auf der Entwicklung effizienter Katalysatoren für die Elektroden. Die Kathode erfordert einen Katalysator, der die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff beschleunigt, während die Anode einen Katalysator benötigt, der die Sauerstoffbildung ermöglicht. Der Einsatz von Edelmetallen ist grundlegend, um Verunreinigungen der Membran zu vermeiden. Außerdem weisen Edelmetalle, wie Platin und Iridium, eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit auf, die sie auch bei hohen bzw. wechselnden Stromdichten behalten und eine Degradation reduzieren.

Traditionell wurde Platin als Katalysator verwendet. Allerdings ist Platin teuer; zudem besteht eine große Abhängigkeit von den wenigen Lieferländern für diese Edelmetalle. Daher wird intensiv nach alternativen Katalysatormaterialien gesucht. Nickelbasierte Legierungen, Molybdän und Cobalt sind einige der vielversprechenden Kandidaten, die aktuell untersucht werden [SBM+14, 4294ff.].

Ein weiterer Forschungsbereich betrifft die Entwicklung fortschrittlicher Membranmaterialien. Die Membran spielt eine entscheidende Rolle für die Effizienz und Lebensdauer der Zelle. Forscher arbeiten an der Entwicklung von Membranen mit verbesserter Leitfähigkeit, mechanischer Haltbarkeit, chemischer Stabilität und geringerem Gas-Crossover [SSNC19, 534ff.].

Die PEM-Elektrolyse erreicht eine Effizienz maximal 75 %. Hervorzuheben sind die schnelle Reaktionskinetik, das sehr gute Lastwechselverhalten und der mögliche Betrieb im Teillastbereich sowie eine Wasserstoffreinheit von $> 99,9 \%$ [FfE22]. Diese Eigenschaften machen sie für verschiedene Anwendungen attraktiv, einschließlich der dezentralen Wasserstoffherzeugung [RRS12, 6303ff.].

Eine Weiterentwicklung der PEM-Elektrolyse und der alkalischen Elektrolyse ist die Anion-Exchange Membrane (AEM)-Elektrolyse. Die AEM-Elektrolyse verbindet die Vorteile einer alkalischen Elektrolyse mit den günstigen Eigenschaften der PEM-Elektrolyse.

Der Aufbau des AEM-Elektrolysestacks ähnelt dem eines PEM-Elektrolysestacks und kann mit hohem Druck sowie hohen Stromdichten betrieben werden. Zwischen den

katalysatorbeschichteten Elektroden befindet sich eine Membran aus ionenleitendem Polymer. Aufgrund des alkalischen Milieus ist es möglich, ohne Edelmetalle auszukommen.

Tabelle 1 enthält einen Vergleich der drei aktuell wichtigsten Elektrolyseverfahren nach Lebensdauer, Stromdichte, Temperaturniveau, Teillastbereich und Produktionsrate von Wasserstoff. Es ist zu erkennen, dass die PEM-Elektrolyse einen großen Teillastbereich im Vergleich zu den anderen beiden Technologien aufweist und für einen dynamischen Betrieb geeignet ist. Die dynamische Betriebsfähigkeit ist für den Einsatz von fluktuierenden erneuerbaren Energien und die temporäre Verfügbarkeit von verdichtetem Wasserstoff von Vorteil.

Tabelle 1: Vergleich verschiedener Elektrolyseurtechnologien [Stand 2019; FfE22].

	Jahr/ Einheit	(AEL) Alkalielekt- rolyse	PEM-Elektro- lyse	SOEC
Wirkungsgrad [%]	2020	65	63	81
	2030	68	63	83
	2050	69	68	83
Stromdichte	A/cm ²	0,2-0,5	2	0,46-1,3
aktuell verfügbare Anlagenleistung	MW	bis 130	bis 6	0,018
Temperaturbereich	°C	50-80	50-80	600-900
Teillastbereich	%	20-100	5-100	- - -
Produktionsrate pro Einheit	Nm ³ /h	1000	460	5,7
Lebensdauer	h	bis zu 90000	bis zu 50000	- - -

2.2 Wasserstoff und seine Herstellung

Die PEM-Elektrolyse zeichnet sich durch Flexibilität und hohe Dynamik aus. Die PEM-Stacks können zwischen 10 und 100 % der Nennleistung geregelt werden und folgen Laständerungen nahezu verzögerungsfrei. Die Systeme können innerhalb von wenigen Sekunden aus dem Standby auf Volllastbetrieb (Nennleistung) gefahren werden. Somit ist aktuell die PEM-Elektrolyse für die Produktion von Wasserstoff aus erneuerbaren Energien zu empfehlen, da die Wind- und Solarenergieerzeugung aufgrund ihrer Abhängigkeit von variierender Windstärke und Sonneneinstrahlung durch häufige Schwankungen des Stromangebotes gekennzeichnet ist [SGG11, 14ff.].

Wasserstoff ist das chemische Element mit der geringsten Atommasse und steht im Periodensystem in der 1. Periode und 1. Gruppe auf dem ersten Platz. Es ist das auf der Erde am häufigsten vorkommende Element. Aufgrund seiner Eigenschaften kann Wasserstoff mit anderen

Elementen leicht Verbindungen eingehen, die häufigste Verbindung ist mit Sauerstoff zu Wasser.

Wasserstoff kann z. B. durch die Spaltung von Wasser mittels Elektrolyse oder Dampfreformierung von Erdgas erzeugt werden und wird üblicherweise in Druckbehältern oder Metallhybridspeichern gespeichert. Von allen Brennstoffen hat Wasserstoff mit $33,33 \frac{\text{kWh}}{\text{kg}}$ die höchste massenspezifische Energiedichte; hingegen ist die volumenspezifische Energiedichte bei 20°C und atmosphärischen Druck mit $3 \frac{\text{Wh}}{\text{l}}$ bzw. $0,089 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ sehr gering.

Zur Herstellung von Wasserstoff sind verschiedene Prozesse bekannt. Je nach Herstellungsverfahren unterscheiden sich die Wasserstoffbenennungen. Die Wichtigsten davon sind grauer/blauer, türkiser und grüner Wasserstoff.

2.2.1 Dampfreformierung (grauer/blauer Wasserstoff)

Bei der Dampfreformierung wird aus Kohlenwasserstoffen in zwei Prozessschritten Wasserstoff erzeugt. Als Rohstoffbasis können Erdgas, Biomasse, aber auch langkettige Kohlenwasserstoffe aus Erdöl verwendet werden. Dieser Prozess ist weltweit das am etablierteste kommerzielle Verfahren zur großtechnischen Herstellung von Wasserstoff in der chemischen Industrie und wird in Anlagen mit Kapazitäten von bis zu $100.000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$ umgesetzt. Die Dampfreformation wird großtechnisch bei Temperaturen von 700°C bis 900°C und Drücken von etwa 2 bis 4 MPa durchgeführt. Als Abfallstoffe entstehen CO_2 und CO^- . Der Wasserstoff aus diesem Prozess wird als grauer Wasserstoff bezeichnet, da hierbei ebenso viel CO_2 anfällt wie bei der direkten Verbrennung der Kohlenwasserstoffe. [ZwmcD]

Das Kohlenstoffdioxid kann ggf. mittels Carbon Capture and Storage (CCS) bzw. Carbon Capture and Utilization (CCU) abgeschieden, gespeichert und genutzt werden; der zurückbleibende Wasserstoff wird dann als blauer Wasserstoff bezeichnet. Durch diese nachgeschaltete Speicherung von CO_2 und CO^- lässt sich die Emissionsbilanz deutlich verbessern.

2.2.2 Pyrolyseverfahren (türkiser Wasserstoff)

Es gibt verschiedene thermische Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff.

Im Rahmen der Pyrolyse werden kohlenstoffhaltige Substanzen wie z. B. Erdgas oder Biomasse durch Temperaturen von ca. 1.000°C in Wasserstoff und festen Kohlenstoff gespalten. Bei der Pyrolyse von Biomasse können Vergaser eingesetzt werden, die mittels Wasserdampfs und Sauerstoff aus der Luft ein Gasgemisch produzieren.

Der Vorteil der Pyrolysetechnik ist, dass sie unter Ausschluss von Sauerstoff abläuft. Der dabei entstehende feste Kohlenstoff kann leicht weiterverarbeitet und gespeichert werden. Fester Kohlenstoff findet beispielsweise im Straßenbau und in Autoreifen Verwendung. Bei Nutzung natürlicher Biomasse ist der produzierte Wasserstoff, sogenannter türkiser Wasserstoff, fast klimaneutral. [FfE22]

2.2.3 Wasserelektrolyse (Grüner Wasserstoff)

Bei der Wasserelektrolyse wird Wasser mittels elektrischer Energie in Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten. Bei Verwendung von erneuerbarer Energie kann der Wasserstoff fast klimaneutral hergestellt werden. Die wichtigsten Wasserstoffelektrolyseverfahren sind Alkalische Elektrolyse (AEL), Anionen-Austausch-Membran-Elektrolyse (AEM), Solid-Oxid-Elektrolyse (SOEC) und Proton-Austausch-Membran-Elektrolyse (PEM), man vergleiche hier Kapitel 2.1.2 .

2.3 Thermodynamische Grundlagen der PEM-Elektrolyse

Die für eine Simulation der relevanten elektrochemischen und thermodynamischen Zusammenhänge der Wasserstoffproduktion durch eine PEM-Elektrolyse unter Druck werden im Folgenden hergeleitet und beschrieben. Darüber hinaus werden die Einflussfaktoren auf die Effizienz der PEM-Hochdruckelektrolyse dargestellt. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf der Herleitung der Effizienzverluste bei Veränderung von Druck und Stromdichte.

Beim Elektrolyseprozess entsteht der Wasserstoff an der Kathode und der Sauerstoff an der Anode. Die Teilreaktion für die Anode lautet



entsprechend auf der Kathodenseite



Das gesamte Reaktionsschema der Redoxreaktion der Elektrolyse von Wasser lautet



2.3.1 Thermodynamische Betrachtung der Elektrolyse

Für die thermodynamische Beschreibung der PEM-Elektrolyse ist zunächst der Energieumsatz des Elektrolyseprozesses zur Aufspaltung von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu analysieren.

Die Standardbildungsenthalpie von Wasser bei einem Druck von 1 bar (100 kPa) und einer Temperatur von 25°C beträgt $\Delta H_f^0 = -285,84 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [Hei17, 697ff.]. Die Bildung von Wasser aus H_2 und O_2 ist somit ein exothermer Prozess und kann z. B. in einer Brennstoffzelle genutzt werden, um Energie bereitzustellen. Bei der umgekehrten Reaktion muss dementsprechend Energie hinzugefügt werden, um Wasser in seine Bestandteile zu zerlegen; es handelt sich um eine endotherme Reaktion.

Bei der Analyse des Energieumsatzes sind der 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik zu berücksichtigen. Allgemein gilt, dass die innere Energie in einem abgeschlossenen System konstant ist. Kann das System hingegen Arbeit oder Wärme mit der Umgebung austauschen, so ist die Änderung der inneren Energie dU bei einer beliebigen Zustandsänderung durch die Summe der mit der Umgebung ausgetauschten Arbeit dW und Wärme dQ gegeben (1. Hauptsatz):

$$dU = dQ + dW \quad (2.04)$$

Dies gilt für den Idealfall eines reversiblen Prozesses.

Die innere Energie U selbst ist nicht direkt messbar, sondern nur ihre Veränderung dU .

Bei offenen Systemen mit Materieaustausch über die Systemgrenzen hinweg, wie es bei technischen Prozessen häufig vorkommt, muss zusätzlich noch die Verschiebearbeit der Massenströme über die Systemgrenzen hinweg betrachtet werden.

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass die Entropieänderung dS in einem abgeschlossenen System bei irreversiblen Prozessen immer in die Richtung der größeren Entropie erfolgt:

$$dS > 0 \quad (2.05)$$

Sobald sich ein Gleichgewicht im System eingestellt hat, erfolgt keine weitere Entropieänderung:

$$dS = 0 \quad (2.06)$$

Insgesamt kann daher die Änderung der Entropie dS in einem abgeschlossenen System nur gleichbleiben bzw. zunehmen:

$$dS \geq 0 \quad (2.07)$$

Der Zusammenhang zwischen Enthalpieänderung dH , Entropieänderung dS sowie der Änderung der freien Enthalpie dG (auch Gibbs-Energie) einer chemischen Reaktion unter isobarer Reaktionsführung wird über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung ausgedrückt:

$$dG = dH - TdS \quad (2.08)$$

Die Änderung der freien Enthalpie gibt Auskunft über die Richtung der chemischen Reaktion. Bei $dG = 0$ ist die Reaktion im Gleichgewicht, d.h. die Geschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion ist identisch.

Umformung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung nach dH ergibt:

$$dH = dG + TdS \quad (2.09)$$

Diese besteht bei isothermer Prozessführung aus der Summe der Änderung der freien Enthalpie dG und der ausgetauschten Wärme $dQ = TdS$ [SCF+13, 14921ff.].

Da es sich bei der Wasserelektrolyse um einen endothermen Prozess handelt, muss unter Standardbedingungen die Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta H_r^0 = 285,84 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (2.10)$$

dem System zugeführt werden. Hierbei beträgt der Anteil der freien Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta G_r^0 = 234,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (2.11)$$

2.3.2 Stromquelle für die elektrische Arbeit

Bei der Elektrolyse wird die Änderung der freien Reaktionsenthalpie ΔG durch elektrische Arbeit aufgebracht. Daher benötigt der Elektrolyseprozess zur Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff eine Stromquelle. Die Elektronen des Gleichstroms fließen von der Anode zur Kathode, sodass an der Kathode ein Elektronenüberschuss entsteht. Dieser wird durch die H^+ -Protonen ausgeglichen, die durch die Membran durchdiffundieren.

2.3.3 Zersetzungsspannung

Damit die elektrochemische Elektrolyse stattfinden kann, muss eine Mindestspannung erreicht werden, welche Zersetzungsspannung genannt wird. Legt man an den Elektroden einer Elektrolysezelle eine Spannung an, so beobachtet man unterhalb einer bestimmten Spannung keine Elektrolysereaktion. Hierbei ist die an der Elektrolysezelle verrichtete elektrische Arbeit kleiner als die freie Reaktionsenthalpie. Erst ab einer bestimmten Mindestspannung beginnt die Elektrolysereaktion. Diese Mindestspannung ist also dadurch gekennzeichnet, dass die verrichtete elektrische Arbeit gleich der freien Reaktionsenthalpie ist. Erst nach dem Überschreiten der Zersetzungsspannung setzt die Elektrolysereaktion ein.

Bei der Berechnung der Zersetzungsspannung ist zu unterscheiden, ob die Reaktion unter Standardbedingungen (1 bar, 25°C) abläuft oder nicht. Läuft die Reaktion unter Standardbedingungen ab, dann können die Elektrodenpotenziale aus der elektrochemischen Spannungsreihe verwendet werden. Allerdings ist die Zersetzungsspannung temperatur- und konzentrationsabhängig. Liegen keine Standardbedingungen vor, müssen die elektrischen Potenziale mit Hilfe der Nernst-Gleichung bestimmt werden.

2.3.4 Bestimmung der Zersetzungsspannung unter Standardbedingungen

Die Reaktionsgleichung unter Standardbedingungen bei der Elektrolyse von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff ergibt sich unter Zuweisung der Potenziale aus der elektrochemischen Spannungsreihe zu:



$$\Delta E^0 = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode}) = 0,00 \text{ V} - 1,23 \text{ V} = -1,23 \text{ V} \quad (2.14)$$

Damit ist zur Elektrolyse von Wasser bei 1 bar und 25°C eine Zersetzungsspannung von $-1,23 \text{ V}$ notwendig.

2.3.5 Bestimmung der Zersetzungsspannung unter Nicht-Standardbedingungen

Bei Abweichung von den Standardbedingungen müssen die Potenziale der Elektroden unter den gegebenen Bedingungen (Druck, Temperatur, Konzentration der Elektrolytlösung) mit Hilfe der Nernst-Gleichung bestimmt werden.

Die Nernst-Gleichung lautet unter der Verwendung der Partialdrücke p_{H_2} und p_{O_2} sowie der Löslichkeiten S_{H_2} und S_{O_2}

$$U_N = E_{\text{Rev}} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{p_{\text{H}_2} S_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2} S_{\text{O}_2}}}{c_0^{\frac{3}{2}}}\right). \quad (2.15)$$

Mit der Nernst-Gleichung kann die Spannung U_N ermittelt werden, die für den Beginn der elektrochemischen Reaktion unter Nicht-Standardbedingungen erforderlich ist. Aufgrund der Reaktionsgleichung an der Anode (2.12) und der Kathode (2.13) kann 2H^+ als $(\text{H}^+)^2$ und $(\text{O}_2)^{\frac{1}{2}}$ als $\sqrt{\text{O}_2}$ dargestellt werden. Im Exponenten stehen die stöchiometrischen Koeffizienten, die die Mengenverhältnisse der Reaktanten abbilden, sodass die resultierenden Stoffmengen mittels der Reaktionsgleichung berechnet werden können.

Das Standardpotenzial E_{rev} ist wie folgt definiert:

$$E_{\text{rev}} = \frac{\Delta G^0}{2F} \quad (2.16)$$

Aufgrund des flüssigen Zustands von Wasser bei der Elektrolyse wird mithilfe der sogenannten Aktivität $a_{\text{H}_2\text{O}}$ gerechnet. Die Aktivität gibt die effektive wirksame Konzentration $0 \leq a \leq 1$ im Sinne der thermodynamischen Wirkung an [SCF+13, 14923], wobei a wie folgt definiert ist:

$$a = \frac{c}{c_0} \quad (2.17)$$

Durch die geringe Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser wird die Konzentration c unter Standardbedingungen mit ($c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) abgeschätzt [SCF+13, 14923]:

$$c_0 = 23 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \quad (2.18)$$

Bei verdünnten Gasen ist der Zusammenhang zwischen Konzentration c und Löslichkeit S über die Henry-Gleichung

$$c = p * S \quad (2.19)$$

gegeben, wonach die Konzentration c das Produkt aus dem Partialdruck p von Wasserstoff und dem Löslichkeitskoeffizienten S ist.

Die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser wird bis zu einem Druck von 100 bar als annähernd konstant angenommen. Erst bei Drücken über 100 bar steigt die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser an, was dann entsprechend zu berücksichtigen wäre.

Van 't Hoff konnte zeigen, dass es eine Analogie zwischen dem osmotischen Druck von Lösungen und dem Verhalten von Gasen unter atmosphärischem Druck gibt [van1888, 25ff.]. Diese Analogie wurde von W. Nernst [Ner1889, 20ff.] auf Elektrolyte in galvanischen Zellen übertragen. Unter Berücksichtigung der Gaskonstanten R eines idealen Gases bei konstanter Temperatur gilt für den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen:

$$p * V = n * R * T = \text{const.} \quad (2.20)$$

Die gesamte Volumenänderungsarbeit W_V ergibt sich als Fläche A unterhalb der P - V -Hyperbel und wird berechnet über:

$$W_V = \int_{V_0}^{V_1} p(V) dV \quad (2.21)$$

Umformung der Zustandsgleichung (2.20) nach p und in (2.21) einsetzen ergibt:

$$W_V = nRT * \int_{V_0}^{V_1} \frac{1}{V} dV \quad (2.22)$$

Die Integration liefert

$$W_V = nRT * \ln(V_1 - V_0) = nRT * \ln \frac{V_1}{V_0}. \quad (2.23)$$

Bei chemischen Lösungen wird anstelle der Volumina V_i mit den Konzentrationen c_i gerechnet.

Aus der allgemeinen Beziehung für die Stoffmengenkonzentration

$$c_i = \frac{n}{V_i} \quad (2.24)$$

ergeben sich die Volumina

$$V_0 = \frac{n}{c_0} \quad (2.25)$$

sowie

$$V_1 = \frac{n}{c_1}. \quad (2.26)$$

Wie bereits beschrieben entspricht nach [Ner1889] die elektrische Arbeit

$$W_{el} = \Delta E * F * z * n \quad (2.27)$$

der osmotischen Arbeit, welche sich nur auf einen Stoff bezieht:

$$W_{osm} = R * T * n * \ln \left(\frac{c_1}{c_0} \right) \quad (2.28)$$

Nach Gleichsetzen von (2.27) und (2.28) ergibt sich die Nernst-Gleichung

$$\Delta E = \frac{R*T}{F*z} * \ln \left(\frac{c_1}{c_0} \right). \quad (2.29)$$

Der letzte Teil in der Verallgemeinerung der Nernst-Gleichung, bezogen auf ein Stoffgemisch n_1, \dots, n_k mit den Partialdrücken p_1, \dots, p_k sowie den Aktivitäten v_1, \dots, v_k , ergibt durch Summation über die verschiedenen beteiligten Stoffe:

$$\Delta E = \frac{R*T}{F*z} * \sum_{i=1}^k \ln \left(\left(\frac{p_{bi}}{p_0} \right)^{v_i} \right) \quad (2.30)$$

Dies kann wie folgt umgeformt werden:

$$\Delta E = \frac{R*T}{F*z} * \ln \left(\prod_{i=1}^k \left(\frac{p_{bi}}{p_0} \right)^{v_i} \right). \quad (2.31)$$

Bei Anwendungen der allgemeinen Nernst-Gleichung (2.31) und der Henry-Gleichung (2.19) auf den Wasserelektrolyseprozess ergibt sich

$$\Delta E = \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2} \cdot s_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2} \cdot s_{\text{O}_2}}}{c_0^{\frac{3}{2}}} \right), \quad (2.32)$$

wobei der Wassergehalt der Membran mit Gleichung (2.18) angenommen wird. Dieser Wert wurde durch verschiedene Versuche [Sch16, 14921ff] ermittelt und bestätigt.

Nachdem die einzelnen Elektrodenpotenziale bestimmt sind, können diese Werte in folgende Gleichung eingesetzt werden:

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode}) \quad (2.33)$$

und man erhält die Zersetzungsspannung unter den gegebenen Bedingungen.

2.3.6 Thermoneutrale Zellspannung

In der Elektrochemie ist die thermoneutrale Spannung E_{tZ} der Spannungsabfall an einer elektrochemischen Zelle, der nicht nur ausreicht, um die Zellreaktion anzutreiben, sondern auch die Wärme bereitstellt, die zur Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur erforderlich ist.

Die thermoneutrale Zellspannung wird mithilfe der Enthalpie-Änderung dH berechnet. Es gilt:

$$E_{tZ} = \frac{\Delta H}{2 F} \quad (2.34)$$

und für die Faraday-Konstante

$$F = 96485,33 \frac{\text{C}}{\text{mol}}. \quad (2.35)$$

Unter Standardbedingungen von 25°C und 1 bar absorbiert die elektrolytische Reaktion zur Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff Wärme, um die Standardreaktionsenthalpie aufzubringen. Dann beträgt die thermoneutrale Spannung unter Verwendung von

$$dH_{\text{H}_2\text{O}} = -285,83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (2.36)$$

$$E_{tZ} = 1,48 \text{ V}. \quad (2.37)$$

Unter Standardbedingungen liegt die Zersetzungsspannung (E_Z) bei 1,23 V und die thermoneutrale Spannung (E_{tZ}) bei 1,48 V. Die Zersetzungsspannung ist also erwartungsgemäß niedriger als die thermoneutrale Spannung.

2.3.7 Überspannung

Wie im letzten Absatz erwähnt, tritt die Elektrolysereaktion nicht bereits bei der Zersetzungsspannung ein, sodass eine höhere Spannung notwendig ist. Diese Spannung wird als Überspannung bezeichnet. Die Überspannung ($E_{ÜV}$) ist größer als die thermoneutrale Spannung.

$$E_Z < E_{tZ} < E_{ÜV} \quad (2.38)$$

Hierfür gibt es vielfältige Ursachen. Eine ist der Ohm'sche Widerstand der Lösung (wie jeder elektrische Leiter hat auch die Elektrolytlösung einen Widerstand, der überwunden werden muss). Zum anderen kommt es bei einer Elektrolysereaktion zu einer Polarisierung (Aufladung) der Elektroden(-Oberflächen), was zu einer gewissen Hemmung der Reaktion führt. Weitere Verluste sind bei der Aktivierung der PEM-Elektrolyse durch eine reduzierte kinetische Reaktion an den Elektroden zu erklären. [SCF+13, 14922]

Die Überspannung lässt sich nur experimentell bestimmen und entspricht der theoretisch berechneten Zersetzungsspannung zuzüglich der Differenz zwischen gemessener und berechneter Zersetzungsspannung. Für die meisten Elektrodenmaterialien sind Überspannungen bekannt.

Wenn eine höhere Spannung an den Elektroden anliegt, als für den Prozess benötigt wird, findet eine Umwandlung der überschüssigen elektrischen Energie in Wärme statt. Um die Folgen der weiter ansteigenden Temperatur und einer zu starken Erhitzung zu vermeiden, wird ggf. Wärme aus dem System durch Kühlung abgeführt. Durch den Bedarf an Energie für die Kühlung wird die Effizienz der PEM-Elektrolyse reduziert.

Eine höhere Temperatur beschleunigt die Reaktion an den Katalysatoren und reduziert die erforderlichen Überspannungen aufgrund niedrigerer Aktivierungsverluste. Höhere Temperaturen erhöhen jedoch die Zersetzungsprobleme an den jeweiligen Komponenten, sodass mit einer Betriebstemperatur von 80°C ein Kompromiss zwischen beschleunigter Reaktion und Materialhaltbarkeit gefunden wurde. [SCF+13, 14922]

2.4 Grundvoraussetzungen für die Simulation

Die für die Spaltung von H_2O erforderliche Spannung wird mit der Nernst-Gleichung (2.15) beschrieben, wobei das Elektronenpotenzial mit den chemischen Konzentrationsgrößen der beteiligten Moleküle verknüpft wird. Unterschiedliche Formeln und Konstanten werden für die Simulation zur Berechnung des Energiebedarfs der Produktion und Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff, unter Berücksichtigung des steigenden absoluten Drucks, benötigt. Diese wurden in situ innerhalb der Membran an Versuchsanlagen gemessen. Zusätzlich werden die Faraday-Konstante (2.35) sowie die Gaskonstante für die ideale Gasgleichung (2.39, 2.40) benötigt. Die Temperatur wird in Kelvin angegeben (2.41) und der elektrische Widerstand als Verhältnis von Dicke d und Leitfähigkeit σ der Membran (2.43) definiert.

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (2.39)$$

$$R = \frac{pV}{nT} \quad (2.40)$$

$$T = 273.15 + ^\circ\text{C} \quad (2.41)$$

$$R_{\text{area}} = \frac{d}{\sigma} \quad (2.42)$$

Sind diese Größen bekannt, kann die erforderliche Spannung mit der Nernst-Gleichung berechnet werden (2.15).

Zudem ist der Elektrolyseprozesses in einen reversiblen Prozess und einen irreversiblen Prozess zu unterteilen. Der reversible Prozess kann zu jeder Zeit ohne Veränderungen an Umgebung oder Körper umgekehrt werden, da keine Entropie erzeugt wird und demnach $\Delta S = 0$ gilt. Im Unterschied dazu findet beim irreversiblen Prozess eine Energiedissipation statt, weshalb die Entropie stets zunimmt. Demnach gilt $\Delta S > 0$ [Sta20, 233ff.]. Im folgenden sind die Potentiale, Enthalpie Änderungen und Wirkungsgrade angegeben.

$$E_{\text{rev}} = \frac{1}{2F} (dH) \quad (2.43)$$

$$E_0 = \frac{dG}{2F} \quad (2.44)$$

$$\eta_{\text{Urev}} = \frac{E_{\text{rev}}}{UN} \quad (2.45)$$

$$dH_{\text{rev}} = \frac{dH_1[t]}{\eta_{\text{Urev}}[t,j,d,p\text{H}_2,p\text{O}_2]} \quad (2.46)$$

$$U_{\Omega} = jR_{\text{area}} \quad (2.47)$$

$$\eta_U = \frac{E_{\text{rev}}}{UN + U_{\Omega}} \quad (2.48)$$

$$dH_{\text{kin}} = \frac{dH_1[t]}{\eta_U[t,j,d,\text{pH}_2,\text{pO}_2]} \quad (2.49)$$

Als weitere Parameter für die Simulation werden die Wasserstoffproduktionsrate, die Membraneigenschaften, die Sauerstoffproduktionsrate und die Flussdichte von Sauerstoff und Wasserstoff angegeben.

Die Produktionsrate von Wasserstoff wird in der Literatur mit

$$\Gamma_{H_2} = \frac{j}{2F} \quad (2.50)$$

für eine Nafion[®] 117 Membran angegeben [SCF+13, 14924ff.]. Die Stromdichte wird mit j dargestellt. Die Produktion von Sauerstoffmolekülen benötigt zwei Elektronen mehr als Wasserstoff, sodass die Produktionsrate von Sauerstoff mit

$$\Gamma_{O_2} = \frac{\Gamma_{H_2}}{2} \quad (2.51)$$

angegeben werden kann.

Die allgemeine Flussdichte von Wasserstoff und Sauerstoff wird mit

$$\Phi^{dif} = D \frac{\Delta c}{d} = \varepsilon^{dif} \frac{\Delta p}{d} \quad (2.52)$$

beschrieben. Δc bildet den Konzentrationsunterschied und Δp die Differenz des Partialdrucks von Wasserstoff und Sauerstoff ab. Der Diffusionskoeffizient D und der Permeabilitätskoeffizient ε^{dif} hängen nach dem Henry-Gesetz vom Partialdruck p und der Konzentration c ab. [SCF+13, 14924]

Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Übersicht über die Entwicklung und der aktuelle Stand der PEM-Elektrolyse gegeben. Zusätzlich wurde eine Unterscheidung anhand von Merkmalen der verschiedenen Herstellungsverfahren getroffen.

Die thermodynamische Betrachtung der PEM-Elektrolyse bildet die Grundlage für die Simulation des Elektrolyseprozesses. Dabei wurden insbesondere die physikalischen Grenzen der Wasserelektrolyse betrachtet, wie beispielsweise die Zersetzungsspannung, die mindestens

gegeben sein muss, damit der Spaltungsprozess des Reinstwassers durchgeführt werden kann. Auf Grundlage der definierten Grenzen der Elektrolyse und des optimalen Energiebedarfs zur Herstellung von Wasserstoff wird in den folgenden Kapiteln eine Simulation des PEM-Elektrolyseprozesses durchgeführt. Die auftretenden Verluste werden auf diesen thermodynamischen Grundlagen simuliert. Die nötigen Bedingungen für eine PEM-Elektrolyse ergeben sich aufgrund der genannten physikalischen Eigenschaften und werden in die Simulation eingebunden. Aus den thermodynamischen Eigenschaften ergeben sich die inneren und äußeren Einflüsse auf die PEM-Elektrolyse. Diese Einflüsse, wie die Verwendung von unterschiedlichen Materialien, Membranen und äußeren Bedingungen werden in diesem Kapitel aufgeführt, entsprechend definiert und in der Simulation berücksichtigt.

3 Konstruktiver Aufbau einer PEM-Elektrolyseanlage

Im Folgenden werden die wichtigsten Komponenten einer PEM-Elektrolyseanlage erläutert, die zur Produktion, Verdichtung und Speicherung von Wasserstoff benötigt werden, wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Dabei werden insbesondere die unterschiedlichen drucklosen und druckbehafteten Speichermöglichkeiten, die Anforderungen an die Leistungselektronik und die Funktionsweise der Wasserstofftrocknung beschrieben, um einen umfassenden Überblick und ein Verständnis für das Zusammenspiel der wichtigsten Komponenten bei einer PEM-Elektrolyse zu erlangen. Auf eine vertiefte Betrachtung der Wasseraufbereitung wurde verzichtet, da eine ausreichende Quantität und Qualität $\sigma < 0,1 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$ des Prozesswassers vorausgesetzt wird. Eine Betrachtung der Peripherie mit den zur PEM-Elektrolyse zugehörigen Komponenten verdeutlicht die Komplexität der gesamten PEM-Elektrolyseanlage und unterstreicht die Wichtigkeit einer gesamtheitlichen Betrachtung der Wasserstoffproduktion der Verdichtung.

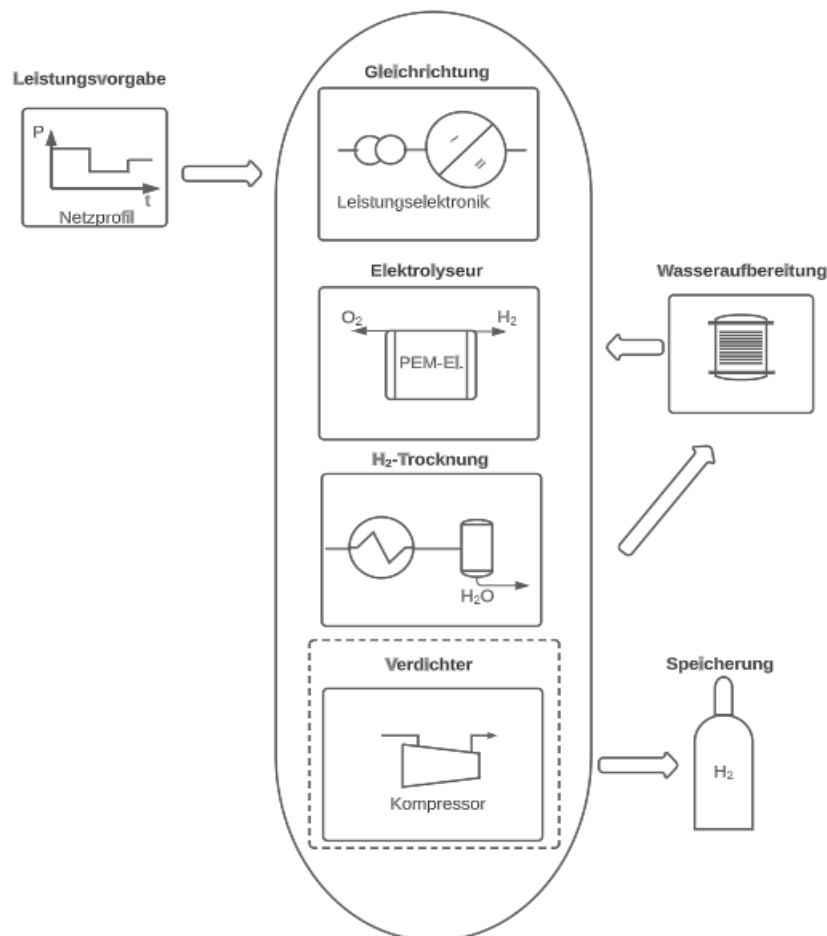


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer PEM-Elektrolyseanlage [Tja17, 16ff.].

3.1 Leistungselektronik

Für die Elektrolyse ist Gleichstrom mit geringer Spannung erforderlich. Dieser muss mithilfe von Transformatoren und Gleichrichtern oder Schaltnetzteilen erzeugt werden (s. Abbildung 3). Aus den PEM-Elektrolyseurparametern, wie der Stackspannung U_E und dem Stackstrom I_E sowie der Fähigkeit, diese anzupassen, ergeben sich die Anforderungen an die Leistungselektronik. Der Transformator wandelt die Eingangsspannung in die gewünschte Ausgangsspannung um. Der Gleichrichter wandelt diesen Wechselstrom in Gleichstrom für den PEM-Elektrolyseprozess um. Wird für diese Aufgabe ein Schaltnetzteil als Stromrichter verwendet, so werden Wirkungsgrade $> 95\%$ erreicht, wobei die Qualität der Spannung im Wesentlichen durch ihre Restwelligkeit bestimmt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird von einer vernachlässigbar kleinen Restwelligkeit ausgegangen. Aktuell fehlen Forschungsarbeiten zum Einfluss der Qualität der Gleichspannung auf den PEM-Elektrolyseprozess.

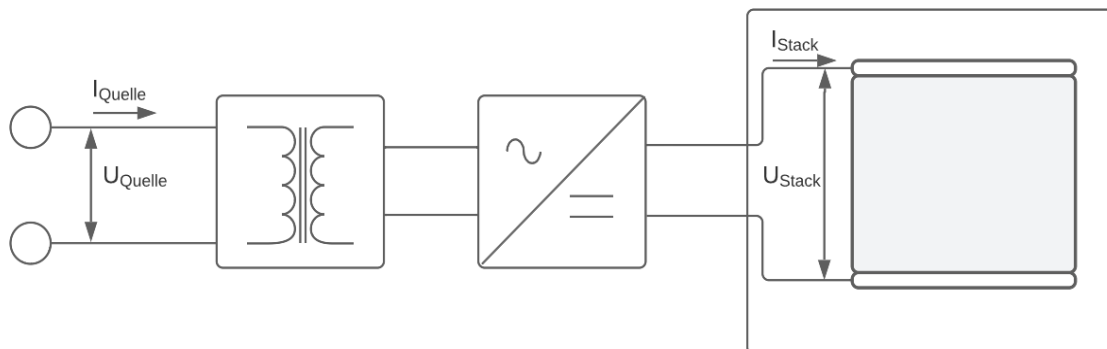


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Leistungselektronik in topologischer Reihenfolge [Tja17, 19ff.].

3.2 Wasserstofftrocknung

Die erforderliche Qualität und Reinheit des Wasserstoffs in Bezug auf seine Eignung zur Speicherung bzw. zur Weiterverwendung hängt von der jeweiligen Anwendung ab. Die ISO-Norm 14687-2 definiert die minimalen Anforderungen an Wasserstoff zur Nutzung in mobilen und stationären Anwendungen. Eine Reinheit des Wasserstoffs von 99,97 % bei einem Wassergehalt von $< 5 \frac{\mu\text{mol}}{\text{mol}}$ bedeutet u. a., dass die Reduzierung des Wasserdampfgehaltes durch Gastrocknung erfolgen kann. [Tja17, 21ff.]

Beim PEM-Elektrolyseprozesses ist die Membran vollständig von Wasser umgeben. Somit entstehen die Gase Wasserstoff und Sauerstoff stets zusammen mit einer gewissen Menge an Wasserdampf. Diese ergibt sich aus dem Sättigungsdampfdruck von Wasser in Sauerstoff bzw. Wasserstoff. Der Sättigungsdampfdruck ist abhängig von den Zustandsgrößen Druck und Temperatur der Gase [Tja17, 20ff.]. Aus den in [Hua08, 479ff.] angegebenen Daten ergibt sich, dass eine starke Temperatur- und Druckabhängigkeit in Bezug für den Sättigungsdampfdruck von Wasser in Wasserstoff vorliegt. Bei Temperaturen von 80°C und einem Druck von 1 bar beträgt der Wasserdampfanteil $0,9 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_{\text{H}_2}}$ und ist im Vergleich zu einer Temperatur von 20°C bei gleichem Druck (Wasserdampfanteil $0,024 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_{\text{H}_2}}$) 37,5-mal höher. Einen ähnlich großen Einfluss auf den Wasserdampfanteil hat das Druckniveau. Bei einer gleichbleibenden Temperatur von 80°C und einem Druck von 5 bar sinkt der Wasserdampfanteil von $0,9 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_{\text{H}_2}}$ auf $0,1 \frac{\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol}_{\text{H}_2}}$. Ein höherer Druck reduziert somit den Wasserdampfgehalt. Temperatur und Druck wirken also in entgegengesetzte Richtung [Hua08, 479ff.; Tja17, 21ff.].

Die Wasserstofftrocknung erfolgt gewöhnlich in zwei Stufen.

In der ersten Trocknungsstufe wird das Gas gekühlt. Dabei wird der Taupunkt unterschritten und der enthaltene Wasserdampf kondensiert. Aus energetischer Sicht ist dieser Teil der Trocknung nur mit geringem Energieaufwand verbunden. [Tja17, 22ff.]

In der zweiten Trocknungsstufe wird der Wasseranteil weiter durch Absorptionstrocknung reduziert. Hierbei wird das Wasser durch Molekularsiebe oder Kieselkugeln absorbiert [Kas88, 93ff.], während der mit Wasser teilgesättigte Wasserstoff diese durchströmt. Die als Trockenmittel dienenden Stoffe können dabei nur eine begrenzte Menge an Wasser aufnehmen. Sind diese vollständig beladen, so erfolgt die Desorption durch eine Temperaturerhöhung oder ggf. durch eine Druckreduzierung. Zur Desorption wird dabei Wasserstoff genutzt, sodass die

Reinheit des zu trocknenden Wasserstoffs erhalten bleibt. Da die Absorption und Desorption zyklisch nacheinander erfolgen, werden die Trocknungsanlagen zumeist mit mehreren Trocknungsmodulen ausgeführt, um einen quasistationären Prozess zu ermöglichen. [Tja17, 22ff.]

3.3 Wasserstoffverdichter

Der getrocknete Wasserstoff wird in unterschiedlicher Form gespeichert. Um den Wasserstoff auf einem höheren Druckniveau zu speichern, kommen nach der Wasserstoffproduktion und -trocknung in den konventionellen Anlagen mechanische Verdichter zum Einsatz.

Je nach Art der Wasserstoffverdichter können die Funktionsweisen stark variieren. Zu den verbreiteten Arten zählen membranbasierte, kolbenbasierte und Schraubenverdichter. Membranbasierte Verdichter verwenden eine flexible Membran, die sich unter Druck ausdehnt und das Gas komprimiert. Kolbenverdichter nutzen Kolben, die sich in einem Zylinder bewegen, um das Gas zu verdichten. In Schraubenverdichtern kommen sich drehende Schrauben zum Einsatz, die das Gas komprimieren. Bei einem elektrochemischen Verdichter gelangen die H^+ -Ionen durch Hinzufügen von elektrischer Energie über eine Membran auf ein höheres Druckniveau. [BW09, 615ff.]

Wasserstoffverdichter finden in verschiedenen Bereichen Anwendung, darunter in der Wasserstoffinfrastruktur für Fahrzeuge, der industriellen Nutzung von Wasserstoff für Produktions- oder Verbrennungsprozesse und der längerfristigen Energiespeicherung. Verdichter werden nach der Wasserstoffproduktion eingesetzt, um den erzeugten Wasserstoff auf ein Druckniveau zu bringen, das beispielsweise für den Transport erforderlich ist. In der Fahrzeuginfrastruktur werden sie in Wasserstofftankstellen verwendet, um Wasserstoff für den Betrieb von Brennstoffzellenfahrzeugen bereitzustellen. In industriellen Anwendungen werden Wasserstoffverdichter für chemische Prozesse benötigt, die Wasserstoff als Ausgangsmaterial verwenden. Darüber hinaus spielen sie eine wichtige Rolle bei der Speicherung von Wasserstoff in Druckbehältern. [YM19, 2220ff.]

Aktuell sind Wasserstoffverdichter eine Schlüsselkomponente der Wasserstoffwirtschaft und stehen somit vor Herausforderungen bezüglich Effizienz, Zuverlässigkeit und Wirtschaftlichkeit. Veränderte Materialanforderungen, um eine Kompatibilität mit Wasserstoff zu gewährleisten, eine Steigerung der Energieeffizienz, um den Energieverbrauch während des

Verdichtungsprozesses zu minimieren und entsprechend Kosten zu reduzieren, gehören zu den wichtigsten Anforderungen an zukünftige Wasserstoffverdichter. [ZwmcD, 312ff.]

3.4 Wasserstoffspeicherung

Die Speicherung von Wasserstoff kann im gasförmigen oder im flüssigen Zustand erfolgen. Zur Nutzung des Wasserstoffs, vor allem vor dem Hintergrund, fossile Energieträger zu ersetzen, ist eine zuverlässige und kostengünstige Speicherung von Wasserstoff unbedingt erforderlich. Aufgrund der geringen volumetrischen Energiedichte von Wasserstoff stellt die Speicherung von Wasserstoff derzeit eine der herausforderndsten Aufgaben dar. [ZwmcD, 521ff.]

3.4.1 Niederdruckspeicher

Aktuell erfolgt die Speicherung von Wasserstoff für stationäre Anwendungen in Niederdruckbehältern, die Drücke bis ca. 200 bar erreichen. In der Regel ist bei stationären Anwendungen der Platzbedarf ein weniger wichtiges Kriterium. Die Niederdruckspeicher werden aus Stahl gefertigt und die Form aller serienmäßigen Wasserstoffdruckbehälter ist zylindrisch. Diese Behälter sind in der Gasindustrie weit verbreitet. Durch den einfachen Aufbau und etablierte Technik des Behälters für Drücke < 200 bar sind diese zu geringeren Kosten verfügbar.

3.4.2 Hochdruckspeicher

Der hoch verdichtete Wasserstoff kann bis weit über 700 bar in Behältern gespeichert werden, die einen Metallkern (meistens Aluminium), Liner genannt, besitzen und typischerweise eine Ummantelung aus Kohlefaser um den gesamten Behälter herum aufweisen. Dabei trägt die Kohlefaserummantelung den wesentlichen Anteil der Belastung. Dieser Typ zeichnet sich durch seine besonders hohe gravimetrische Energiedichte aus, sodass er heute vor allem für mobile Anwendungen, beispielsweise in Brennstoffzellen-Fahrzeugen, eingesetzt wird. Der typische Druck liegt in der mobilen Anwendung bei 350 bar oder 700 bar. Er eignet sich selbstverständlich auch für stationäre Anwendungen, allerdings sind die höheren Materialkosten im Vergleich zu den Niederdruckspeichern zu berücksichtigen. [TÜV22]

3.4.3 Speicherung von flüssigem Wasserstoff (LH₂)

Eine Alternative stellt die Verflüssigung von Wasserstoff dar. In diesem Zustand besitzt LH₂ zwar eine wesentlich höhere Dichte mit $71 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, allerdings muss flüssiger Wasserstoff bei

–253°C gespeichert werden. Solche Speicher sind vorteilhaft für größere Speichermengen und werden daher häufig beim Transport von Wasserstoff über weite Strecken eingesetzt. Die hierzu verwendeten Kryotanks zeichnen sich durch sehr gute Isolationseigenschaften aus. Dennoch verdampft immer ein Teil des Wasserstoffs durch Erwärmung, was zu Verlusten führt.

3.4.4 Metallhydridspeicher

Eine andere Möglichkeit zur Speicherung von Wasserstoff ist der Metallhydrid-Speicher, in dem Wasserstoffatome vom Metall des Speichers absorbiert werden und dabei Wärme emittieren. Zur Abgabe des Wasserstoffs muss wieder Wärme zugeführt werden.

Der Vorteil des Metallhydridspeichers im Vergleich zu anderen Speichertechnologien ist ein überzeugendes Verhältnis von Speicherkapazität zu Volumen. Außerdem bietet der Speicher Vorzüge in der Handhabung, da ausschließlich Wasserstoffatome gespeichert werden und es keine Verunreinigungen des Wasserstoffs durch andere Begleitstoffe gibt. Der Wasserstoff wird auf einem Druckniveau von 30 bar bis 60 bar gespeichert und bei Beschädigungen des Speichers bleibt der Wasserstoff gebunden. Neben den hohen Materialkosten ist auch das Gewicht des Speichers ein signifikanter Nachteil, weshalb der Speicher zurzeit nicht in mobilen Anwendungen eingesetzt wird [TÜV22]. Ausnahme ist die Anwendung dieser Speicher in U-Booten des Militärs.

3.4.5 Adsorptionsspeicher

Wasserstoff läßt sich in Materialien speichern, die große innere Oberflächen aufweisen und geeignete Poren besitzen, um Wasserstoff aufzunehmen. Sogenannte Koordinationspolymere bestehen aus organischen und anorganischen Bausteinen, die eine reversible Wasserstoffspeicherung ermöglichen. Diese Technik befindet sich noch im Forschungsstadium und erfordert aufgrund der weiten Druck- und Temperaturbereiche ein komplexes Speichermanagement. Perspektivisch bietet diese Art der Speicherung ein hohes Potenzial, um kostengünstig große Mengen Wasserstoff zu speichern. [TÜV22]

3.5 Elektrolysezelle

Das Kernelement der Elektrolysezelle ist die Zellmembran. Bei einer Variante ist die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) zwischen zwei Elektroden eingebettet, den sogenannten Katalyseschichten (catalyst coated membrane, CCM). Auf der Kathodenseite befindet sich Platin auf

Kohlenstoff (Pt/C) und auf der Anodenseite Iridiumoxid. Die Polymermembran ist protonendurchlässig und muss von ultrareinem Wasser (H_2O) umgeben sein. An den beiden Elektroden wird eine Spannung angelegt. Die katalytische Wirkung der Edelmetallelektroden unterstützt die Spaltung in Wasserstoff und Sauerstoff. An der Anodenseite entstehen H^+ -Ionen, die durch einen gezielten Transportmechanismus, der in die protonenleitende Membran eingebaut ist, durch diese hindurch diffundieren. Auf der Kathodenseite werden die Ionen mit dem zugeführten Elektron zu Wasserstoff kombiniert.

Zusammenfassung

Für eine Gesamtbetrachtung zur Herstellung von hochverdichtetem Wasserstoff sind neben dem eigentlichen Prozess der PEM-Elektrolyse weitere Komponenten zu berücksichtigen. Die PEM-Elektrolyseanlage mit allen peripheren Komponenten wurde dargestellt, sodass verschiedene Möglichkeiten zur Verbesserung der Produktion von hochverdichtetem Wasserstoff ersichtlich werden. Insbesondere ist für die effiziente Nutzung des hergestellten Wasserstoffs das Verhältnis von Volumen und Energiedichte in den Blick zu nehmen, weshalb in Abschnitt 3.4. unterschiedliche Möglichkeiten zur Speicherung von Wasserstoff aufgezeigt wurden. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Produktion von hochverdichtetem Wasserstoff und folglich auch auf den Wasserstoffverdichtern. Eine Definition und Unterscheidung der verschiedenen Produktions- und Verdichtungsketten werden in dieser Arbeit vorgenommen. Zusätzlich wird die Notwendigkeit einer Simulation zur Wasserstoffproduktion und -verdichtung sowie eine energetische Bilanzierung dieser unterschiedlichen Wege aufgrund der Vielzahl der in diesem Kapitel vorgestellten Möglichkeiten ersichtlich.

4 PEM-Hochdruckelektrolyse

In Kapitel 4 werden die unterschiedlichen PEM-Hochdruckelektrolyseverfahren mit ihren jeweiligen Merkmalen dargestellt. Dabei liegt der Fokus auf dem innovativen Konzept der PEM-Hochdruckelektrolyse mit hydraulischer Verdichtung. Der Aufbau sowie die wesentlichen Komponenten werden exemplarisch anhand einer ersten Pilotanlage aufgezeigt.

Die Produktion und Verdichtung von Wasserstoff kann über unterschiedliche Konzepte und Reihenfolge erfolgen. In der Literatur und in der aktuellen praktischen Anwendung werden demnach drei unterschiedliche Konzepte diskutiert. [BHPS13, 574ff.]

Zum einen wird die atmosphärische PEM-Elektrolyse für die Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff verwendet, bei der im Anschluss der Wasserstoff mittels eines Verdichters auf das gewünschte Druckniveau komprimiert wird. In den meisten Anwendungsfällen wird zusätzlich zwischen dem PEM-Elektrolyseur und der Verdichtereinheit ein Zwischenspeicher eingebaut, sodass eine kontinuierliche Verdichtung stattfinden kann. [SCF+13, 14930ff.]

Ein zweites Konzept zur Produktion und Verdichtung von Wasserstoff ist die PEM-Hochdruckelektrolyse, welche durch eine mechanische Verpressung des Stacks den Wasserstoff auf dem gewünschte Druckniveau produziert. Hierbei wird ausschließlich die Wasserstoffausgangsseite mit dem Druckniveau beaufschlagt. Eine Druckdifferenz zwischen der Zellausgangsseite für den Wasserstoff und Sauerstoff innerhalb der Elektrolysezelle wird durch die Membran gehalten. Diese PEM-Hochdruckelektrolyseure sind am weitesten verbreitet und werden bereits in Serie gebaut und vertrieben. [Pin24, 4ff.]

Bei dem an der Westfälischen Hochschule in Gelsenkirchen umgesetzten PEM-Hochdruckelektrolyseverfahren finden Produktion und Verdichtung von Sauerstoff und Wasserstoff unmittelbar gleichzeitig statt, sodass die nachgelagerte Verdichtung und der dafür erforderliche Verdichter entfallen. Es handelt sich um ein Forschungsprojekt, welches noch nicht als Gesamtanlage kommerziell vertrieben wurde. [WRJ+20, 3ff.]

4.1 Unterscheidung einer PEM-Elektrolyse zu einer PEM-Hochdruckelektrolyse

Die PEM-Hochdruckelektrolyse basiert auf dem Prinzip der PEM-Elektrolyse. Durch die Erhöhung des Drucks bei der Hochdruckelektrolyse durch eine mechanische oder hydraulische Verdichtung entsteht der Effekt, dass die erforderliche elektrische Spannung an der Zelle

verringert wird. Dies ist unter anderem auf die steigende Aktivität und Wechselwirkung der Elektronenoberfläche zurückzuführen. Jedoch ist zu beachten, dass der Gesamtdruck die Summe aus den Partialdrücken ist und bei der Betrachtung der Nernst-Gleichung ist zu erkennen, dass bei steigenden Partialdrücken auch die innere Energie ΔU ansteigt.

Ein weiterer Unterschied zur PEM-Elektrolyse liegt in den spezifischen Anforderungen an das System. Bei der PEM-Hochdruckelektrolyse müssen die Materialien und Komponenten des Elektrolysesystems dem erhöhten Druck standhalten können, um die Dichtigkeit des System garantieren zu können. Dies erfordert spezielle Membranen, Dichtungen und andere Komponenten, die für den Betrieb unter hohem Druck geeignet sind. Die Hochdruckelektrolyse erfordert zudem eine sorgfältige Steuerung der Druck- und Temperaturbedingungen, um eine optimale Leistung und die Sicherheit des Systems zu gewährleisten. Diese Anforderungen an das Material wirken sich auf die Investitionskosten und auf den Energiebedarf der Gesamtanlage aus.

Der Vorteil der Hochdruckelektrolyse ist die Produktion von Wasserstoff, der ohne weitere Verdichtungsmaßnahmen direkt in Druckbehältern gespeichert werden kann. Eine weitere Verdichtung kann somit häufig ganz entfallen oder ist zumindest energetisch weniger aufwendig.

4.2 PEM-Hochdruck-Elektrolyseanlage mit hydraulischer Verdichtung

4.2.1 Hydraulische Verdichtung

Bei hydraulisch verdichteten Hochdruckelektrolyseuren werden die in einem geschlossenen, druckfesten Behälter befindlichen Stacks durch eine Flüssigkeit unter Druck gesetzt. Der Druck verteilt sich innerhalb eines geschlossenen Systems gleichmäßig auf alle Flächen, die dem hydraulischen Medium ausgesetzt sind. In Abbildung 4 ist ein einzelliger und in Abbildung 5 ein mehrzelliger PEM-Elektrolyse-Stack dargestellt. Jeder Stack bzw. jede Einzelzelle besteht im Kern aus dünnen porösen Titan-Lagen (PCD) mit netzartiger Struktur, zwischen denen sich das Membranelektrodensystem (CCM) befindet. Die Titan-Strukturen sind in einen Kunststoffrahmen mit integrierter korrosionsgeschützter Kupferpolplatte eingesetzt. Neben dem Schutz der Membran vor Beschädigungen besteht die Funktion der Titan-Strukturen darin, elektrische Energie an die Membran zu leiten, die Wasserzufuhr und den Gasabtransport zu gewähren sowie die Membran zu fixieren. Auf diese Weise verbessert die Verwendung der Titan-Netze die Haltbarkeit und Stabilität der Membran, sodass ein gleichmäßiger Gasstrom innerhalb der Zelle gewährleistet wird.

Die Kupferpolplatte ist mit einer leitenden Korrosionsschutzschicht versehen. Das Kunststoffmaterial des Rahmens ist elektrisch isolierend und gegen alle Prozessmedien beständig. Die aufeinanderliegenden Komponenten werden durch die beiden Teile des Kunststoffrahmens zu einem einzelligen Modul fixiert. Das unter Druck stehende hydraulische Verpressmedium verteilt sich gleichmäßig um die gesamte Zelle und in den jeweiligen Zwischenräumen. Dadurch werden die PEM-Elektrolyseur-Zellkomponenten homogen miteinander verpresst. Durch einen gleichmäßigen Kontaktwiderstand wird eine homogene Verteilung der Stromdichte in den aktiven Bereichen erzielt. Die Stromweiterleitung von einer Zelle zur nächsten Zelle wird durch Kontaktfedern gewährleistet, die aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 5 nicht dargestellt wurden.

Aufgrund des hohen Systemdrucks kann der Elektrolyseur die Gase Wasserstoff und Sauerstoff auf hohem Druckniveau produzieren. Der Systemdruck ist der vorherrschende Druck innerhalb des Druckbehälters der PEM-Hochdruckelektrolyseanlage, in welchem der Elektrolysestack eingebaut ist und betrieben wird. Der dem System aufgeprägte hydraulische Verpressdruck ist stets um 10 bar größer als der Druck, mit dem Wasserstoff und Sauerstoff bei der Hochdruckelektrolyse entstehen, sodass die Zellstack miteinander verpresst wird. Bei einer

Veränderung des äußeren Systemdrucks bleibt der Differenzdruck zwischen äußeren Systemdruck und dem Druck der beiden Gase Wasserstoff bzw. Sauerstoff gleich. Auf diese Weise bleiben die relativen Druckverhältnisse innerhalb des Stacks unabhängig vom Systemdruck erhalten. Die Zelle bleibt durch den äußeren Systemdruck und die relativen Druckverhältnisse homogen verpresst, sodass alle Zellschichten gleichmäßig miteinander verbunden sind. Die Druckdifferenz zwischen dem Inneren und Äußeren der Zelle bleiben an jeder Stelle der Zelle gleich. Mit diesem Aufbau der Elektrolysestacks sind Ausgangsdrücke bis zu > 700 bar erreichbar.

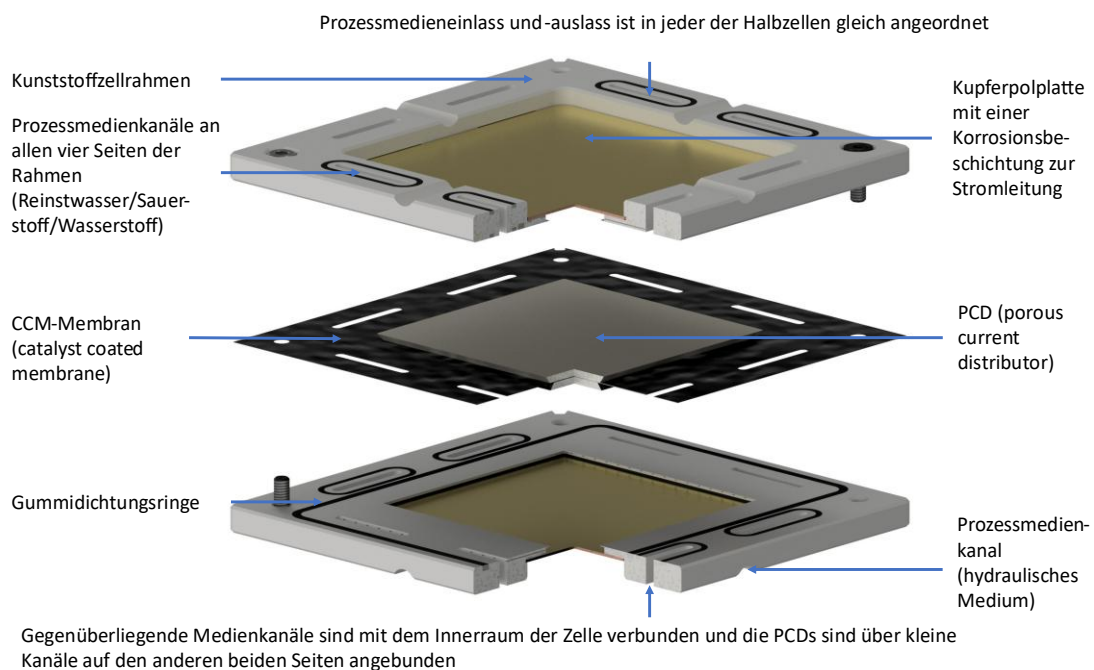


Abbildung 4: Zwei Halbzellen, bestehend aus Kunststoffzellrahmen mit integrierten Medienkanälen, je einer Polplatte und PCD. Zwischen den beiden Halbzellen ist eine katalysatorbeschichtete CCM integriert. (Quelle: Westfälisches Energieinstitut Gelsenkirchen)

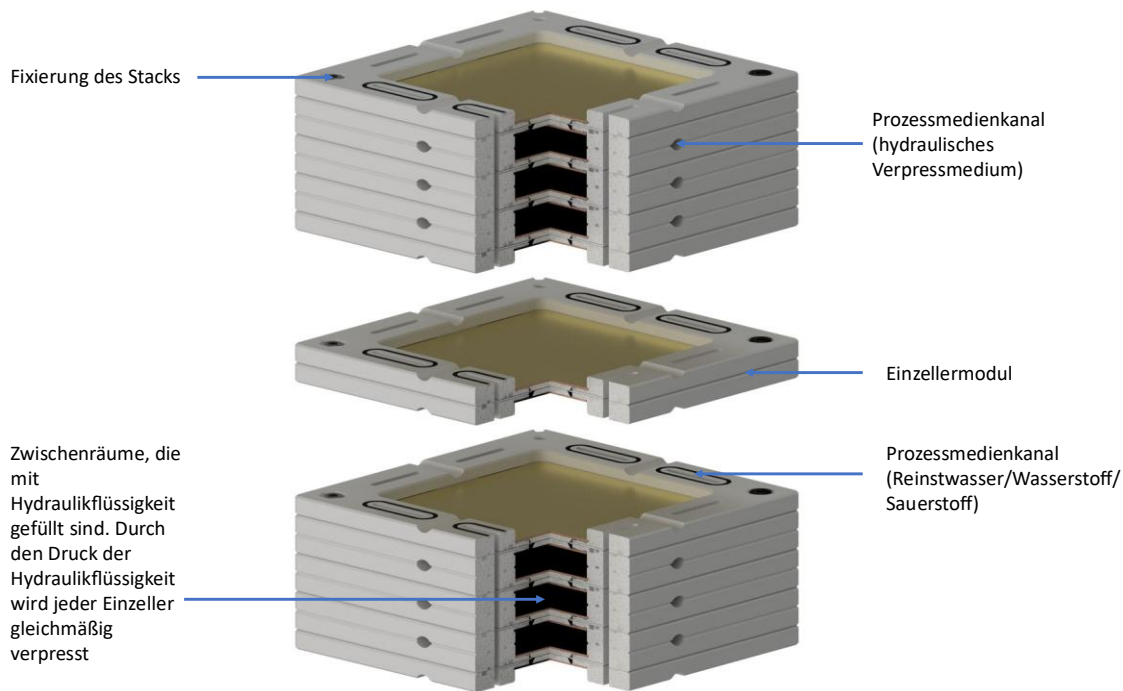


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines modularen PEM-Elektrolyse-Stacks. Die Anzahl der Zellen pro Stapel kann variiert werden. (Quelle: Westfälisches Energieinstitut)

In den Abbildung 4, Abbildung 5 ist zu erkennen, dass die orthogonal zueinander angeordneten Medienkanäle einer zusammengesetzten Zelle den Transport der Prozessmedien zur Anoden- bzw. Kathodenseite unabhängig voneinander gewährleisten. Mit dieser Zellkonstruktion können bei ausreichendem Querschnitt der Medienkanäle viele Einzelzellen zu einem Stack zusammengeführt werden. Dabei sind die Medienkanäle und die Stromführung der Zellmodule mit den jeweiligen benachbarten Zellmodulen verbunden.

Um die einzelnen Zellen unter Druck setzen zu können, wird der gesamte Zellenstack, wie in Abbildung 5 abgebildet, in ein Druckgehäuse eingebracht. Die vier Anschlüsse an der Vorderseite sind jeweils Ein- und Auslass für die Anode und die Kathode. Das hydraulische Verpressmedium wird gemäß Abbildung 6 an der zum Ein- und Auslass der Prozessmedien gegenüberliegenden Flanschseite zu- bzw. abgeführt. Das hydraulische Verpressmedium umgibt jeden einzelnen Zellinnenraum vollständig und verpresst die Aktivteile der Zelle homogen. Darüber hinaus kann das durchströmende Verpressmedium zum Zu- oder Abführen von Wärme genutzt werden, wodurch eine konstante Temperatur des Elektrolyseurs gewährleistet wird. Das hochreine Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $< 0,1 \mu\text{S}$ wird über den Prozessmedienkanal in die Zelle zur CCM-Membran geleitet und steht dem Elektrolyseprozess zur Verfügung.



Abbildung 6: PEM-Elektrolyse-Stapel mit verstärktem Druckgehäuse. (Quelle: Westfälisches Energieinstitut)

4.2.2 Besonderheit der hydraulischen Verdichtung

Durch hydraulische Kompression bei Hochdruck-PEM-Elektrolyseursystemen entstehen Besonderheiten, die eine konventionelle mechanische Verdichtung nicht aufweist.

Vorteile:

- hohe Verdichtungskräfte und ein hoher Verdichtungsdruck aufgrund druckbehafteter Medienkreisläufe mit inkompressibler Flüssigkeit (Reinstwasser und Hydraulikflüssigkeit im Kompressionskreislauf);
- dynamische Kompression des PEM-Elektrolyseursystems, sodass der absolute Druck flexibel angepasst und ein Ausgangsdruck > 700 bar erreicht werden kann;
- einfache Regelung der Temperatur und des Druckniveaus, aufgrund der Entkopplung zwischen Verpresskreislauf und Prozessmedienkreisläufen;
- gleichmäßige elektrische Konnektivität und geringer elektrischer Widerstand aufgrund gleichmäßiger und homogener Verdichtung der Zellschichten (Hotspotvermeidung);
- konstante und regelmäßige Kühlung der PEM-Elektrolyse im Inneren des Elektrolysestacks;
- hohe Lebensdauer und geringer Verschleiß des PEM-Elektrolysestacks aufgrund homogener Membranbelastung durch gleichmäßige Zellverdichtung.

Nachteile:

- keine etablierte Technik;
- komplexe Anlagentechnik mit neuem Stackdesign;
- hohe Kosten der Gesamtanlage;
- Zunahme der Wahrscheinlichkeit von Undichtigkeiten und Leckagen bei steigendem absolutem Druck.

4.2.3 Anlagentechnik der PEM-Hochdruckelektrolyseanlage mit hydraulischer Verdichtung am Beispiel der Anlage der Westfälischen Hochschule Gelsenkirchen

Die schematische Darstellung in Abbildung 7 zeigt die relevanten Komponenten, Baugruppen und Teilanlagen sowie ihre jeweiligen Stoffströme und Energieflüsse der PEM-Hochdruckelektrolyseanlage, mit der an der Westfälischen Hochschule Gelsenkirchen experimentelle Forschung zur Wasserstoffherstellung betrieben wird. Tabelle 2 erläutert die verwendeten Abkürzungen und die Energie- und Stoffströme.

Tabelle 2: Übersicht der Komponenten zur schematischen Darstellung.

Komponenten/Einheiten		Energie/Stoffströme	
Wasseraufbereitung	(H2OR)	Frischwasser	
Kühlwasserkreislauf	(KWKR)	Kühlwasser	(20–34 % Wasser-Glykol)
Gleichrichter	(GR1/GR2)	Strom	400 V AC
Druckbehälter		Kühlwasser (Wasser)/Reinstwasser	
Sauerstoffkreislauf	(O2K)	Sauerstoff	O ₂
Wasserstoffkreislauf	(H2K)	Wasserstoff	H ₂
Kältekreislaufaggregat	(KKA)	Kühlwasser	(20–34 % Wasser-Glykol)
Stickstoffleitung	(N2L)	Stickstoff	N ₂
Raumlüftung	(RL)	Abluft	
Abwasserleitung		Abwasser	
Wasserstofftrocknung	(H2T)	Wasserstoff	

Für die vorliegende PEM-Hochdruckelektrolyseanlage werden drei Hochdruckpumpen benötigt, jeweils eine für den Wasserstoffkreislauf (blaue Leitungen), den Sauerstoffkreislauf (rote Leitungen) sowie den hydraulischen Wasserkreislauf (grüne Leitungen). Diese

unterschiedlichen hydraulischen Kreisläufe werden durch jeweils eigene Pumpen angetrieben, da sich die Reinheit des Prozesswassers und des hydraulischen Mediums voneinander unterscheiden, sodass diese Kreisläufe voneinander getrennt werden müssen.

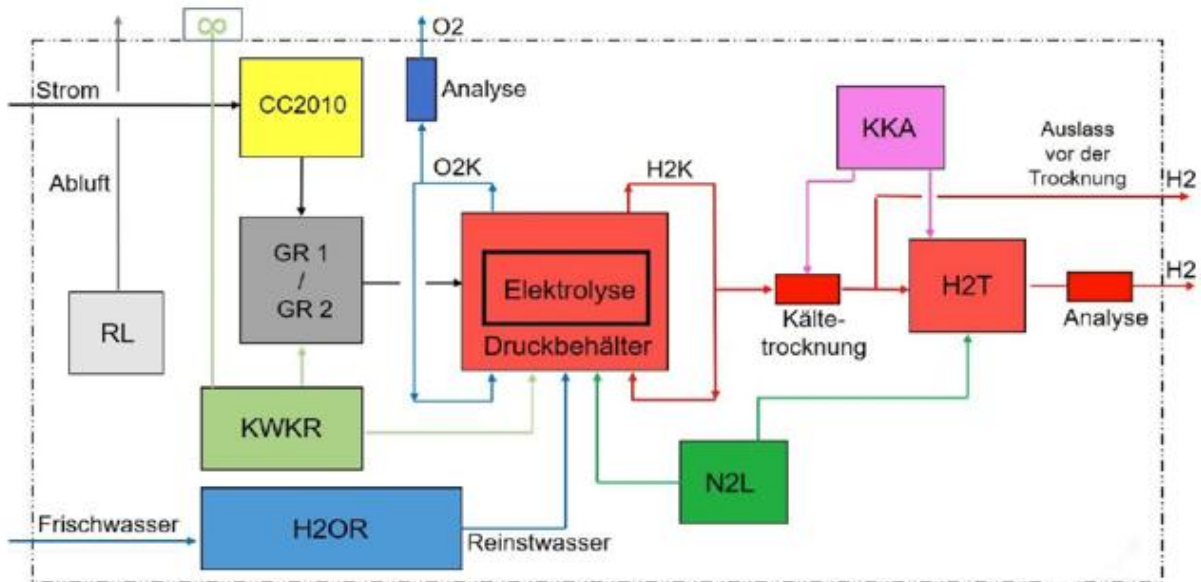


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Funktionseinheit der PEM-Hochdruckelektrolyseanlage. (Quelle: Westfälisches Energieinstitut)

4.3 Einführung und Besonderheiten von PEM-Elektrolyse mit mechanischer Zellkompression

Die Elektrolysezelle eines mechanischen Hochdruckelektrolysestacks besteht aus den Komponenten CCM-Membran, einer porösen Transportschicht (porous current distributor [PCD]) sowie Kupferplatten mit einer Korrosionsbeschichtung zur Stromleitung und Medienkanälen (siehe Abbildung 8). Die PCD-Schicht verteilt die benötigte elektrische Energie gleichmäßig entlang der Membran. Zur Verpressung der einzelnen Zellen miteinander werden Führungsstäbe zwischen zwei Endplatten verwendet und miteinander mechanisch verschraubt.

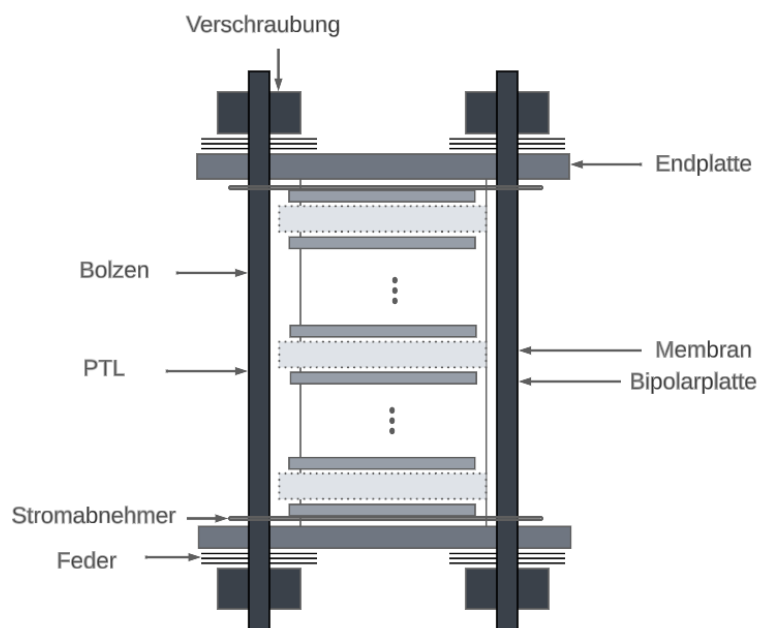


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines mechanisch verpressten PEM-Elektrolysestacks.

Um Wasserstoff auf hohem Druckniveau direkt zu produzieren, muss ein Gegendruck auf die Membran aufgebracht werden. Auf der Kathodenseite der Zelle befindet sich der produzierte Wasserstoff, der durch ein Ventil auf das gewünschte Druckniveau verdichtet wird. Die Zellen werden durch die Gesamtverschraubung und Führungsstäbe, welche den gesamten Elektrolysestack am Zellrahmen durchziehen, komprimiert. Im Gegensatz zur Kathodenseite wird auf der Anodenseite kein Ventil verwendet, sodass in diesem Bereich der Zelle der Sauerstoffausgang das Druckniveau der Umgebung annimmt. Daraus resultiert eine Druckdifferenz, die durch eine verstärkte Membran aufrechterhalten wird. Zusätzlich können ggf. Stützplatten zwischen der Membran und dem PCD eingebaut werden, die zu einer höheren Stabilität der Membran beitragen. Der verdichtete Wasserstoff auf der Kathodenseite drückt die Komponenten auseinander. Dadurch kann der Elektrolyseur undicht werden; eine Kontaktierung der jeweiligen

Komponenten ist dann nicht mehr möglich und der Druck kann nicht dauerhaft konstant gehalten werden. Eine enge Kontaktierung ist jedoch für das Funktionieren der Anlage unabdingbar, denn ohne einen direkten Kontakt zwischen den Kupferplatten und dem PCD sowie dem PCD und der Membran kann der Strom nicht weitergeleitet werden, sodass die Elektrolyse nicht stattfindet.

Die Vorteile von PEM-Hochdruckelektrolyseanlagen mit mechanischer Zellkompression sind:

- der einfache Aufbau des Systems,
- ein etabliertes System zur Produktion mit gleichzeitiger Verdichtung von Wasserstoff und
- die Produktion von Wasserstoff auf hohem Druckniveau. Es entfällt die Komprimierung von Sauerstoff.

Die Nachteile dieser Anlagen sind:

- Die hohen Kräfte, mit denen die mechanische Verdichtung durchgeführt werden muss, um ein dichtes System zu erhalten. Allgemein gilt: Je höher die Verdichtung von Wasserstoff ist, desto stärker muss der Stack zwischen den Polplatten verpresst werden.
- Durch das Einspannen der Zellen zwischen den Endplatten mit Führungsstäben, die sich außen an den Zellen befinden, kann keine gleichmäßige Komprimierung der einzelnen Komponenten innerhalb der Zelle gewährleistet werden. Der Verdichtungsdruck am Rand der Zelle ist höher als in der Mitte der Zelle.
- Das führt zu einer mittigen Ausbeulung der Membran und einer Quetschung der Zellkomponenten am Rand. Dadurch sind die Größe des Stacks und des Durchmessers der Zelle limitiert.

Aufgrund dieser mechanischen Gegebenheiten kann der absolute Druck des Wasserstoffs nicht beliebig hoch sein. Die durchschnittliche Höhe des absoluten Drucks von mechanisch verpressten PEM-Hochdruckelektrolyseuren liegt bei 35 – 50 bar. Hochdruckelektrolyseure mit verstärkten Membranen und Membranstützen können Druckdifferenzen von > 100 bar erreichen, jedoch führt die höhere Dicke der Membran meist zu höheren Ohm'schen Verlusten.

Zusammenfassung

Die hier angestellte Betrachtung der beiden PEM-Hochdruckelektrolyseverfahren zeigt die Grenzen des herkömmlichen mechanischen Verfahrens und die Vorteile der hydraulischen Verdichtung auf.

Bei der mechanischen Zellverdichtung wird das höhere Druckniveau des produzierten Wasserstoffs durch die Konstruktion des Stackaufbaus gewährleistet. Dieses PEM-Hochdruckelektrolysekonzept ist aufgrund des einfachen Aufbaus des Gesamtstacks weit verbreitet und wird in hohen Stückzahlen produziert. Jedoch ist der Wasserstoffausgangsdruck aufgrund der Abhängigkeit von der Membran limitiert, was die Entwicklung neuer Hochleistungsmembranen und deren Abstützung notwendig macht.

Die PEM-Hochdruckelektrolyse mit hydraulischer Verdichtung ist ein vielversprechendes Konzept, welches sich durch seinen im Vergleich zum mechanischen Verfahren deutlich höheren Wasserstoff- und Sauerstoffausgangsdruck auszeichnet. Jedoch befindet sich das Verfahren noch in der Erprobungsphase, sodass die Merkmale und Eigenschaften im Vergleich zu den anderen technologischen Konzepten noch zu untersuchen sind. Diese Arbeit leistet einen Beitrag, die PEM-Hochdruckelektrolyse mit hydraulischer Verdichtung in Bezug auf Energienachfrage und Effizienz mit den anderen Verfahren zu vergleichen.

5 Verdichtungsmethoden von Gasen und deren Wirkungsgrade

Aufgrund der energetischen Fragestellung dieser Arbeit zur Produktion und Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff werden in Kapitel 5 die unterschiedlichen Verdichterarten, welche der PEM-Elektrolyse nachgelagert sind, dargestellt. Ziel der betrachteten Verdichtungsmethoden ist es, eine Übersicht über die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff zu erlangen.

Im Rahmen der Arbeit wurden Tests und Versuche an einem realen Wasserstoffverdichter durchgeführt. Es ist zu erwähnen, dass es sich um einen überdimensionierten Wasserstoffkolbenverdichter handelt, welcher vorwiegend an Wasserstofftrankstellen für Fahrzeuge Verwendung findet. Hierbei wurden die isothermen und adiabaten Wirkungsgrade auf Basis der gewonnenen Daten berechnet. Die Effizienz der Verdichter wird in dieser Arbeit als Wirkungsgrad angegeben. Dabei gibt der Wirkungsgrad das Verhältnis von zugeführter und umgesetzter Energie an. Diese können durch die Dimension, Betriebsweise und Art des Verdichters schwanken und sich voneinander unterscheiden.

Um eine Vergleichbarkeit von verschiedenen Produktions- und Verdichtungswegen durchführen zu können, müssen beide Gase, die durch die verschiedenen Herstellungswege produziert werden, das selbe Druckniveau aufweisen. Deshalb wird am Ende dieses Kapitels zudem die Sauerstoffverdichtung durch einen Kolbenverdichter berechnet.

Zusätzlich wird ein weiteres Konzept zur Verdichtung von Wasserstoff dargestellt. Dieses Verdichtungskonzept ist die elektrochemische Verdichtung, welche ebenfalls in die energetische Betrachtung der unterschiedlichen Verdichtungsmöglichkeiten einfließt.

Am Ende des Kapitels werden die unterschiedlichen Verdichtungsmethoden von Wasserstoff mittels der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Simulation in Bezug auf ihren Energieverbrauch miteinander verglichen.

5.1 Aufbau mechanischer Verdichter

Zur Verdichtung von Wasserstoff werden vorwiegend mechanische Verdichter eingesetzt. Im weiteren Verlauf werden ausschließlich Kolbenverdichter betrachtet, wobei grundsätzlich hierfür auch Schraubenverdichter und spezielle Turboverdichter verwendet werden. Beim Kolbenverdichter bewegt sich ein Kolben als oszillierendes Element zwischen der oberen und unteren

Totlage in einem passgenauen Zylinder, um Gas zu verdrängen. Durch die regelmäßige Volumenänderung innerhalb des Zylinders wird das Gas verdichtet und strömt über ein Ventil zur gewünschten Anwendung. Über ein weiteres Ventil strömt unverdichteter Wasserstoff ein und der Verdichtungsprozess wiederholt sich. Für große Differenzdrücke werden mehrere in Reihe geschaltete Kolbenverdichter eingesetzt. [Sch20, 339ff.]

Durch die Hubbewegung des Kolbens innerhalb des Zylinders entsteht Wärme, die zu einer Aufheizung des Verdichters und des Gases führt. Durch einen Kühler kann die Wärme aus dem Verdichter-System abgeführt werden. [Sch20, 339ff.]

Um Reibungsverluste zu verringern sind Kolbenverdichter im allgemeinen ölgeschmiert. Als Ausnahme gelten Kolbenverdichter, die zur Verdichtung von Wasserstoff verwendet werden. Diese Verdichter werden ölfrei betrieben, damit der Wasserstoff durch das Schmiermittel nicht verunreinigt wird. Die Kolben dieser Verdichter laufen aufgrund der Materialpaarung von Kolbenring und Laufbuchse weitestgehend ohne Schmiermittel und werden als trockene Verdichter bezeichnet. Die Abdichtung der Kolbenstange erfolgt durch Kunststoffe, die wärmebeständig sind und gute Gleiteigenschaften aufweisen. [Sch20, 341ff.]

Eine Alternative zu ölhaltigen Schmiermitteln sind ionische Flüssigkeiten, welche als Schmiermittel, Filtersubstanz und Additive eingesetzt werden. Die hochkonzentrierte wässrige Salzlösung besteht aus positiv und negativ geladenen Ionen, die folgende Eigenschaften aufweisen [Sch20, 343ff.]:

- vernachlässigbarer Dampfdruck;
- hohe thermische und elektrochemische Stabilität;
- hohe Ionenleitfähigkeit;
- gute Schmierfähigkeit.

Die Vorteile des Kolbenverdichters mit ionischer Flüssigkeit als Schmiermittel sind geringe Viskosität, keine Beeinträchtigung der Wasserstoffreinheit durch Öle oder Abrieb sowie keine chemische Reaktion der ionischen Flüssigkeit mit Wasserstoff. [Sch20, 344ff.]

5.2 Messungen an einem Kolbenverdichter

Die Leistungsdaten eines mechanischen Kolbenkompressors einer Wasserstoffverdichtungsanlage wurden durch Messungen ermittelt. Es handelt sich um einen elektrisch betriebenen Kolbenverdichter mit ionischer Schmierung. Basierend auf diesen Messungen wurden die

Wirkungsgrade berechnet, wobei zwischen einer isotherm reversiblen Verdichterleistung und einer adiabat reversiblen Verdichterleistung unterschieden wurde. Der Kolbenkompressor konnte aufgrund der Anlagenbedingungen nicht maximal belastet werden. In Tabelle 3 werden beispielhaft Messdaten zu verschiedenen Zeitpunkten aufgelistet. Bei der Datenerfassung wurden die benötigte Energie, Ein- und Ausgangsdruck, sowie die Ein- und Ausgangstemperatur und der Wasserstoff Output gemessen.

Tabelle 3: Messdaten von einem mechanischen Kompressor der Wasserstoffverdichtungsanlage. Die Eingangs- und Ausgangstemperatur sind ungefähr gleich. Unterschiede sind auf die Anbringung der Messsysteme zurückzuführen.

Eingangsgrößen	Zeitpunkt	Messwert
benötigte Energie [kWh]	02.08.2021 13:25	2,55
Eingangsdruck [bar]	02.08.2021 13:25	8,47
Ausgangsdruck [bar]	02.08.2021 13:25	27,21
Eingangstemperatur [°C]	02.08.2021 13:25	20,72
Ausgangstemperatur [°C]	02.08.2021 13:25	20,1
Wasserstoff-Output [Nm ³ /h]	02.08.2021 13:25	26,54

5.3 Berechnung der Verdichter-Wirkungsgrade

5.3.1 Mechanischer Wirkungsgrad

Das Verhältnis der effektiven Arbeit zur indizierten Arbeit gibt den mechanischen Wirkungsgrad η_{mech} eines Kompressors an. Durch den mechanischen Wirkungsgrad werden Arbeitsverluste (z.B. Reibungsverluste, Kupplungsverluste) berücksichtigt. [vBS18, 44ff.]

Jedoch hängt der mechanische Wirkungsgrad stark von Bauweise, Typ, Betriebsstunden und Art des Kompressors ab. Vor diesem Hintergrund wurde der mechanische Wirkungsgrad auf Basis von Literaturwerten ermittelt [ESSW09]. Ein Kolbenverdichter, wie er beispielsweise in der Wasserstoffverdichtungsanlage in Herten verwendet wird, weist einen mechanischen Wirkungsgrad von $\eta_{mech} = 0,9$ auf [BHPS13, 576ff.; Zie84, 814ff.].

5.3.2 Isothermer Wirkungsgrad

Der isotherme Wirkungsgrad ist ein Maß für die Effizienz einer Maschine oder eines Prozesses, bei dem die Temperatur während des gesamten Prozesses konstant gehalten wird (isotherm).

Bei einer isothermen Verdichtung wird die entstehende Wärme direkt abgeführt, sodass die Temperatur über den gesamten Verdichtungsprozess konstant bleibt.

In Abbildung 9 ist ein Kompressor-System unter Annahme isothermer Bedingungen schematisch dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die abgeführte Wärmemenge Q_{ab} die Gesamttemperatur des Systems konstant hält.

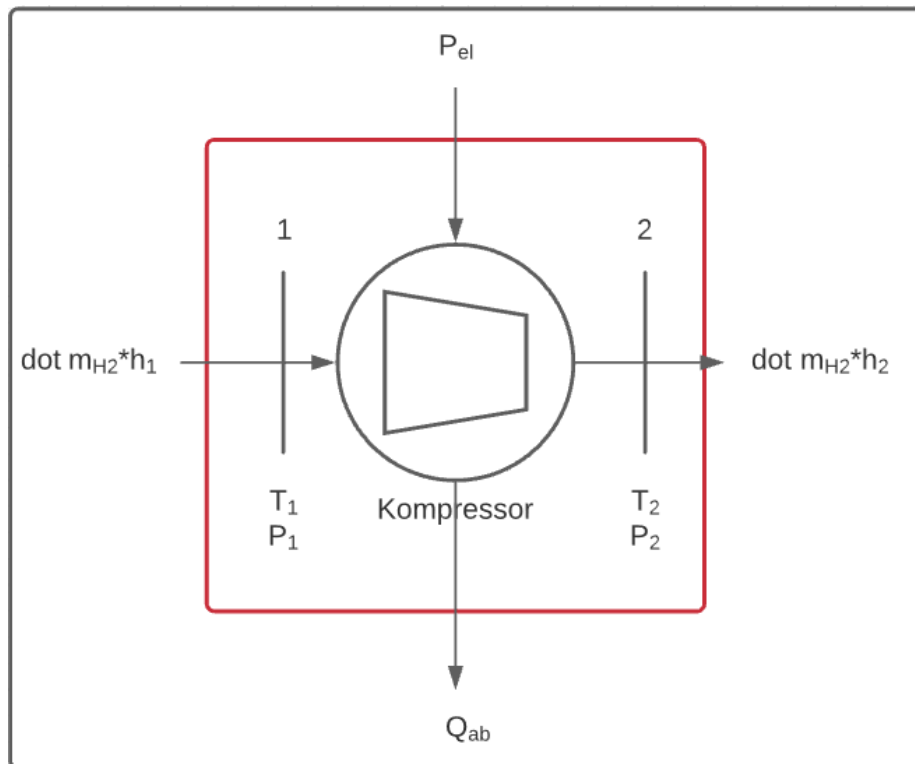


Abbildung 9: P&ID-Fließbild (*Piping and Instrumentation Diagram*) der Leistungsmessung des Kompressors, isotherm.

Um vergleichbare Daten zu den in der Literatur angegebenen Werten zu erhalten, wurde für diese Arbeit Messungen an einem existierenden Kolbenverdichter durchgeführt. Zur weiteren Berechnung des isothermen Wirkungsgrades wurden als Basis die durchgeführten Messungen am Kolbenverdichter gemäß Tabelle 4 verwendet.

Tabelle 4: Messdaten am Wasserstoffverdichter.

	Reversible Leistung [kW]	Ein-gangs-druck [bar]	Aus-gangs-druck [bar]	Ein-gangs-Tempera-tur [C°]	Aus-gangs-Tempera-tur [C°]	Massen-strom [kg/h]
Max	2,70	9,74	28,07	21,34	20,80	29,23
Min	0,00	6,00	25,81	20,30	19,67	0,00
Median	2,40	8,81	27,32	20,82	20,25	26,13
Durch-schnittswert	2,36	8,45	27,32	20,81	20,27	25,44

Die Berechnung der reversiblen isothermen Kompressor-Leistung erfolgt mit

$$P_{el} + \dot{m}_{H_2} * h_1 = Q_{ab} + \dot{m}_{H_2} \quad (5.01)$$

$$w_{t12} + h_1 = -q_{12} + h_2; \text{ mit } h_1 = h_2 \quad (5.02)$$

$$w_{t12} = -q_{12} \quad (5.03)$$

$$w_{t12} = \int_1^2 v dp + j_{12} \quad (5.04)$$

$$(w_{t12})_{rev} = \int_1^2 v dp \text{ mit } v = \frac{V}{m} = \frac{R \cdot T}{p} \quad (5.05)$$

$$(w_{t12})_{rev} = R \cdot T \int_1^2 \frac{dp}{p} \quad (5.06)$$

$$(w_{t12})_{rev} = R \cdot T \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (5.07)$$

Einsetzen der Arbeitspunkte aus der Messung:

$$T_1 = T_2 = 291,25 \text{ K}; p_{\text{Eingang}} = 8,45 \text{ bar}; p_{\text{Ausgang}} = 27,32 \text{ bar};$$

$$\dot{m}_{\text{H}_2} = 25,44 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} * 0,0899 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 2,288 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \quad (5.08)$$

$$(P_{12})_{rev} = \dot{m}_{\text{H}_2} * (w_{t12})_{rev} \quad (5.09)$$

$$(P_{12})_{rev} = 2,288 \frac{\text{kg}}{3600 \text{ s}} * 4,124 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} * 291,25 \text{ K} * \ln \frac{27,317 \text{ bar}}{8,446 \text{ bar}} = 0,896 \text{ kW} \quad (5.10)$$

Eingesetzte Leistung: $P_{12} = 2,36 \text{ kW}$

Es resultiert ein isothermer Wirkungsgrad des Kompressors von

$$\eta_{\text{Kom}} = \frac{(P_{12})_{rev}}{P_{12}} = \frac{0,896 \text{ kW}}{2,36 \text{ kW}} = 0,38. \quad (5.11)$$

5.3.3 Adiabater Wirkungsgrad

Ein adiabatischer Prozess ist ein thermodynamischer Prozess, bei dem keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird, und alle Arbeit, die am System verrichtet wird, bleibt im System.

Zu den Merkmalen einer adiabaten Verdichtung zählt das Fehlen der Dissipationsarbeit. Zusätzlich wird die adiabate Verdichtung durch die Unveränderbarkeit der thermischen Isolation charakterisiert, wobei die Zustandsgrößen Druck und Dichte veränderbar sind.

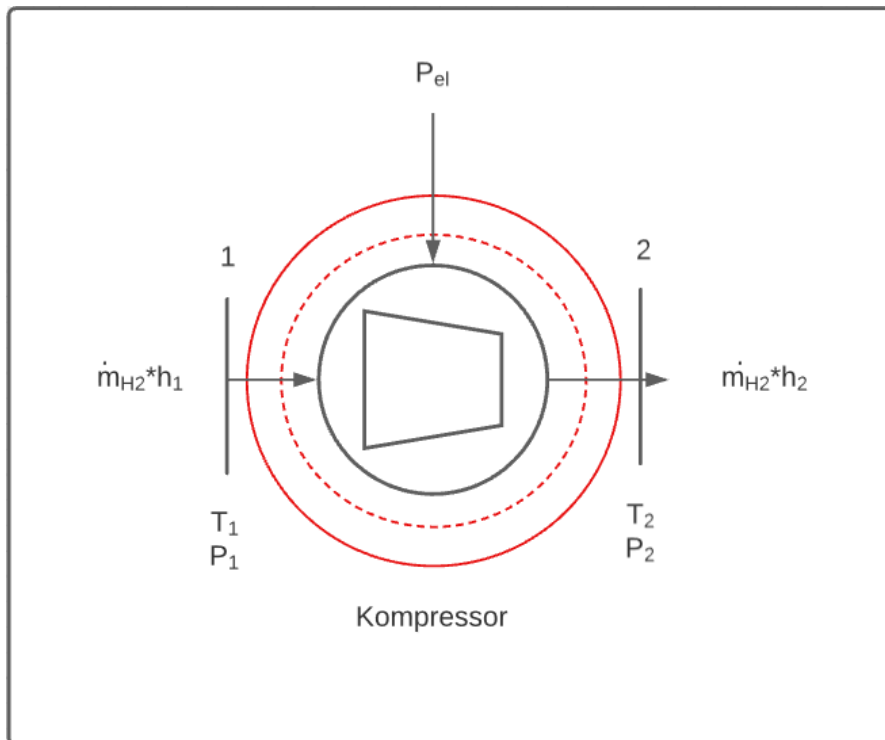


Abbildung 10: PID-Fließbild der adiabatischen reversiblen Kompressor-Leistung.

Die schematische Darstellung eines adiabaten Kompressor-Systems zeigt Abbildung 10. Ein Energieaustausch mit der Umgebung außerhalb des dargestellten Kompressor-Systems findet nicht statt. In der Abbildung 10 ist dies durch den roten Kreis visualisiert.

Die Berechnung des adiabaten Verdichter-Wirkungsgrads wird, mit den gemessenen Daten des Kolbenverdichters, wie folgt durchgeführt:

Annahme:

$$p v^k = \text{konst} \quad (5.12)$$

$$P_{el} + \dot{m}_{H_2} * h_1 = Q_{ab} + \dot{m}_{H_2} \text{ und } Q_{ab} = 0 \quad (5.13)$$

$$w_{t12} = h_2 - h_1 \quad (5.14)$$

$$(w_{t12})_{rev} = h_{2rev} - h_1 \quad (5.15)$$

$$(w_{t12})_{rev} = c_p(T) * (T_{2rev} - T_1) \quad (5.16)$$

$$(w_{t12})_{rev} = c_p(T) * (T_1 * \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - T_1) \quad (5.17)$$

Einsetzen der Arbeitspunkte T_1 (s. Kapitel 5.3.2):

$$T_2 = 392,93 \text{ K} \quad (5.18)$$

$$\dot{m}_{H_2} = 25,44 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} * 0,0899 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 2,288 \frac{\text{kg}}{\text{h}}; (P_{12})_{rev} = \dot{m}_{H_2} * (w_{t12})_{rev} \quad (5.19)$$

$$(P_{12})_{rev} = 2,288 \frac{\text{kg}}{3600\text{s}} * 14,304 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} * (392,93 \text{ K} - 291,25 \text{ K}) = 0,9244 \text{ kW} \quad (5.20)$$

Eingesetzte Leistung:

$$P_{12} = 2,36 \text{ kW} \quad (5.21)$$

$$\eta_{Kom} = \frac{(P_{12})_{rev}}{P_{12}} = \frac{0,9244 \text{ kW}}{2,36 \text{ kW}} = 0,3917 \quad (5.22)$$

Der adiabate reversible Verdichter-Wirkungsgrad liegt somit bei 39,17 %.

5.4 Vergleich der gemessenen Wirkungsgrade mit Hersteller- und Literaturangaben

Basierend auf Literaturrecherchen und Herstellerangaben wurden unter Berücksichtigung des Eingangs- und Ausgangsdrucks [in bar] sowie des Volumenstroms [in $\frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$] die nachfolgend aufgeführten Daten zu Wirkungsgraden bei verschiedenen Wasserstoffverdichtern ermittelt und miteinander verglichen, man vergleiche Tabelle 5.

Hierbei fällt auf, dass sich Ein- und Ausgangsdrücke sowie angegebener Volumenstrom unterscheiden können, sodass die Verdichter bei verschiedenen Teillastarbeitspunkten betrieben wurden. Daher fallen die Wirkungsgrade aus der Tabelle 5 mit den für diese Arbeit gemessenen Werten deutlich höher aus. Diese Diskrepanz würde sich dann auflösen lassen, wenn eine Wirkungsgradkurve über den Betriebsbereich vorliegen würde.

Tabelle 5: Arten von Wasserstoffkompressoren mit Wirkungsgrad und Literaturnachweisen [SMCF19, 150ff.].

Art der Kompressoren	Literatur	Wirkungsgrad	P _{Eingang} [bar]	P _{Ausgang} [bar]	Volumenstrom [Nm ³ /h]
Kolbenkompressor	[ESSW09]	-	4	25,5	-
	[KAA+22]	-	6	100	300
Membran Kompressor	[WSOJ07]	65	13	43	-
	[TFPV03]	80-85	-	100	200-700
Linear Kompressor	[BSB+17]	73	20	86-95	112
Ionen Kolbenverdichter	[VL09]	83	-	-	-
	[May14]	65	1	45-90	90-340
Cryogenik Kompressor	[KK12]	-	-	30	1000
	[May14]	-	-	35-90	1000
Metall Hydride Kompressor	[Per93]	7	1	7	0,42
	[LKL+12]	5	14	41	-
Elektrochemischer Kompressor	[SOF+02]	80	1	5	6
	[LP13]	95	14	83	0,06
Adsorbtionskompressor	[HMM+07]	-	1	10	3,42
	[LCN+21]	-	1	10	10

5.5 Schlussfolgerungen

Aus der vorliegenden Datenbasis erschließt sich, dass der reversible adiabate Wirkungsgrad um 1,29 % höher liegt als der isotherme reversible Wirkungsgrad. Zudem sind die real gemessenen Wirkungsgrade deutlich geringer als die Angaben in der Literatur (Tabelle 5) und weichen außerdem von den jeweiligen Herstellerangaben ab. Als Ursache könnte die bereits erwähnte Überdimensionierung der Kompressionsanlage und daraus resultierend ein Betrieb bei Teillast, eine für die Anlagengröße nicht geeignete Verdichtungsstufe oder eine unvorteilhafte Betriebsregelung sein. Der Wirkungsgrad im Auslegungspunkt eines Verdichters ist in der Regel deutlich höher als der Teillastwirkungsgrad.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden unterschiedliche Varianten mit den real gemessenen Wirkungsgraden und den Wirkungsgraden aus der Literatur bzw. Herstellern simuliert. Aufgrund der breiten Divergenz zwischen den Wirkungsgradaussagen aus der Literatur, von Herstellern und den real gemessenen Verdichtern werden die Simulationen mit Wirkungsgraden von $\eta_{Kompressor} = 0,75$ bis $\eta_{Kompressor} = 0,35$ in 5 % Schritten durchgeführt.

5.6 Verdichtung von Sauerstoff mit einem Kolbenverdichter

Aufgrund des unterschiedlichen Ausgangsdrucks von Wasserstoff und Sauerstoff bei der PEM-Elektrolyse sowie der PEM-Hochdruckelektrolyse mit mechanischer Verdichtung im Vergleich zu derjenigen mit hydraulischer Verdichtung, wird der Sauerstoff durch einen Kolbenverdichter auf das gleiche Druckniveau wie der Wasserstoff gebracht.

Dadurch wird eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Produktions- und Verdichtungswege von Wasserstoff und Sauerstoff in Bezug auf die Energienachfrage zulässig. Der Sauerstoff wird durch eine nachgelagerte Kolbenverdichtung verdichtet.

Die Berechnung des Energiebedarfs einer mechanischen Verdichtung von Sauerstoff erfolgt analog zur Verdichtungsberechnung von Wasserstoff. Die molare Masse von Sauerstoff beträgt

$$M_{O_2} = 15,999 * 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}. \quad (5.23)$$

Die Gaskonstante für Sauerstoff beträgt

$$R_{O_2} = 259,8 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}. \quad (5.24)$$

Zur besseren Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit mit der Berechnung zur Verdichtung von Wasserstoff durch einen mechanischen Kompressor wird für die Sauerstoffverdichtung analog ein Polytropenexponent von $n = 1,2$ und ein Wirkungsgrad von $\eta_{gesamt} = 0,75$ angenommen. Dieser angenommen Gesamtwirkungsgrad ist aus der Literatur entnommen [BHPS13]. Das Temperaturniveau von 80°C bleibt ebenfalls identisch zu dem der mechanischen Wasserstoffverdichtung.

Abbildung 11 zeigt die Energiebedarfe der mechanischen Sauerstoff- und Wasserstoffverdichtung bis zu einer Verdichtung von 100 bar. Sauerstoff hat aufgrund seiner höheren molaren Masse einen geringeren Energiebedarf als Wasserstoff. Aus der Addition der beiden Energiebedarfskurven ergibt sich die Gesamt-Energiebedarfskurve für die Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff durch einen mechanischen Verdichter.

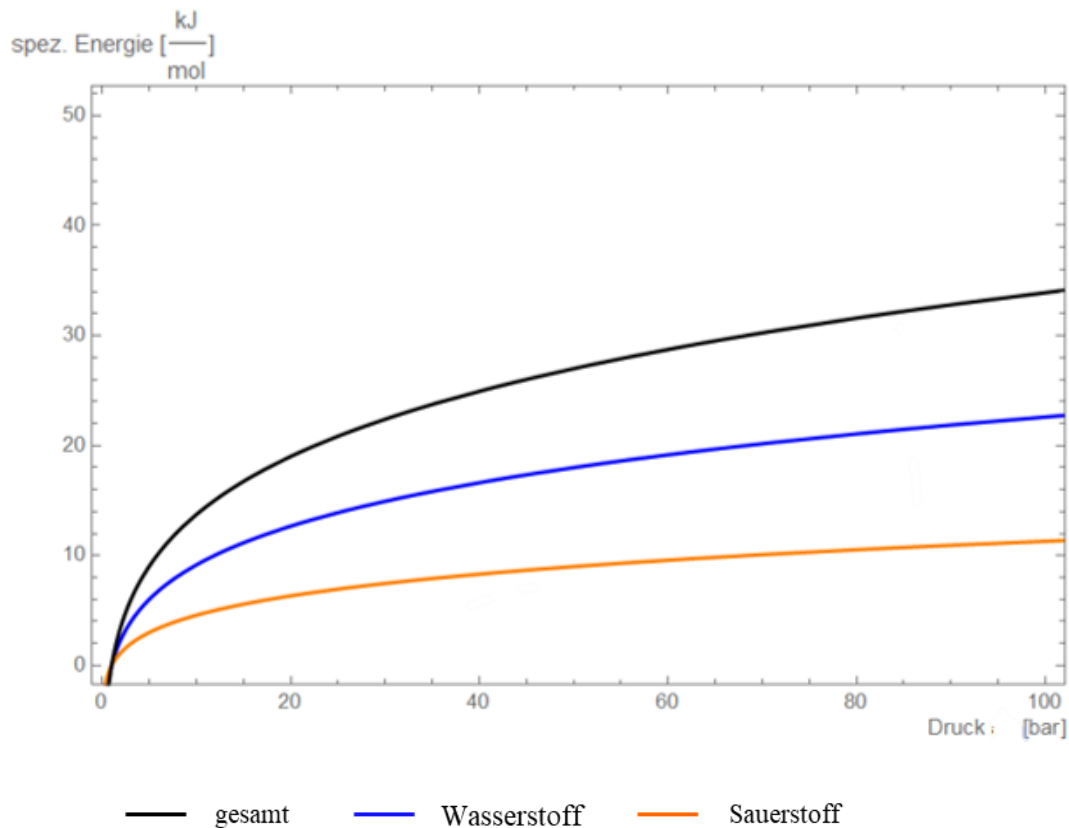


Abbildung 11: Berechneter Energiebedarf der mechanischen Wasserstoff- und Sauerstoffverdichtung.

5.7 Elektrochemische Wasserstoffverdichtung

Als alternative Methode zur mechanischen Verdichtung von Wasserstoff gilt die elektrochemische Verdichtung.

Die elektrochemische Wasserstoffverdichtung funktioniert ähnlich wie die PEM-Elektrolyse. (Abbildung 12). Der reine Wasserstoff wird an der Membranoberfläche zugeführt und an einer Platinlegierung am Katalysator zu einem Wasserstoffproton gespalten. Die Elektronen werden so zugeführt, dass die H^+ -Ionen durch die Membran wandern können und auf der Kathodenseite wieder zu H_2 rekombiniert werden. Aufgrund der räumlichen Trennung von Anoden- und Kathodenseite durch die Membran und der ausschließlichen Permeabilität von H^+ -Ionen, entsteht unter Zugabe von elektrischer Energie ein unterschiedliches Druckniveau. Auf der Anodenseite der Membran herrscht ein niedrigeres Druckniveau als auf der Kathodenseite, in die die H^+ -Ionen hineindiffundieren und mit zugeführten Elektronen rekombiniert werden. Die ausschließliche Durchlässigkeit der Membran für H^+ -Ionen lässt ein unterschiedliches Druckniveau auf der Anoden- und Kathodenseite, bei gleichzeitiger Reinigung des Wasserstoffs,

entstehen. Allgemein gilt der Grundsatz: Ein Elektron gleich ein Proton, gleich ein halbes Wassermolekül. [BKS+14, 1010ff.]

Zusammengefasst entspricht die Menge der Elektronen, die von außen zugeführt werden, der Menge der Wasserstoffprotonen, die die Membran durchqueren. Die Leistung der Verdichtung ergibt sich aus der aktiven Fläche der Membran multipliziert mit der Stromdichte. [BKS+14, 1011ff.]

$$J = \frac{I \cdot M_W}{n \cdot F} = \frac{j \cdot A \cdot M_W}{n \cdot F} \quad (5.25)$$

Widerstände beim Transport der Elektronen durch die elektrochemische Zelle, beispielsweise durch die Membran, können mit dem Ohm'schen Gesetz bestimmt werden:

$$U = I \cdot R \quad (5.26)$$

$$P_{loss} = j^2 \cdot A \cdot r \quad (5.27)$$

Neben der Dicke der Membran beeinflussen weitere Betriebsbedingungen wie Feuchtigkeit, Reinheit des Wasserstoffs, elektrische Leitfähigkeit der Kontaktflächen und Massentransport den Widerstand.

Einen weiteren Einfluss auf die Effizienz der elektrochemischen Verdichtung haben das Wasserstoff-Crossover bzw. die Faraday-Verluste. Diese werden, ähnlich wie bei der PEM-Elektrolyse, durch die Druckdifferenz und den Partialdruck zwischen Kathode und Anode bestimmt. Bei steigender Druckdifferenz und steigendem Partialdruck steigt der Wasserstoffrückfluss stark an. Zudem wird der Faraday-Verlust durch die Stromdichte bestimmt. Dieser Faraday-Verlust verringert sich relativ bei steigender Stromdichte, aber gleicher Druckdifferenz, aufgrund des steigenden Wasserstofftransports durch die Membran. [BKS+14, 1013ff.]

Die Grenzen der elektrochemischen Verdichtung werden durch die Eigenschaften der Membran bestimmt. Die Membran sollte so dünn wie möglich sein, um den Energieverlust durch die Protonenleitfähigkeit zu minimieren, aber dick genug, um das Wasserstoff-Crossover zu verringern. Zusätzlich muss die Membran den mechanischen Kräften der Druckdifferenz standhalten und darf dabei ihre Transporteigenschaften für Wasserstoffprotonen nicht verlieren (Abbildung 13).

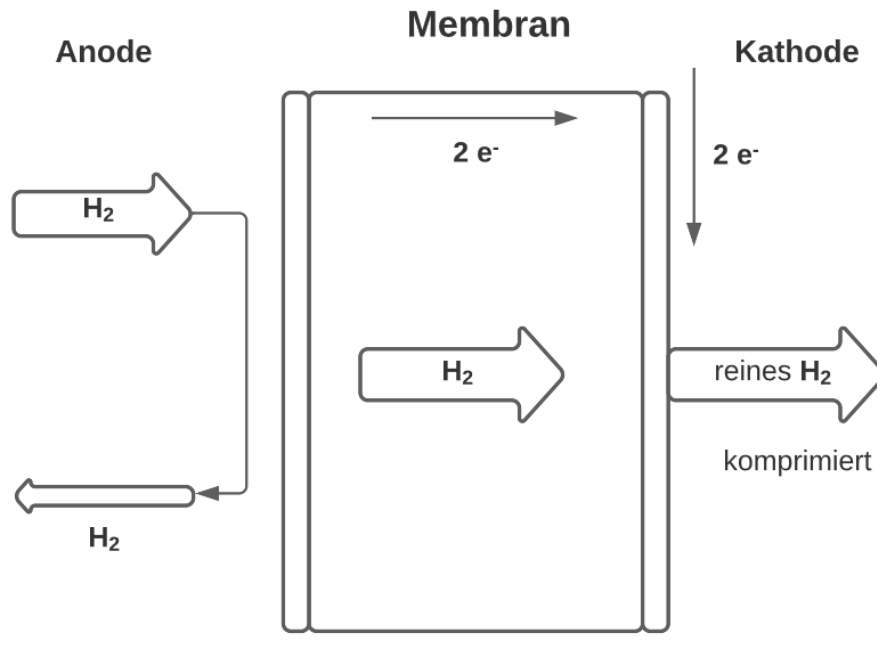


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Verdichtung.

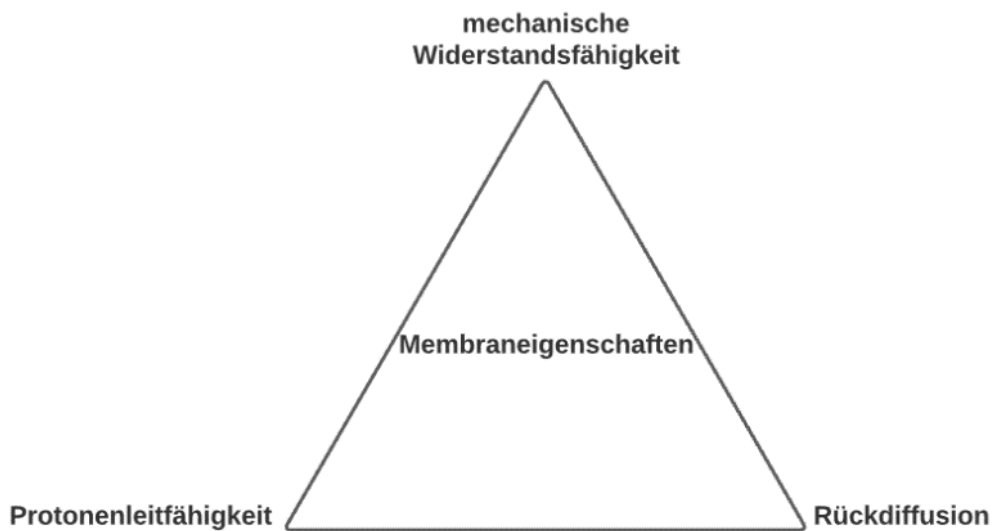


Abbildung 13: Membraneigenschaften der elektrochemischen Verdichtung [BKS+14, 1014].

In der Simulation kann aufgrund der geringen Verfügbarkeit von Literatur und veröffentlichten Daten nur eine theoretische elektrochemische Verdichtung abgebildet werden, ohne diese mit Experimenten zu bestätigen. Die Simulation der elektrochemischen Verdichtung verzichtet auf weitere Einflussfaktoren, welche bei der PEM-Elektrolyse berücksichtigt wurden, da der Aufbau bzw. die Peripherie der elektrochemischen Verdichtungsanlage im Gegensatz zur PEM-Elektrolyse aufgrund der mangelhaften Datenlage nicht eingebunden werden können. Eine Ermittlung der Ohm'schen Widerstände über die Membran hinaus auf die elektrischen Kontakte,

wurde nicht durchgeführt. Diese Ohm'schen Widerstände sind signifikant und haben im Vergleich zur PEM-Elektrolyse einen deutlichen Einfluss auf die Energieverluste der Gesamtanlage. Aufgrund fehlender Messdaten werden diese Widerstände im Weiteren vernachlässigt.

Dennoch wird diese Methode hier betrachtet, da diese zukünftig ein großes Potenzial zur Verdichtung von Wasserstoff im Vergleich zu konventionellen Wasserstoffverdichtern aufweist.

Aufgrund der großen Ähnlichkeit zur PEM-Elektrolyse wird die Berechnung der elektrochemischen Verdichtung mit der angepassten Nernst-Gleichung durchgeführt.

$$\Delta E = \frac{R \cdot T}{F \cdot z} * \ln \left(\frac{p_{H_2,K}}{p_{H_2,A}} \right) \quad (5.28)$$

Der Zusammenhang zwischen Aktivität a_i , der Konzentration c sowie des Partialdrucks p_i ist wie folgt:

$$a_i = c_i = y_i = \frac{p_i}{p} \quad (5.29)$$

Die Stoffmengenkonzentration ist der Anteil einer Substanzmenge einer Einzelkomponente im Verhältnis zur Gesamtmolzahl des Gemisches und nach Daltons Gesetz ist die Summe aller Partialdrücke eines Gemisches gleich dem Druck des Gemisches, sodass sich

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p} \quad (5.30)$$

ergibt.

Somit entspricht das Verhältnis des Partialdrucks zum Gesamtdruck auch der Konzentration der Stoffmenge und kann vereinfacht mit der Aktivität des Stoffes gleichgesetzt und in die angepasste Nernst-Gleichung (5.28) eingesetzt werden. Weitere Parameter entsprechen denen zur Berechnungen der PEM-Elektrolyse (Abbildung 14).

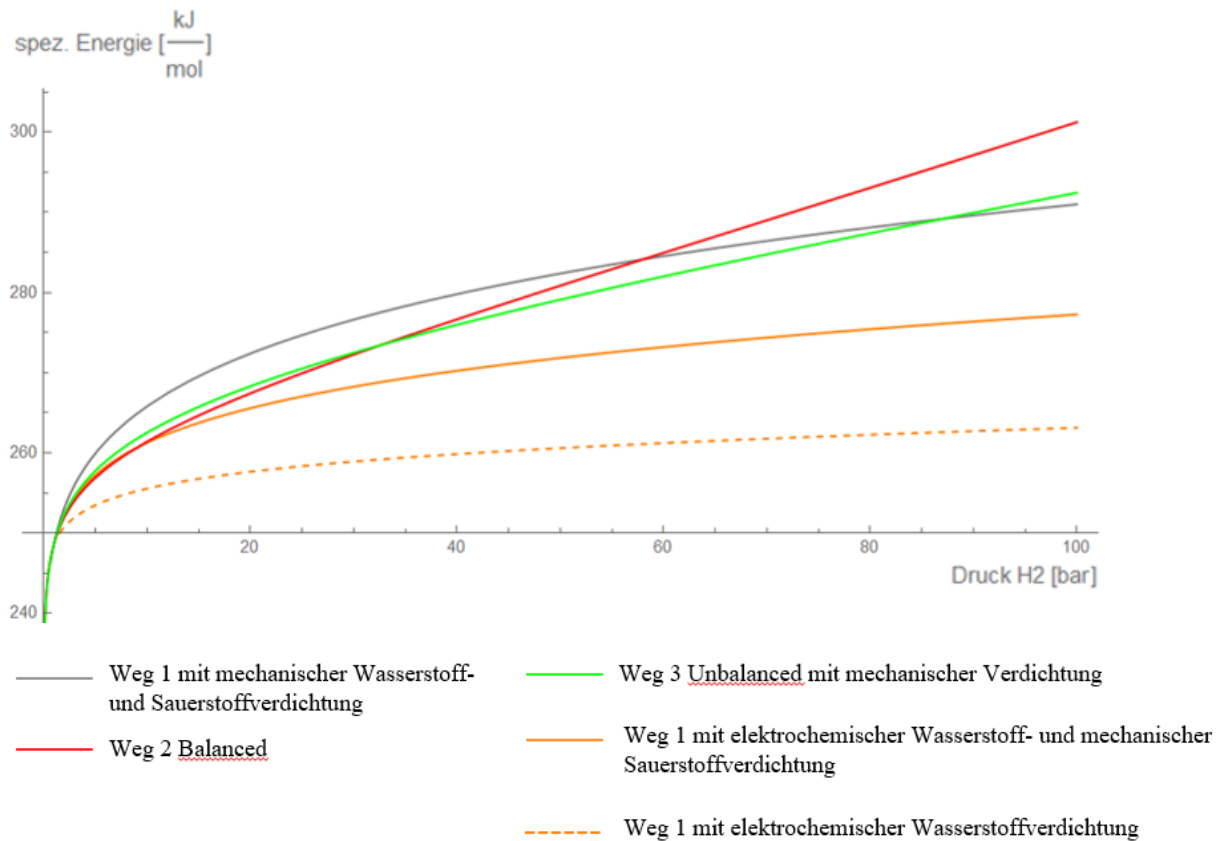


Abbildung 14: Vergleich des Gesamt-Energiebedarfs unterschiedlicher Wasserstoff- und Sauerstoffproduktions- und -verdichtungswege. Die polytrope Kolbenverdichtung ist mit einem Wirkungsgrad von $\eta=0,72$ angenommen. (Nach eigener Berechnung mithilfe einer Simulation)

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist eine ganzheitliche energetische Betrachtung für die Produktion und Verdichtung von Wasserstoff. In den vorigen Kapiteln wurde intensiv die Berechnung der PEM-Elektrolyse dargestellt und thermodynamisch beschrieben. Die Veranschaulichung der unterschiedlichen Verdichtungsmethoden in Kapitel 5 werden für die nachgelagerte Verdichtung von Wasserstoff verwendet. Es wird deutlich, dass die Wirkungsgrade der Verdichter einen entscheidenden Einfluss auf die energetische Untersuchung der unterschiedlichen Produktions- und Verdichtungswege von Wasserstoff haben. Die effiziente Nutzung der elektrischen Energie bei der Verdichtung ist von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise der Art und Betriebsweise des Verdichters, sowie dessen Kühlung abhängig. Die Vielzahl der unterschiedlichen Möglichkeiten zur Wasserstoffverdichtung wurde mit der Betrachtung der elektrochemischen Verdichtung ersichtlich. Im Folgenden werden die verschiedenen hier vorgestellten Verfahren mittels einer Simulation bezüglich ihres Energieverbrauchs verglichen.

6 Das Simulationsmodell

Ziel der Simulation ist es, den Energiebedarf für die Wasserstoffproduktion auf hohem Druckniveau durch verschiedene Methoden der Verdichtung darzustellen und miteinander zu vergleichen.

Andere Arten der Elektrolyse, wie beispielsweise die alkalische Elektrolyse oder Hochtemperatur elektrolyse, werden aufgrund der Fokussierung auf die PEM-Elektrolyse hier nicht betrachtet.

Neben der Simulation der mechanischen bzw. elektrochemischen Verdichtung erfolgt die Berechnung des Energiebedarfs der Sauerstoffverdichtung durch mechanische Kompressoren. Zur vollständigen Darstellung des gesamten Energiebedarfs einer Wasserstoff- und Sauerstoff-Verdichtung auf 101 bar wird ein Kolbenverdichter bei der Simulation der Sauerstoffkompression berücksichtigt (Abbildung 15).

Zur Simulation des PEM-Elektrolyseprozesses mit gleichzeitiger bzw. nachgeschalteter Verdichtung wird die Software Mathematica verwendet. Zur Berechnung der gesamten Energiebilanz der unterschiedlichen Verfahren wird das Modell in Teilprozesse gegliedert, deren jeweiliger Energiebedarf ermittelt und schließlich aufsummiert.

Es handelt sich um ein Simulationsmodell, das die stationär den Einfluß eines veränderlichen Druckes berechnet. Die Anfahr- und Abschaltprozesse werden nicht betrachtet. Der Einfluss des absoluten Drucks in dieser Simulation, in Bezug auf eine absolute Drucksteigerung von atmosphärisch zu < 101 bar, steht im Fokus der Betrachtungen.

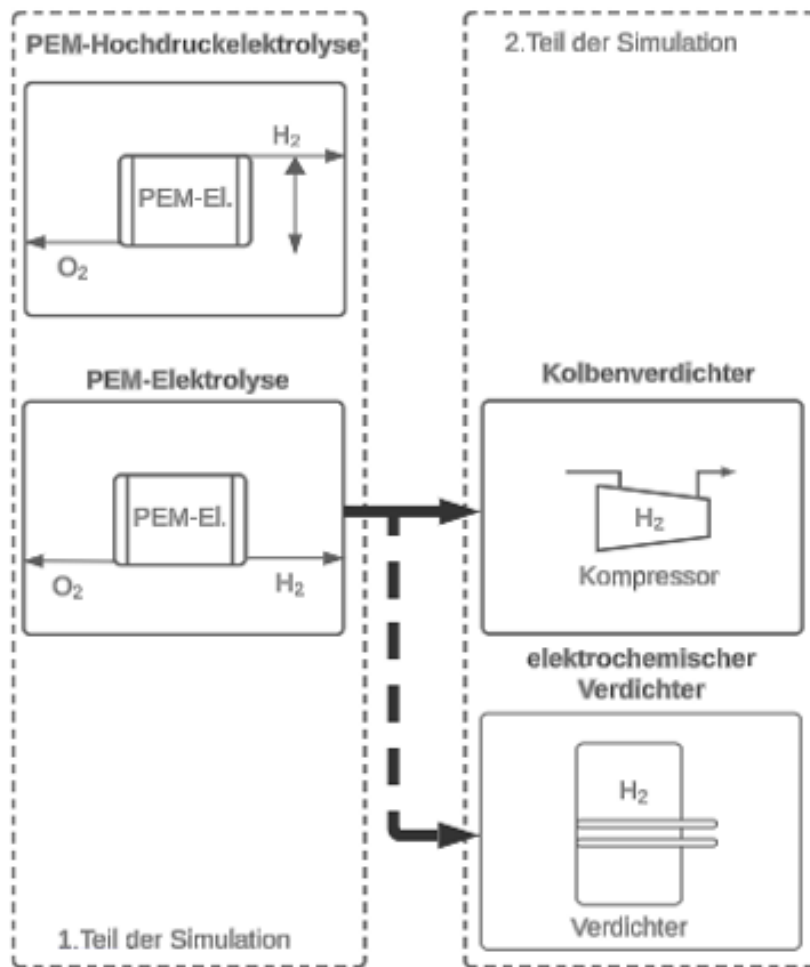


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Wasserstoffproduktions- und -verdichtungsprozesse in der Simulation.

6.1 Simulationsvoraussetzungen

Der Simulation wird die Annahme zugrunde gelegt, dass die PEM-Elektrolyse isotherm stattfindet. Veränderliche Größe ist der absolute Druck, der in den Simulationen von 1 bar bis 101 bar variiert wird. Folgende weitere wichtige Parameter werden in der Simulation als unveränderlich angenommen:

- Dicke der Membran [177,8 μm]
- Struktur des Membranmaterials
- Leitfähigkeit [$0,2 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$]
- Temperatur [80 $^{\circ}\text{C}$]
- Stromdichte [$1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$].

Bei der betrachteten Membran handelt es sich um eine Nafion[®] (DuPont) Membran N117 mit einer Dicke von 0,1778 mm. Es wird eine aktive Membranfläche von 25 cm² verwendet. Die Kathode ist mit Pt/C und die Anode mit IrO₂ beschichtet. Diese Werte wurden vom Hersteller und vom Forschungszentrum Jülich vorgegeben [SCF+13, 14924ff.].

Der Wert für die Leitfähigkeit der Nafion[®] 117 Membran wurde der Literatur entnommen [Kop99; Sla02]. Die ausgewählte Membran wird auf dem Markt für PEM-Elektrolyseanlagen am häufigsten eingesetzt und es liegen die meisten Forschungsdaten vor. PEM-Elektrolyseprozesse laufen aufgrund ihrer thermodynamischen Eigenschaften effizienter bei höheren Temperaturen ab. Jedoch ist die maximale Temperatur durch Degradierungsprozesse innerhalb der Zelle begrenzt, sodass der optimale Wert zur Simulation laut Literaturangaben (1, 2) bei 80 C° liegt. Außerdem wird der Wert der Leitfähigkeit des Reinstwassers in der Simulation mit $0,2 \frac{S}{cm}$ und der Stromdichte mit $1 \frac{A}{cm^2}$ angenommen, welcher einem realen PEM-Elektrolysebetrieb gleicht.

Die Parameter der Simulation können über Eingabefelder verändert werden. In dieser Arbeit wurden diese Parameterwerte jedoch nicht verändert, um den alleinigen Einfluss des steigenden absoluten Drucks auf den Energiebedarf untersuchen zu können.

6.2 Verlustarten der PEM-Elektrolyse

6.2.1 Kinetische Verluste

Bei den unterschiedlichen Wegen zur Produktion und Verdichtung von Wasserstoff treten kinetische Verluste auf. Die kinetischen Verluste der PEM-Elektrolyse treten bei allen Elektrolyseur-Anlagen auf und werden wie folgt zusammengefasst:

- Aktivierungs- und Diffusionsverluste an den Elektronen
- Ohm'sche Verluste an der Membran

Zur vollständigen Betrachtung sind zusätzlich zu den kinetischen Verlusten die spezifischen kinetischen Verluste zu betrachten. Hier sind diese abhängig von den individuell Betriebsbedingungen, Aufbau und Material der Elektrolyseanlage. Beeinflusst werden die spezifischen kinetischen Verluste durch individuelle Elektrolyseureigenschaften. Zu den einflussreichsten Faktoren gehören:

- Temperatur,

- Zellendesign,
- verwendete Materialien,
- absoluter Druck,
- Stromdichte,
- Wassergehalt in der Membran und
- Art bzw. Struktur der verwendeten Membran. [BHPS13]

Zur genauen Berechnung der Verluste sind kinetische Zusammenhänge oder exakte Messungen für verschiedene Betriebsbedingungen und Zellmaterialien erforderlich. Diese Berechnungen werden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

6.2.2 Faraday'sche Verluste der PEM-Elektrolyse

Der irreversible Energiebedarf der PEM-Elektrolyse wird wesentlich von den Faraday-Verlusten bestimmt. Die Faraday-Verluste sind die Verluste, die durch (Rück-)Diffusionen der Prozessgase Wasserstoff und Sauerstoff entstehen. Dabei diffundiert Wasserstoff von der Kathodenseite zur Anodenseite, ebenso kommt es zu einem Sauerstoff-Crossover von der Anodenseite zur Kathodenseite. Zudem findet an den Katalysatoren Rekombination von H^+ -Ionen und OH^- -Ionen zu Wasser (H_2O) statt.

Diese Verluste werden durch unterschiedliche Faktoren begünstigt. Dazu zählen das Zelldesign, das Material der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) und die Bedingungen der PEM-Elektrolyse im Betrieb [BHPS13, 577ff.]. Einen besonderen Einfluss auf die PEM-Elektrolyse haben die Temperatur, das Material (insbesondere die Membran) und der absolute Druck. Die Membran beeinflusst sowohl die Faraday-Verluste als auch die Ohm'schen Verluste, welche sich aus der Stromdichte und dem Widerstand der Membran ergeben. Da von der Dicke der Membran die Gasdurchlässigkeit, aber auch die Protonenleitfähigkeit abhängt, ist die Auswahl einer optimalen Dicke der Membran entscheidend. [SCF+13, 14928ff.]

$$R_{area} = \frac{d}{\sigma} \quad (6.01)$$

Der Widerstand R_{area} der Membran ist das Verhältnis von Dicke d in μm und der Leitfähigkeit σ der Membran in $\frac{S}{cm}$. Zum Berechnen des Spannungsabfalls wird der Widerstand R_{area} mit der Stromdichte j in $\frac{A}{cm^2}$ multipliziert.

$$U_{\Omega} = R_{area} * j \quad (6.02)$$

Die Faraday-Verluste η_F werden auf Grundlage von [SCF+13](Schalenbach et al. 2013c) berechnet und sind im Wesentlichen durch die Wasserstoff- und Sauerstoff-Permeabilität

$$\Phi_{H_2} = \epsilon \text{diff}_{H_2} \frac{p_{H_2} + A_{H_2} * j - P_{H_2O}}{d} + \epsilon_{H_2}^{dp} \frac{p_{H_2} - p_{O_2}}{d} \quad (6.03)$$

$$\Phi_{O_2} = \epsilon \text{diff}_{O_2} \frac{p_{O_2}}{d} \quad (6.04)$$

sowie der Produktionsrate von Wasserstoff und Sauerstoff

$$\Gamma_{H_2} = \frac{j}{2F} \quad (6.05)$$

$$\Gamma_{O_2} = \frac{\Gamma_{H_2}}{2}$$

bestimmt. Damit können die Faraday-Verluste folgendermaßen berechnet werden:

$$\eta_F = 1 - \frac{\Phi_{H_2}}{\Gamma_{H_2}} - 2 \frac{\Phi_{O_2}}{\Gamma_{H_2}}. \quad (6.06)$$

6.3.1 Erklärung des Gas-Crossover

Aufgrund der unterschiedlichen Betriebsarten des PEM-Elektrolyseurstacks und der damit verbundenen Wasserstoff- und Sauerstoffproduktion sowie deren Verdichtung liegt auf der Anoden- und Kathodenseite nicht das gleiche Druckniveau vor. Dadurch entsteht ein weiterer Crossover-Effekt, der als Differenzdruckflussdichte mit

$$\Phi_{H_2}^{dp} = \varepsilon_{H_2}^{dp} \frac{p_{H_2}^{cat} - p_{O_2}^{an}}{d} \quad (6.07)$$

ausgedrückt werden kann [SCF+13, 14924].

Das von der Anodenseite zur Kathodenseite durch die Membran fließende Wasser nimmt Teile des zurückdiffundierenden Wasserstoffs (Kathode zur Anode) und Sauerstoffs (Anode zur Kathode) auf und transportiert diese zur Kathodenseite. Der Sog der Sauerstoffflussdichte $\Phi_{O_2}^{drag}$ kann wie folgt beschrieben werden

$$\Phi_{O_2}^{drag} = \frac{j}{F} \xi \frac{p_{O_2}^{an} S_{O_2}}{c(H_2O)} \quad (6.08)$$

Dem steht ggf. der Differenzdruck zwischen dem höheren Druck an der Kathode im Vergleich zur Anode gegenüber. Der Sog-Effekt von Wasser auf Wasserstoff hat eine positive Auswirkung auf den Crossover-Effekt des Wasserstoffs. Somit wird der durch die Membran diffundierende Wasserstoff vom Sog des Wassers wieder zur Kathodenseite zurückgespült und durch $\Phi_{H_2}^{drag}$ beschrieben.

$$\Phi_{H_2}^{drag} = -\frac{j}{F} \xi \frac{p_{H_2}^{cat} S_{H_2}}{c(H_2O)} \quad (6.09)$$

Der gemessene Sog-Koeffizient ξ [SCF+13, 14925] bei einer wassergetränkten Nafion®-Membran beträgt

$$\xi = 0,0134 \frac{1}{K} * T + 0,03 \quad (6.10)$$

Die Löslichkeit S ist abhängig vom jeweiligen Partialdruck auf der Kathoden- (Wasserstoff) bzw. Anodenseite (Sauerstoff) und von der Konzentration c des Wassers innerhalb der Membran, welche im Verhältnis zu Sauerstoff bzw. Wasserstoff steht.

Der Einfluss des Sogs des Wassers innerhalb der Membran ist sehr gering und kann vorerst vernachlässigt werden. Jedoch ist der Sog-Effekt von der Stromdichte und der Dicke der

Membran abhängig. Mit steigender Membrandicke und höheren Stromdichten ist eine Abnahme des Wasserstoff-Crossovers zu erwarten [SCF+13, 14925].

Der gesamte Sauerstoffdiffusionsfluss ist aufgrund eines Differenzdruck-Effekts im begrenzten Maße möglich, da die Membranstruktur und diffusionschemischen Prozesse der Membran eine Sauerstoffdiffusion begrenzen. Größe und Ladung der von H₂- und O₂-Moleküle sind unterschiedlich und die Membran hat eine hohe Affinität für die Diffusion von H₂-Molekülen. Zusätzlich werden mögliche Crossover von Sauerstoff durch Katalysatoren (z. B. Platin) unter Verwendung von Wasserstoff wieder in Wasser umgewandelt. Dies reduziert die Effizienz der PEM-Elektrolyse und führt zu einer Abnutzung der Katalysatoren. Der gesamte Sauerstoff-Crossover wird mit

$$\Phi_{O_2}^{en} = \varepsilon_{O_2}^{dif} \frac{p_{O_2}^{an}}{d} \quad (6.11)$$

[SCF+13, 14925] angegeben.

Der Partialdruck von Sauerstoff an der Anode wird mit

$$p_{O_2}^{an} = p^{an} + A_{O_2} * j - p_{H_2O} \quad (6.12)$$

und der Partialdruck von Wasserstoff an der Kathode mit

$$p_{H_2}^{cat} = p^{cat} + A_{H_2} * j - p_{H_2O} \quad (6.13)$$

beschrieben, mit p^{cat} bzw. p^{an} für den gesamten Druck an der Kathode bzw. Anode. A_{H_2} ist ein Parameter, der eine partielle und lokale Druckerhöhung abbildet, welche zwischen dem Katalysator der Kathode vorherrscht. Dieser Parameter hängt von Struktur, Dicke und Permeabilität des Katalysators ab. Analog wird der Parameter A_{O_2} für den Sauerstoff an der Anode verwendet, jedoch ist der Partialdruckkoeffizient A_{O_2} von Sauerstoff durch eine geringere Permeabilität und die nur halb so große Produktionsrate von Sauerstoff im Vergleich zur Wasserstoffproduktionsrate geprägt. Demnach gilt

$$A_{O_2} = \left(\frac{\varepsilon_{H_2}^{dif}}{\varepsilon_{O_2}^{dif}} \right) \frac{1}{2} A_{H_2} \quad (6.14)$$

[Sch16, 730ff.; SCF+13, 14926ff.].

Die Partialdruckerhöhung an der Katalysatorschicht ist proportional abhängig von der Stromdichte. Die Druckerhöhung des Gases bzw. Gasgemisches an der Katalysatorschicht ist höher

als der produzierte Wasserstoff am Ausgang der Elektrolyse. Durch diesen Effekt entstehen ein höheres Wasserstoff-Crossover und somit ein thermodynamischer Einfluss auf das Potenzial der Nernst-Gleichung. [SCF+13, 14929]

In [SCF+13, 14925ff.] und [Sch16, 730] sind A_{H_2} und A_{O_2} als konstante Parameter definiert. Jedoch werden die beiden Konstanten im Wesentlichen von Löslichkeit, Sättigung und Dichte von Wasserstoff bzw. Sauerstoff in Wasser bestimmt. Diese Parameter verändern sich bei steigendem Druck (siehe Kapitel 2).

In weiterführender Literatur wurden in Experimenten voneinander abweichende Werte ermittelt. Laut [TBH17, 14355ff.] und [SCF+13, 14926] wurde eine lokale Druckerhöhung von 8 bar bei einer Stromdichtensteigerung von $1 \frac{A}{cm^2}$ [Sch16, 730ff.] festgestellt, während [BKL+16] eine lokale Druckerhöhung von 33 bar bei einer Stromdichtensteigerung von $1 \frac{A}{cm^2}$ berichten. In [Sak85] wurde bei einer Stromdichtensteigerung von $1 \frac{A}{cm^2}$ eine lokale Druckerhöhung von 17 bzw. 50 bar gemessen bzw. als möglich erachtet [Sak85, 1328ff.]. Die unterschiedlichen Ergebnisse der Experimente aus der Literatur zeigen, dass A_{H_2} und A_{O_2} stark von den Parametern Löslichkeit, Sättigung und Dichte von Wasser in Wasserstoff bzw. Sauerstoff abhängen.

6.3.2 Übersättigung auf der Kathodenseite durch veränderte Stromdichte und absoluten Druck

Ein Sättigungseffekt von Wasserstoff in Wasser tritt aufgrund einer zu großen Produktion von Wasserstoff auf der Kathodenseite sowie eines zu geringen Wasserstoffabtransports auf. Im Detail bedeutet dies, dass sich bei einer steigenden Stromdichte und einer damit verbundenen Erhöhung der Wasserstoffproduktion eine steigende Menge an Wasserstoff auf der Kathodenseite staut. Dieser Wasserstoffstau ist durch das Design des Elektrolyseur-Stacks begründet. Bei einer im Gleichgewicht produzierenden Wasserelektrolyse entsteht durch die optimale Höhe der Stromdichte exakt so viel Wasserstoff, wie durch das Wasser auf der Kathodenseite entweichen kann. Der kathodenseitige Ausgang vom Wasserstoff ist durch den Aufbau des Stackes sowie den Transport des Wasserstoffs in Form von Bläschen durch das Wasser begrenzt. Daher kann bei einem Anstieg der Wasserstoffproduktion nicht genug Wasserstoff entweichen und reichert sich kathodenseitig an. Durch die zunehmende Wasserstoffmenge auf der Kathodenseite kommt es zu einem weiteren Anstieg des Differenzdrucks. In dieser Situation diffundiert der Wasserstoff zurück auf die Anodenseite und verursacht einen weiteren Wasserstoff-Crossover-Effekt. Bei zusätzlich steigendem absolutem Druck verschiebt sich die

Sättigungsgrenze von Wasserstoff in Wasser dahingehend, dass mehr Wasserstoff in Wasser aufgenommen werden kann, da der Partialdruck einen direkten Einfluss auf die Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser hat (Henry-Gesetz) [TBH17, 14355ff.],

[Tri18, 509ff.] geht davon aus, dass der Effekt einer Übersättigung von Wasserstoff an der Kathodenseite bei einer Stromdichte von $1 \frac{A}{cm^2}$ bei Umgebungsdruck einen Anteil von 98 % am Wasserstoff-Gas-Crossover ausmacht. Dieser Anteil verringert sich durch einen Anstieg des Drucks, insbesondere durch den kathodenseitigen Druck. Bei einem Kathodendruck von 20 bar und bei gleichbleibender Stromdichte von $1 \frac{A}{cm^2}$ fällt der Effekt auf einen Anteil von 53 %. Der Effekt des Wasserstoff-Crossovers durch Übersättigung ist weitgehend druckabhängig und wird nur durch die verbesserte Wasserstoffsättigung in Wasser bei steigendem Druck beeinflusst.

6.3.3 Weitere Crossover-Effekte

Die gesamte permeable Wasserstoffflussdichte setzt sich aus Stoffdiffusion und Differenzdruck zusammen und kann mit

$$\Phi_{H_2}^{en} = \varepsilon_{H_2}^{dif} \frac{p_{H_2}^{cat} - p_{H_2}^{an}}{d} + \varepsilon_{H_2}^{dp} \frac{p_{H_2}^{cat} - p_{O_2}^{an}}{d} A_{O_2} = \left(\frac{\varepsilon_{H_2}^{dif}}{\varepsilon_{O_2}^{dif}} \right) \frac{1}{2} A_{H_2} \quad (6.15)$$

dargestellt werden.

Der Partialdruck von Wasserstoff auf der Anode ist

$$p_{H_2}^{an} = p_{H_2}^{cat} \frac{\Phi_{H_2}^{en}}{\Gamma_{O_2} + \Phi_{H_2}^{en}}, \quad (6.16)$$

die gesamte permeable Wasserstoffflussdichte ist somit

$$\Phi_{H_2}^{en} = \varepsilon_{H_2}^{dif} \frac{p_{H_2}^{cat}}{d} + \varepsilon_{H_2}^{dp} \frac{p_{H_2}^{cat} - p_{O_2}^{an}}{d}. \quad (6.17)$$

Der Wasserstoffanteil im Sauerstoff auf der Anodenseite der Membran kann mit

$$\Phi_{H_2}^{en} = \frac{\Phi_{H_2}^{en}}{\Gamma_{O_2} + \Phi_{H_2}^{en}} * 100 \% \quad (6.18)$$

berechnet werden. Die Permeation des Wasserstoffs durch die Membran von der Kathode zur Anode wird im Verhältnis zur Wasserstoffflussdichte und zur Sauerstoffproduktionsrate auf der

Anodenseite gesetzt. Somit entsteht ein Wasserstoff-in-Sauerstoff-Verhältnis auf der Anodenseite. [SCF+13, 14929ff]

Der Faraday-Wirkungsgrad

$$\eta_F = 1 - \frac{\Phi_{H_2}}{\Gamma_{H_2}} - 2 \frac{\Phi_{O_2}}{\Gamma_{H_2}} \quad (6.19)$$

setzt sich aus Flussdichte sowie der Produktionsrate von Wasserstoff und Sauerstoff zusammen. Der Spannungsabfall ergibt sich aus der Stromdichte j multipliziert mit dem Membranwiderstand. Letzterer ist definiert als Verhältnis von Dicke d und Leitfähigkeit σ der Membran.

$$U_\Omega = j * \frac{d}{\sigma} \quad (6.20)$$

Die benötigte Wärme zur Elektrolyse wird über die Überspannung produziert, sodass die Wärmeenergie nicht für den Wirkungsgrad der Spannung

$$\eta_U = \frac{E_{rev}}{U_N + U_\Omega} \quad (6.21)$$

berücksichtigt wird. Zur Berechnung des Wirkungsgrads werden die Ohm'schen Verluste, die Nernst-Spannung mit verpresster Elektrolyse sowie die reversible Spannung einbezogen. [SCF+13, 14929ff.]

6.3.3.1 Elektrolyse

In der Abbildung 16 bei Punkt 1 ist der schematische Ablauf der Wasserelektrolyse abgebildet. H_2O gelangt an die Katalysatorschicht IrO_2 und an die Membran. Aufgrund der Struktur der Membran wandern bei der PEM-Elektrolyse $2H^+$ durch die Membran zur Kathodenseite hindurch. Die Struktur ist gekennzeichnet von unterschiedlichen Ladungen und kleinen Kanälen, sodass das Wasserstoffion durch Ladungsverschiebungen hindurchdiffundieren kann. Auf der Kathodenseite verbinden sich $2H^+$ mit $2e^-$ zu H_2 (siehe Kapitel 2). Auf der Anodenseite entsteht $\frac{1}{2}O_2$ als Nebenprodukt.

6.3.3.2 Wasser-Sog

Der Wasser-Sog-Effekt wird in Abbildung 16 als Punkt 2 dargestellt. Neben Wasserstoff diffundiert zusätzlich Wasser durch die Membran von der Anoden- zur Kathodenseite. Dabei werden auch Sauerstoffmoleküle mitgezogen und können ein Sauerstoff-Crossover gemäß

$$\Phi_{O_2}^{drag} = \frac{j}{F} \xi \frac{p_{O_2}^{an} S_{O_2}}{c(H_2O)} \quad (6.22)$$

verursachen. Bei der Membran Nafion[®] N117 beträgt der Sog-Koeffizient

$$\xi = 0,0134 \frac{1}{K} * T + 0,03 \quad (6.23)$$

[SCF+13, 14925]. Diesem Crossover stehen jedoch die Struktur und Dicke der Membran, ggf. ein Differenzdruck (hohes Druckniveau auf der Kathodenseite im Vergleich zur Anodenseite), der Diffusionseffekt sowie eine Rekombination am Katalysator Platin gegenüber. Die Sauerstoffkonzentration sinkt beim Durchschreiten der Membran aufgrund dieser Effekte und das gesamte Sauerstoff-Crossover gilt dadurch als vernachlässigbar [SCF+13, 14925]. Gleichzeitig zur fördernden Wirkung auf das Sauerstoff-Crossover hat der Wasser-Sog-Effekt eine das Wasserstoff-Crossover hemmende Wirkung [SCF+13, 14925ff.]. [SCF+13, 1492ff.] gehen davon aus, dass sich an der Kathodenseite der Membran ein größerer Teil vom gelösten Wasserstoff in Wasser befindet. Durch den Wasser-Sog-Effekt kann der Wasserstoff eine Verbindung mit Wasser eingehen und das Crossover verringert werden. Somit resultiert

$$\Phi_{H_2}^{drag} = -\frac{j}{F} \xi \frac{p_{H_2}^{cat} S_{H_2}}{c(H_2O)}, \quad (6.24)$$

wobei das negative Vorzeichen die gegenläufige Permeation angibt.

6.3.3.3 Diffusion

Bei einer fortlaufenden Elektrolyse stellt sich erzwungenermaßen ein Konzentrationsgefälle über die Membran ein. In Abbildung 16 ist dieser Effekt in Punkt 3 dargestellt. Der produzierte Wasserstoff sammelt sich auf der Kathodenseite und die Konzentration des Wasserstoffs ist im Vergleich zur Anodenseite deutlich erhöht. Der entstehende Konzentrationsunterschied lässt den osmotischen Druck weiter steigen. Aufgrund eines natürlich ablaufenden physikalischen Prozesses, der auf der Eigenbewegung der Teilchen basiert, findet eine Diffusion (Osmose) der Wasserstoffprotonen durch die Membran statt. Dabei wird mit steigender Entropie ein Ausgleich der Gaskonzentration im gesamten System angestrebt. Für Sauerstoff gelten komplementär ein steigender osmotischer Druck und ein natürlicher Ausgleichsprozess von der Anoden- zur Kathodenseite.

Mit laufender PEM-Wasserelektrolyse vergrößert sich das Konzentrationsgefälle und lässt den osmotischen Druck (Diffusionsdruck) weiter steigen.

Der Diffusionsprozess (Osmose) über eine Membran wird mathematisch durch

$$\Phi^{dif} = D \frac{\Delta c}{d} \quad (6.25)$$

dargestellt. Der Diffusionskoeffizient D , der Konzentrationsunterschied Δc und die Dicke d der Membran haben Einfluss auf den Diffusionsfluss. Je dicker die Membran, desto weniger Diffusion ist möglich. Jedoch steigt mit einer dickeren Membran gleichzeitig der Ohm'sche Widerstand an. Die steigenden Ohm'sche Widerstände haben keinen direkten Einfluss auf die unterschiedlichen Cross-Over-Effekte [SCF+13, 14925ff.].

6.3.3.4 Differenzdruck

Um eine nachfolgende Verdichtung durch einen Verdichter zu vermeiden, gibt es die Möglichkeit, eine Hochdruckelektrolyse durchzuführen. Diese kann bei gleichem Druck auf beiden Seiten (*balanced*) oder ungleichem Druck an der Kathode und Anode (*unbalanced*) ablaufen. Der Vorteil einer Hochdruckelektrolyse im Vergleich zu einer Verdichtung mit einem Kompressor ist der geringere Energiebedarf für das Gesamtsystem aus Elektrolyse und Verdichtung.

Bei einer ungleichen (*unbalanced*) Elektrolyse wird die Anodenseite drucklos und die Kathodenseite bei einem hohen Druck geführt. Die entstehende Druckdifferenz

$$\Delta p = p_{H_2}^{cat} - p_{O_2}^{an} \quad (6.26)$$

über die Membran hat einen verstärkenden Effekt auf das Wasserstoff-Crossover. Die Flussdichte durch die Membran,

$$\Phi^{dif} = \varepsilon^{dif} \frac{\Delta p}{d}, \quad (6.27)$$

hängt von der Permeabilität

$$\varepsilon_{H_2}^{dp} = \varepsilon^{dif}, \quad (6.28)$$

der Druckdifferenz Δp und der Membrandicke d ab [SCF+13, 14924]. Analog zu den bereits beschriebenen Crossover-Effekten hat die Dicke der Membran einen hohen Einfluss auf das Wasserstoff-Crossover. In Abbildung 16 ist dieser Effekt in Punkt 4 dargestellt.

6.3.3.5 Rekombination

In Punkt 5 bei Abbildung 15 ist der Effekt der Rekombination dargestellt. Aufgrund der Struktur der Membran, der Druckdifferenz von Anoden- zu Kathodenseite und des Wasser-Sogs mit gleichzeitiger Auflösung des Sauerstoffs im Wasser findet eine Sauerstoffdiffusion nur in

einem sehr geringen Maße statt. Bei [SCF+13, 14925ff.] und [BHPS13, 577ff.] wird diese Sauerstoffdiffusion bei weiteren Betrachtungen und Berechnungen vernachlässigt. Jedoch findet aufgrund des osmotischen Drucks trotz dieser gegenläufigen Effekte eine Diffusion durch die Membran statt. Der von der Anoden- zur Kathodenseite diffundierte Sauerstoff rekombiniert mittels des Platin-Katalysators an der Kathode wieder zu Wasser. Durch den Einsatz des Katalysators ist eine Vermischung der beiden Gase auf der Kathodenseite und somit die Gefahr der Entstehung eines explosiven Gasgemischs deutlich reduziert.

6.3.3.6 Spannungsverluste

Während die Faraday-Verluste das Gas-Crossover bestimmen, wird die Spannungseffizienz durch Aktivierungsverluste, Massentransportverluste und Ohm'sche Verluste beeinflusst.

Ohm'sche Verluste treten besonders durch die hohen Quellspannungen aufgrund Ohm'scher Widerstände auf. Diese werden durch Material, Temperatur und Wassergehalt der Membran beeinflusst. Eine dünne Membran weist einen kleineren Ohm'schen Widerstand auf, dickere Membranen hingegen niedrigere Faraday-Verluste und eine höhere statische Stabilität. Zusätzlich wirkt der Kontaktwiderstand zwischen den Materialien innerhalb des Stacks negativ auf den Ohm'schen Widerstand.

Eine Verringerung der Ohm'schen Verluste wird durch eine hydraulische Verdichtung bei der PEM-Elektrolyse erreicht. Hierbei wird der Kontaktwiderstand einzelner Stack-Materialschichten durch eine homogene hydraulische Verdichtung verringert und ein qualifiziertes Wassermanagement an der Membran erreicht. Zusätzlich wird eine gleichbleibende Temperierung durch das hydraulische Medium gewährleistet.

6.4 Simulationskoeffizienten und -parameter

Mit dem Ziel einer vergleichenden Untersuchung von unterschiedlichen Möglichkeiten zur Herstellung von hoch verdichtetem Wasserstoff und/oder Sauerstoff wird im Rahmen dieser Arbeit eine Modellbildung vorgenommen.

Das mathematische Modell wird auf Basis der Veröffentlichungen [SCF+13 und BHPS13] aufgebaut und dient der Betrachtung des Energiebedarfs von PEM-Elektrolyseprozessen sowie der Wasserstoffverdichtung. In den genannten Veröffentlichungen wurden experimentell folgende Koeffizienten ermittelt, die in der vorliegenden Simulation Anwendung finden:

- Leitfähigkeit $[0,2 \frac{\text{S}}{\text{cm}}]$
- Änderung der freien Enthalpie ΔG in Abhängigkeit der Temperatur $[-159,6 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}]$
- Löslichkeit H_2 $[0,72 * 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{bar cm}^3}]$
- Löslichkeit O_2 $[0,8 * 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{bar cm}^3}]$
- Permeabilität H_2 $[5,31 * 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{S cm bar}}]$
- Permeabilität O_2 $[2,26 * 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{S cm bar}}]$
- Diffusionspermeabilität H_2 $[2 * 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{S cm bar}}]$ ¹
- Partialdruck Verstärkungsfaktor H_2 $[8 \frac{\text{bar cm}^2}{\text{A}}]$
- Partialdruck Verstärkungsfaktor O_2 $[9,4 \frac{\text{bar cm}^2}{\text{A}}]$
- Faraday-Konstante $[96485,33213 \frac{\text{C}}{\text{mol}}]$
- Gaskonstante $[8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}]$
- Freie Gibbs-Energie $[2,847 * 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}]$
- Temperatur [z. B. 80°C]

Die genannten Koeffizienten werden als konstant angenommen.

In der Simulation werden ausschließlich die Abhängigkeiten von den veränderbaren Parametern absoluter Druck, Stromdichte und Membrandicke berechnet und dargestellt:

- absoluter Druck [von 1 bar bis 101 bar]
- Membran [Nafion[®], Dicke: von 50 μm bis 300 μm]
- Stromdichte [von 1 $\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ bis 5 $\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$]

Mit Hilfe der Simulation wird der Energiebedarf der (Hochdruck-)PEM-Elektrolyse mit gleichzeitiger bzw. nachgelagerter Verdichtung berechnet. In jedem Simulationslauf wird ein Parameter variiert und die anderen konstant gehalten, um dessen alleinige Auswirkung auf den Prozess zu untersuchen.

¹ Veränderte Diffusionspermeabilität [Sch16, 729ff.] für H_2 : $0 \frac{\text{mol}}{\text{S cm bar}}$

Besonders signifikant wirkt sich eine Veränderung des absoluten Drucks auf den Energiebedarf der (Hochdruck-)PEM-Elektrolyse aus. Aus diesem Grund wird dieser Parameter im Folgenden intensiver untersucht. Zusätzlich werden in einem Exkurs weitere Simulationsläufe mit veränderter Stromdichte oder Membrandicke durchgeführt, um den Einfluss dieser beiden Faktoren auf den Energiebedarf zu bestimmen. Jedoch stehen diese Simulationsläufe nicht im Fokus dieser Arbeit. Zur Klärung der Ausgangsfragestellung dieser Arbeit nehmen diese Parameter eine untergeordnete Rolle ein. Der Einfluss dieser Parameter auf die PEM-Elektrolyse ohne Veränderung des absoluten Drucks sollte in einer weiterführenden Forschungsarbeit betrachtet werden.

6.5 Modellierung eines Verdichters

Eine PEM-Elektrolyse bei einem atmosphärischen Druckniveau und einem atmosphärischen Wasserstoff- und Sauerstoffausgang hat einen konstanten Energiebedarf, der sich aus den kinetischen Verlusten und reversiblen Prozessen zusammensetzt und $248,546 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ beträgt. Weitere Einflussfaktoren, wie die Faraday-Verluste, fließen aufgrund des geringen Einflusses auf den Gesamtenergiebedarf der PEM-Elektrolyse bei atmosphärischen Druckniveau nicht in die Berechnung ein.

6.5.1 Berechnungsgrundlagen der Wasserstoffverdichtung für die Simulation

Die Verdichtung des Kompressors wird mithilfe des 1. Hauptsatzes für offene Systeme berechnet (6.29).

$$q_{12} + w_{12} = h_2 - h_1 + \frac{(c_2^2 - c_1^2)}{2} + g(z_2 - z_1) \quad (6.29)$$

Für die Berechnung der reversiblen Volumenänderungsarbeit (6.30) und für die reversible technische Arbeit (6.31) gelten die Voraussetzungen der idealen Gase (6.32).

$$(W_{12}^v)_{rev} = - \int_1^2 p * dv \quad (6.30)$$

$$(W_{t12}^v)_{rev} = \int_1^2 v * dp \quad (6.31)$$

$$p * v = R * T \quad (6.32)$$

Energie kann in einem Arbeitsprozess (wie hier der Verdichtung) nicht verlustfrei in eine andere Energieform umgewandelt werden. Der dissipative, d. h. nicht umgewandelte Anteil der Energie muss daher ebenfalls berücksichtigt werden.

Ein offenes System setzt sich somit aus $(W_{t12})_{rev}$ und $(W_{t12})_{diss}$ zusammen:

$$W_{t12} = \left(\int_1^2 V dp + \frac{m}{2} (c_2^2 - c_1^2) + m * g(z_2 - z_1) \right)_{rev} + (W_{t12})_{diss} \quad (6.33)$$

Für die technische Arbeit gilt $(W_{t12})_{diss} \geq 0$. Dabei erhöht der dissipative Anteil die gespeicherte Energie im System (Medium und Maschine). Die reversible technische Vergleichsarbeit $(W_{t12})_{rev}$ ist abhängig von der Prozessführung. Diese kann beispielsweise adiabatisch, isotherm oder polytrop sein.

Der mechanische Wirkungsgrad η_{mech} (6.34) beschreibt die Verluste, die in der mechanischen Peripherie entstehen. Dadurch wird (meist thermische) Energie, an die Umgebung außerhalb des Systems abgegeben. Es handelt sich hier beispielsweise um Reibungsverluste. Der mechanische Wirkungsgrad η_{mech} gibt das Verhältnis der tatsächlich auftretenden Arbeit W_{t12} zur Kupplungsarbeit W_e (6.35) an, dabei gilt $\eta_{mech} < 1$. Die Kupplungsarbeit wird für die Überführung von Energie in eine andere Energieform benötigt, z. B. von den Dampfmaschinen zum Generator (Abbildung 17).

$$\eta_{mech} = \frac{W_{t12}}{W_e} \quad (6.34)$$

$$W_e = \frac{W_{t12}}{\eta_{mech}} \quad (6.35)$$

Innerhalb eines Systems auftretende irreversible Verluste werden auch als innere Verluste bezeichnet. Bei einer Verdichtung gibt der innere Wirkungsgrad η_i (6.36) das Verhältnis der Arbeit des reversiblen Prozesses $(W_{t12})_{rev}$ zur tatsächlich auftretenden Arbeit (W_{t12}) an. Es gilt $\eta_i < 1$.

$$\eta_i = \frac{(W_{t12})_{rev}}{W_{t12}} \quad (6.36)$$

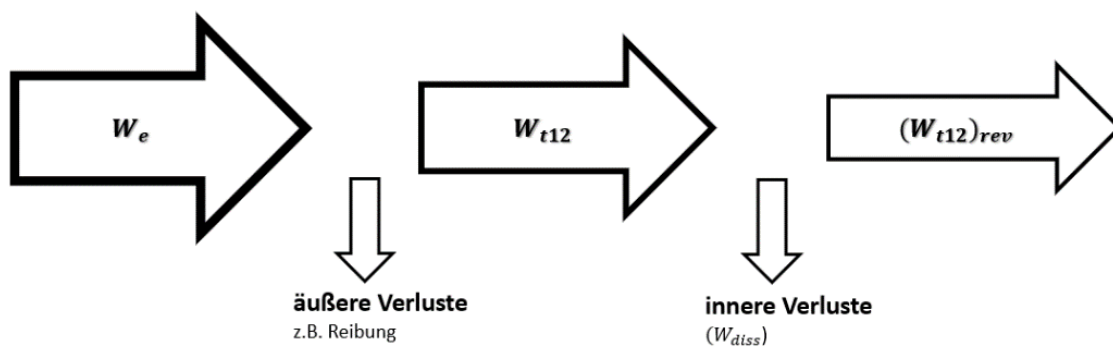


Abbildung 17: Energieflussdiagramm für Verdichter. (Quelle: technische Thermodynamik Prof. Dr. Klug [ZteDy])

Der mechanische Wirkungsgrad eines Verdichters muss aufgrund der unterschiedlichen Arten und Funktionsweisen von Verdichtern individuell bestimmt werden. In dieser Arbeit wird für die Berechnung des mechanischen Wirkungsgrads sowie der technischen Arbeit W_{t12} des Verdichters der mechanische Wirkungsgrad aus der Literatur entnommen [BHPS13, 576ff.].

Der Gesamtwirkungsgrad bei Verdichterprozessen ist das Produkt aus dem mechanischen Wirkungsgrad η_{mech} und dem isentropen Wirkungsgrad η_i .

$$\eta_{gesamt} = \eta_{mech} * \eta_i \quad (6.37)$$

Der mechanische Wirkungsgrad von Kolbenverdichter wird von [BHPS13, 576ff.] mit $\eta_{mech} = 0,9$ angegeben. Der isentropische Wirkungsgrad wird in [BHPS13, 576ff.] mit $\eta_i = 0,8$ festgelegt, sodass ein Gesamtwirkungsgrad von $\eta_{gesamt} = 0,72$ resultiert.

6.5.2 Isotherme Arbeit

Um die isotherme Kurve in Abhängigkeit vom steigenden Druck zu berechnen, wird die Anwendung des 1. Hauptsatzes der isothermen Berechnung mit den aufgeführten Parametern genutzt (6.38; 6.39). Die thermodynamische Zustandsänderung bei isothermer Temperatur bleibt unverändert.

$$c_1 = c_2, z_1 = z_2, T_1 = T_2 \quad (6.38)$$

$$h_2 - h_1 = c_p(T_2 - T_1) \quad (6.39)$$

Aus den beschriebenen Ausgangsbedingungen folgt

$$q_{12} = -w_{t12}. \quad (6.40)$$

Für eine stoffmengenspezifische Vergleichbarkeit der Simulation wird die molare Masse von Wasserstoff M_{H_2} (6.41) berechnet. Aus der spezifischen Arbeit w_{t12} (6.42) und einem definierten Wirkungsgrad η folgt die Gleichung der technischen Arbeit w_{t12} (6.44). Nach Einsetzen der Parameter ergibt sich die isotherme Arbeit zu (6.45).

$$M_{H_2} = 2,016 * 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \quad (6.41)$$

$$w_{t12} = (w_{t12})_{rev} + (w_{t12})_{diss} \quad (6.42)$$

$$\eta = \frac{(w_{t12})_{rev}}{w_{t12}} \quad (6.43)$$

$$w_{t12} = (w_{t12})_{rev} + \frac{1}{\eta-1} (w_{t12})_{rev} = \frac{(w_{t12})_{rev}}{\eta} \quad (6.44)$$

$$w_{t12 \text{ isotherm}} = \frac{1}{\eta} M * R_{H_2} * T_1 \log \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (6.45)$$

6.5.3 Berechnung des adiabaten Zustandes

Der adiabate Zustand kann mit der allgemeinen Formel der adiabaten Zustandsänderung dargestellt werden, d. h. es findet eine Zustandsänderung statt, die keinen Wärmeaustausch mit der

Umgebung außerhalb des geschlossenen Systems zulässt. Für die Berechnung der adiabaten Kurve in der Simulation wird die Formel der adiabaten Arbeit herangezogen (6.48). Hierbei ist für den adiabaten Zustand zu erkennen, dass der Energiebedarf bei steigender Verdichtung aufgrund wachsender Werte von p_2 deutlich zunimmt.

$$p_1 * v_1^k = p_2 * v_2^k = p * v^k \quad (6.46)$$

$$wt_{12adiabat} = \frac{M \kappa R_{H_2} T_1}{\eta (\kappa - 1)} \left(\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} - 1 \right) \quad (6.47)$$

6.5.4 Technische Arbeit in Abhängigkeit vom Polytropenexponenten

Zur Berechnung der technischen Arbeit eines Kompressors in einer Simulation wird ein Polytropenexponent n eingeführt ($1 < n < k$). Dadurch ist eine Annäherung der Kurve zwischen einer adiabaten ($n = 1$) und einer isothermen ($n = 1,4$) Betrachtung möglich. Es ergibt sich eine Gleichung, die die technische Arbeit unter Berücksichtigung des Polytropenexponenten darstellt (6.46). Als Bedingungen für die Gleichung gelten $p v^k = konst.$ und $v = \frac{RT}{p}$.

$$wt_{12polytrop} = \frac{M n R_{H_2} T_1}{\eta (n - 1)} \left(\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n - 1}{n}} - 1 \right) \quad (6.48)$$

6.5.5 Verdichter-Berechnung in der Simulation

Bei einer Annahme von $n = 1,2$ nähert sich die Arbeit ($wt_{12,polytrop}$) weder dem adiabaten noch dem isothermen Zustand an. Deshalb wird in dieser Arbeit neben den Randzuständen (adiabat und isotherm) der polytrope Zustand mit $n = 1,2$ verwendet.

In Abbildung 18 sind die unterschiedlichen Energiekurven bei steigender absoluter Wasserstoffverdichtung abgebildet. Es ist der unterschiedliche Energiebedarf bei adiabater, polytroper und isothermer Verdichtung zu erkennen. Der abgebildete Punkt repräsentiert den Energiebedarf unter den verwendeten Angaben von [BHPS13, 576ff.].

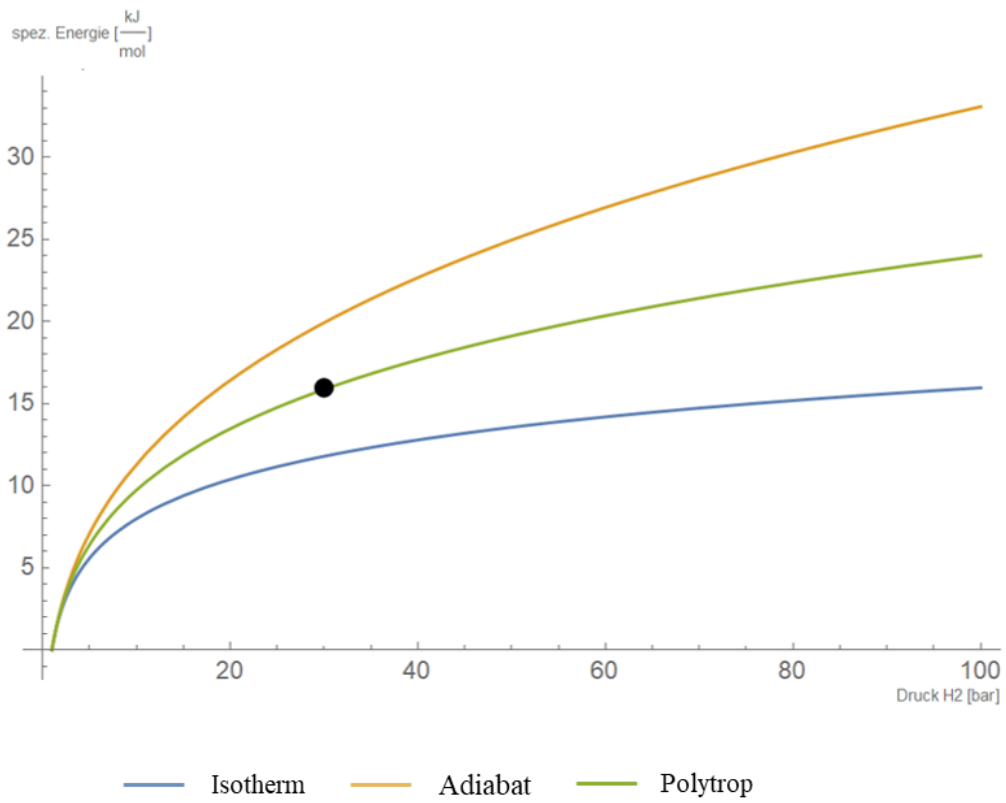


Abbildung 18: Mechanische Verdichtung; Vergleich adiabater, isothermer, polytroper Zustände.

Zusammenfassung

In Kapitel 6 wurde die Simulation für eine PEM-Hochdruckelektrolyse auf Basis von Berechnungen und Versuchen aus Veröffentlichungen (1–3) eingeführt. Die Simulation besteht aus unterschiedlichen Teilsimulationen, deren Ergebnisse miteinander verrechnet werden. Die in dieser Arbeit aufgebaute Simulation der PEM-Hochdruckelektrolyse mit einer dynamischen Betrachtung des absoluten Drucks bis < 101 bar ist aufgrund der detaillierten Betrachtung des Energiebedarfs in Bezug zu anderen Veröffentlichungen [SCF+13; BHPS13] begrenzt vergleichbar.

Der erste Teil der Simulation umfasst die eigentliche PEM-Elektrolyse auf Basis der bereits eingeführten Nernst-Gleichung. Zusätzlich werden die unterschiedlichen energetischen Einflüsse in Form von Crossover-Verlusten dargestellt. Hierbei wird erkenntlich, dass diese Einflüsse vielfältig sind, sich bei steigendem absolutem Druck verändern und verantwortlich für einen steigenden Energiebedarf sind. Die angenommenen Koeffizienten sind aus der Forschungsliteratur (1–3) entnommen und wurden in den jeweiligen Forschungsarbeiten mittels Versuchen experimentell ermittelt. Eine Veränderung der Koeffizienten verändert die Simulationsergebnisse zum Teil erheblich. Die in der Simulation verwendeten Parameter können durch eine Eingabemaske verändert werden.

Für die hier vorgenommene Simulation wurden die Koeffizienten und Parameter als konstant angenommen und sind an den stationären Betrieb einer realen PEM-Hochdruckelektrolyse angelehnt.

Im zweiten Teil wurde zur Simulation der Effizienz der Verdichter der mechanische Wirkungsgrad auf $\eta_{mech} = 0,9$ festgelegt und die technische Arbeit mittels einem Polytropenexponenten dargestellt. Die Spannbreite des Energiebedarfs zwischen der adiabaten bzw. isothermen Kompression steigt mit hohen Verdichtungsdrücken an, sodass die Ergebnisse der Verdichter-Simulation mit einem mittleren Polytropenexponenten von $n = 1,2$ angenommen wurden.

7 Beschreibung und Ergebnisse der untersuchten Varianten zur Erzeugung von Wasserstoff auf einem hohen Druckniveau

Im Folgenden werden fünf grundlegende Möglichkeiten vorgeschlagen, Wasserstoff mittels PEM-Elektrolyse zu produzieren und auf das gewünschte Druckniveau zu verdichten. Dabei steht eine vergleichende Betrachtung des Energiebedarfs in Bezug auf Wasserstoffproduktion und -verdichtung im Vordergrund, wobei die Variante mit dem geringsten Energiebedarf ermittelt werden soll. Tabelle 1, Tabelle 6 stellt die Varianten dar – im Weiteren als Wege 1a, 1b, 2, 3a und 3b bezeichnet – die zur Produktion von Hochdruck-Wasserstoff betrachtet werden.

Tabelle 6: Zusammenstellung der zu untersuchenden Varianten zur Produktion von Hochdruckwasserstoff

Bezeichnung	Beschreibung
Weg 1a , mechanische Verdichtung	PEM-Elektrolyse auf atmosphärischem Anoden- und Kathodenausgangsdruckniveau und anschließender mechanischer Verdichtung
Weg 1b , elektrochemische Verdichtung	PEM-Elektrolyse auf atmosphärischem Anoden- und Kathodenausgangsdruckniveau und anschließender elektrochemischer Verdichtung
Weg 2 , balanced	PEM-Hochdruckelektrolyse auf gleichem erhöhtem Anoden- und Kathodenausgangsdruck
Weg 3a , unbalanced	PEM-Hochdruckelektrolyse auf atmosphärischem Anodenausgangsdruck und erhöhtem Kathodenausgangsdruck
Weg 3b , variabel unbalanced	PEM-Hochdruckelektrolyse auf erhöhtem Kathodenausgangsdruck und variablem Anodenausgangsdruck (der Anodenausgangsdruck kann jeden Wert $<$ Kathodendruck annehmen)

Ein oft verwendetes Produktionsverfahren zur Herstellung von Wasserstoff ist die PEM-Elektrolyse auf atmosphärischem oder leicht erhöhtem Druckniveau (Weg 1). Eine anschließende Verdichtung des Wasserstoffs auf den gewünschten Enddruck findet zum gegenwärtigen Stand der Technik durch konventionelle Verdichter statt. In der Regel handelt es sich um Kolben- oder Schraubenkompressoren sowie spezielle, schnelllaufende Turboverdichter (Weg 1a). Der Vorteil dieser etablierten Variante ist die hohe Verfügbarkeit von Komponenten und Materialien im Vergleich zu anderen Verdichtungsmethoden. Nachteilig sind mechanische Verluste der Verdichter; außerdem kann der mechanische Verschleiß z. B. an Kolbenringen oder Dichtungen zu kürzeren Wartungs- und Serviceintervallen des Verdichters führen.

Alternativ kann eine elektrochemische Verdichtung, wie in Kapitel 5 beschrieben, auf den PEM-Elektrolyseprozess folgen (Weg 1b). Hierbei wird der Wasserstoff mittels einer H⁺-transportfähigen Membran und elektrischer Energie verdichtet. Vorteile hierbei sind die Geräuscharmut, die gleichzeitige Wasserstoffreinigung und die Vermeidung mechanischer Verluste. Erste Forschungsergebnisse weisen auf eine hohe Zuverlässigkeit, einen hohen Differenzdruck und lange Betriebszeiten dieses Verfahrens hin. [RTD+20, 758ff.; BKS+14, 1012ff.]

Eine weitere Produktionsmöglichkeit für Wasserstoff ist die PEM-Elektrolyse auf dem gewünschten Enddruckniveau (Weg 2). In der Regel wird der PEM-Elektrolysestack hierzu in einen Druckbehälter integriert. Das benötigte Reinstwasser wird dem PEM-Elektrolyseprozess anoden- und kathodenseitig auf dem gleichen gewünschten Druckniveau zugeführt. Die an Anode und Kathode entstehenden Gase liegen dann auf dem eingestellten Ausgangsdruckniveau vor. Aufgrund des gleichen Drucks auf der Kathoden- und Anodenseiten des Elektrolyseurs wird diese Methode hier als *balanced* bezeichnet.

Eine ähnliche Möglichkeit, Wasserstoff zu produzieren und gleichzeitig zu verdichten, ist die *unbalanced* PEM-Elektrolyse (Weg 3a). Dieser Prozess der PEM-Elektrolyse läuft auf der Anodenseite bei Umgebungsdruck und mit einem erhöhten Druck auf der Kathodenseite ab. Beim Durchtritt durch die Membran werden die H-Protonen auf das höhere Druckniveau der Kathodenseite transportiert, wo die Rekombinationsreaktion zu Wasserstoff stattfindet. Ebenfalls ist es möglich, die PEM-Elektrolyse *variabel unbalanced* durchzuführen (Weg 3b). Hierbei wird der Druck des Sauerstoffs auf der Anodenseite variabel nachgeführt, sodass die Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode verringert wird, jedoch gilt stets Anodendruck < Kathodendruck.

Die beschriebenen fünf Wege bei einem Enddruck von 101 bar für Wasserstoff und Sauerstoff sind in Abbildung 19 zusammengefasst.

Der wesentliche Vorteil der Wege 1a, 1b, 3a und 3b ist, dass dabei nur Energie zur Verdichtung von Wasserstoff aufgewendet werden muss. Soll ebenfalls Sauerstoff auf hohem Druckniveau einer Nutzung zugeführt werden, bietet sich Weg 2 an.

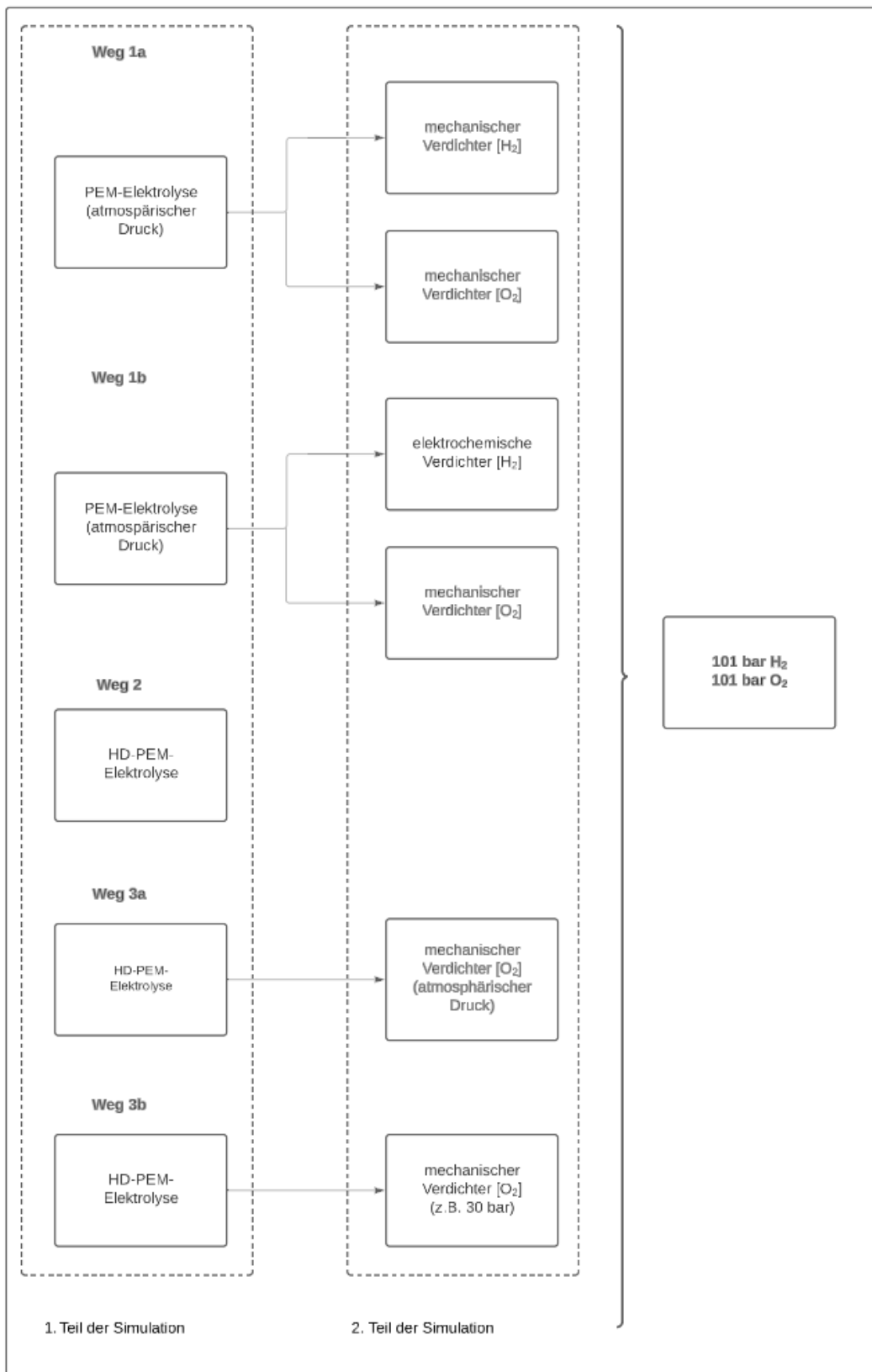


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Wege zur Wasserstoffproduktion und -verdichtung.

Der Vorteil der Methoden 2, 3a und 3b liegt im direkten Verdichten des Wasserstoffs. Auf eine nachgeschaltete Verdichtung kann verzichtet werden. Die Analyse der energetischen Verhältnisse dieser Wege bedarf gegenüber konventionellen PEM-Elektrolyseprozessen bei

Umgebungsdruck und anschließender Verdichtung (Weg 1a und 1b) jedoch einer differenzierten Betrachtung, da der Energiebedarf für die Produktion und Verdichtung von Wasserstoff von weiteren Parametern abhängt. Die wichtigsten charakteristischen Parameter, die Einfluss auf den Energiebedarf bei einem PEM-Elektrolyseur mit und ohne anschließende mechanische Verdichtung haben, sind

- Absolutes Druckniveau
- Partialdruck von Wasserstoff und Sauerstoff
- Differenzdruck von der Anode und Kathode
- Produktionsmenge im Zusammenhang mit der Stromdichte

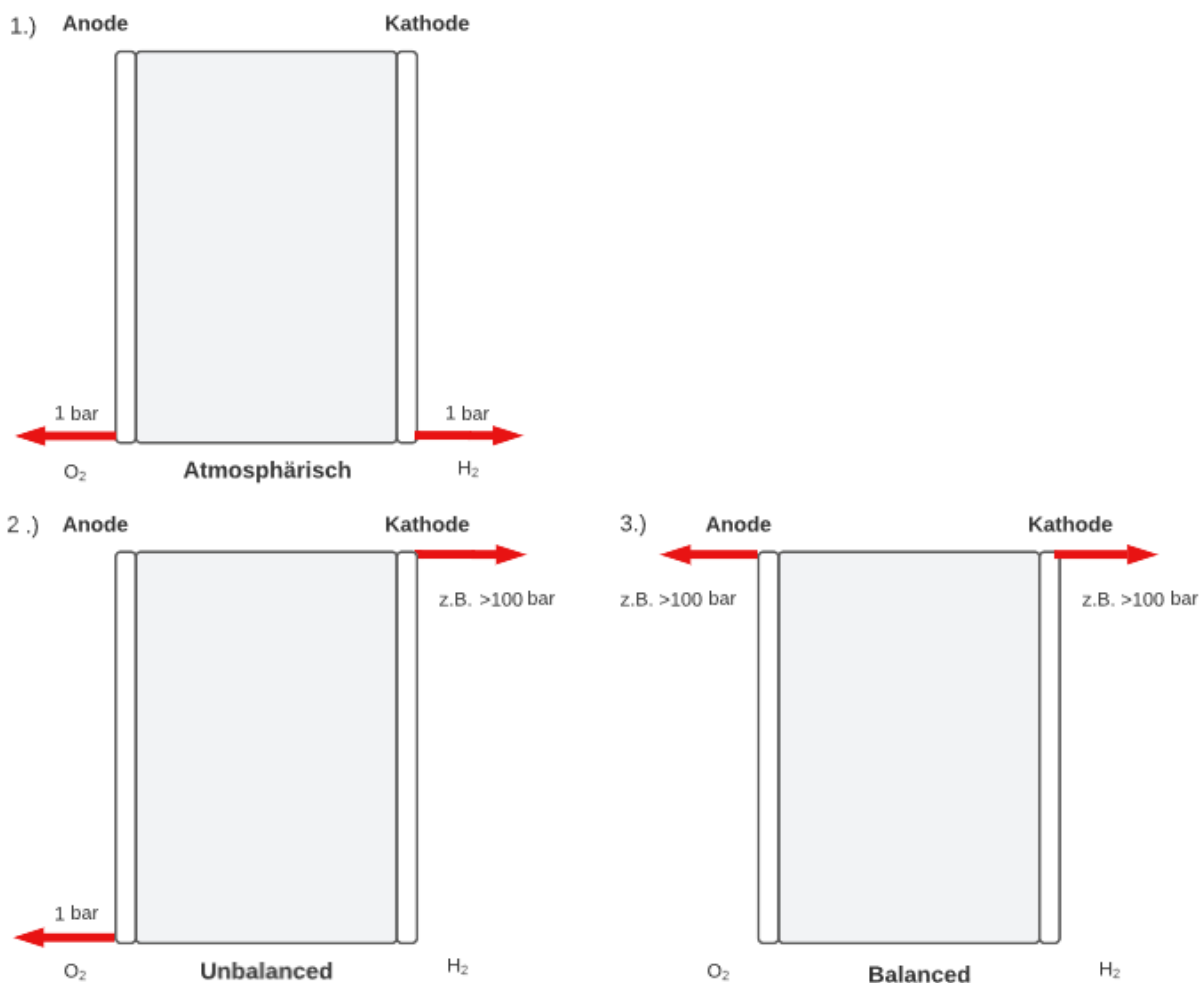


Abbildung 20: Schematische Darstellung des unterschiedlichen Sauerstoff- und Wasserstoff-Outputs [Tja17, 19].

In Abbildung 20 wird der unterschiedliche Output von Sauerstoff auf der Anodenseite und Wasserstoff auf der Kathodenseite verdeutlicht. Darstellung 1.) zeigt schematisch die PEM-Elektrolyse mit einem beidseitigen Output auf atmosphärischem Druckniveau; Darstellung 2.) die Hochdruck-PEM-Elektrolyse mit einem atmosphärischen Sauerstoff-Output und einem

Wasserstoff-Output auf 100 bar (*unbalanced*); Darstellung 3.) die Hochdruck-PEM-Elektrolyse in der *balanced* Variante, sodass der Output von Sauerstoff und Wasserstoff auf gleichem Druckniveau erfolgt, hier bei 100 bar.

7.1 Weg 1: PEM-Elektrolyse mit mechanischer und elektrochemischer Verdichtung

Abbildung 21 zeigt eine schematische Darstellung der PEM-Elektrolyse mit anschließender Verdichtung. Dargestellt ist die Verdichtung mit einem mechanischen Kolbenverdichter (Weg 1a) und einem elektrochemischen Verdichter (Weg 1b).

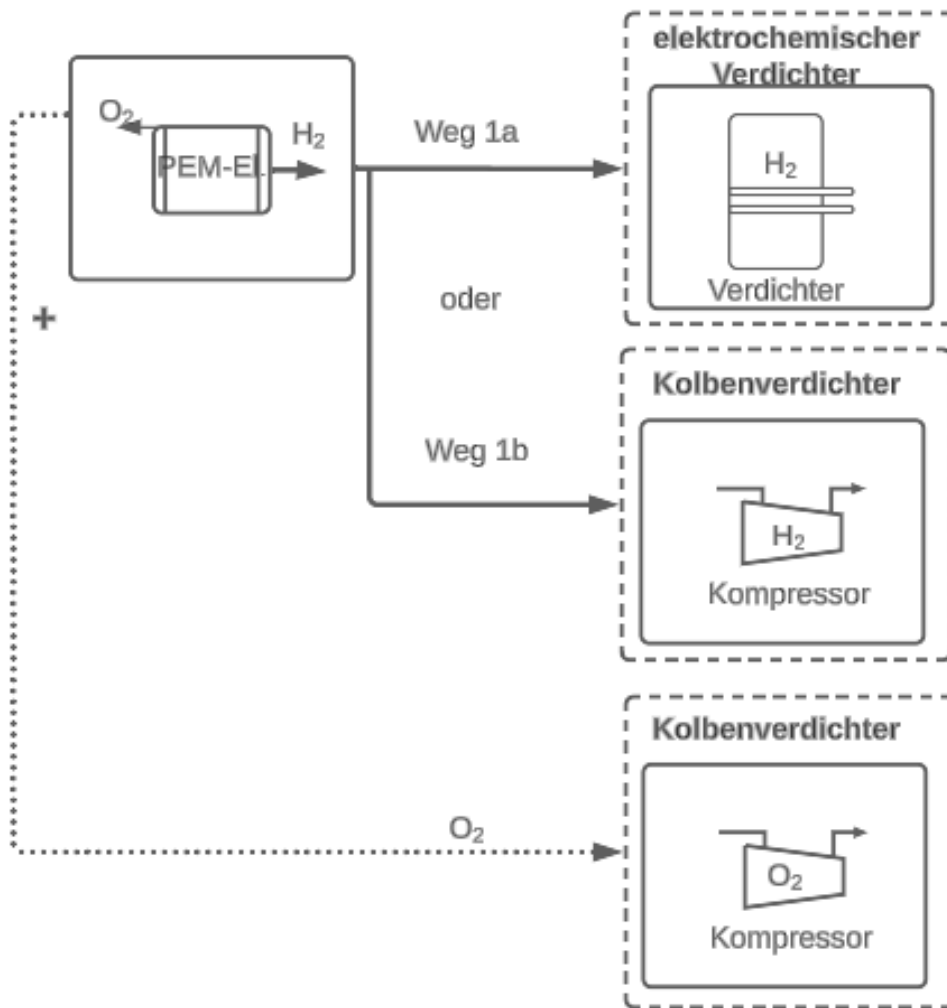


Abbildung 21: PEM-Elektrolyse mit anschließender mechanischer oder elektrochemischer Verdichtung (Weg 1a und Weg 1b) sowie Ergänzung um einen Kolbenverdichter für Sauerstoff.

Da in der Modellierung der Energiebedarf für die Sauerstoffverdichtung auf Basis der Simulationen für Kolbenverdichter berechnet wird, ist in

Abbildung 21 eine zusätzliche Sauerstoffverdichtung mithilfe eines solchen Kolbenverdichters schematisch dargestellt. Um einen Vergleich in Bezug auf den Energiebedarf mit Weg 2 (*balanced*) durchführen zu können, müssen die Endzustände von Wasserstoff und Sauerstoff identisch sein. Das Verdichtungsniveau für beide Wege liegt bei 101 bar.

Bei der Betrachtung von Weg 1a und 1b wird eine PEM-Elektrolyse unter atmosphärischem Druck (1 bar) zugrunde gelegt. Nach Trocknung wird der Wasserstoff mithilfe eines Verdichters auf 101 bar verdichtet. Die PEM-Elektrolyse findet in einer isothermen Betrachtung mit einem Temperaturniveau von konstant 80°C statt. Nach der Nernst-Gleichung (5.7) beläuft sich der gesamte Energiebedarf für die PEM-Elektrolyse auf $248,62 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Der Anteil des reversiblen Prozesses liegt bei $229,04 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und die kinetischen Verluste bei $17,16 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (Tabelle 7). In der Simulation von Weg 1a und 1b liegt der Faraday-Verlust bei atmosphärischen Druckverhältnissen bei $2,36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Tabelle 7: Reversibler Energiebedarf, reversibler & kinetischer Energiebedarf sowie Gesamtenergiebedarf der PEM-Elektrolyse bei $p = 1$ bar. Außerdem sind die Faraday-Verluste dargestellt.

Druck [bar] bei $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$	$E_{\text{Reversibel}}$ [kJ/mol]	$E_{\text{Rev.+Kin.}}$ [kJ/mol]	$E_{\text{kinetische Verluste}}$ [kJ/mol]	$E_{\text{Ges.Elektrolyse.}}$ [kJ/mol]	$E_{\text{Faraday-Verluste.}}$ [kJ/mol]
1	229,035	246,19	17,155	248,623	2,433

In Tabelle 8 wird der Gesamtenergiebedarf von Weg 1 mit einer nachgelagerten Kolben- und elektrochemischen Verdichtung dargestellt. Es ist festzustellen, dass mit steigendem absolutem Druck die nachgelagerte elektrochemische Verdichtung $14,98 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ weniger Energie benötigt als die Verdichtung mit dem Kolbenverdichter.

Tabelle 8: Unterschiedlicher Energiebedarf für die Herstellung und Verdichtung von Wasserstoff auf einem Druckniveau von 1 bar, 51 bar und 101 bar.

Druck [bar] bei $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$	Kolbenverdichter H_2 [kJ/mol]	Elektrochemische Verdichtung H_2 [kJ/mol]
1	248,62	248,62
51	270,378	258,36
101	275,83	260,85

7.2 Ergebnisse der PEM-HD-Elektrolyse für die Wege 2, 3a und 3b

7.2.1 Unterschiede zwischen den Wegen 2, 3a und 3b

In den Simulationsabläufen wird nur der absolute Druck verändert und der daraus resultierende Energiebedarf ermittelt. In Weg 2 (*balanced*) ist das Druckniveau am Anoden- (Sauerstoff) und Kathodenausgang (Wasserstoff) der PEM-Hochdruckelektrolyse gleich. Im Falle von Weg 3a und 3b (*unbalanced* und *variabel unbalanced*) unterscheidet sich der Ausgangsdruck von Wasserstoff und Sauerstoff. Der Anodenausgangsdruck (Sauerstoff) wird im Rechenmodell auf atmosphärischem Druckniveau angenommen. Eine zusätzliche Sauerstoffverdichtung in weiteren Simulationsabläufen hat in Abhängigkeit zum Sauerstoffausgangsdruck einen Einfluss auf den gesamten Energiebedarf der PEM-Elektrolyseprozesse mit anschließender Verdichtung. Dieser kann jedoch bei Weg 3b (*variabel unbalanced*) variieren.

In Weg 3b (*variabel unbalanced*) wird die Bedingung Anodenausgangsdruck < Kathodenausgangsdruck erfüllt, da hier das Druckniveau des Wasserstoffs größer ist als der Ausgangsdruck des Sauerstoffs. Schematisch veranschaulicht ist dies in Abbildung 22.

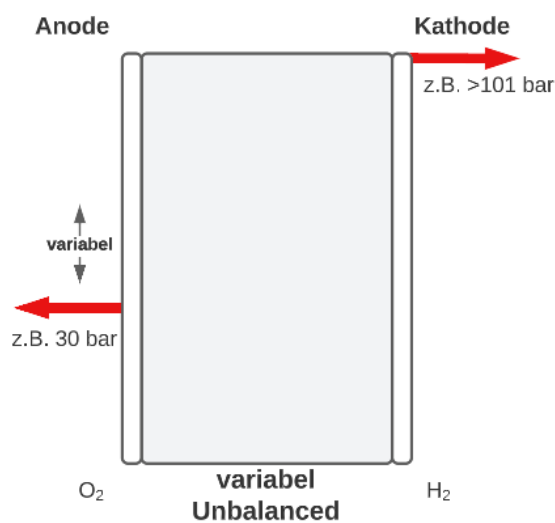


Abbildung 22: Schematische Darstellung der PEM-Hochdruckelektrolyse Typ *variable unbalanced* (Weg 3b).

In Abbildung 22 ist der Kathodenausgangsdruck von Wasserstoff konstant. Das Druckniveau auf der Anodenseite kann variabel angepasst werden. Beispielhaft wird hier ein Sauerstoffausgangsdruck von 30 bar und ein Differenzdruck von 70 bar zwischen dem Anoden- und Kathodenausgang angenommen.

7.2.2 Ergebnisse für Weg 2 (*balanced*)

Der steigende absolute Druck, insbesondere auf der Anoden- und Kathodenseite des Elektrolysestacks, hat einen signifikanten Einfluss auf den Energiebedarf der PEM-Elektrolyse für Weg 2 (*balanced*). Dies erklärt den kontinuierlichen Anstieg aller Energiebedarfskurven in Abbildung 23.

Die reversible Kurve in Abbildung 23 steigt bei geringem absolutem Druck stark an und flacht mit steigendem absolutem Druck ab. Die in der Abbildung 23 dargestellte gestrichelte Energiebedarfskurve, in der zusätzlich die kinetischen Verluste aufsummiert sind, verläuft parallel oberhalb der reversiblen Kurve. Die Verschiebung resultiert aus der Summation der reversiblen Kurve mit den konstanten kinetischen Verlusten, die bei einer PEM-Elektrolyse entstehen. Die kinetischen Verluste betragen $17,155 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und bleiben bei der Erhöhung des absoluten Drucks konstant.

Die Kurve des Gesamtenergiebedarfs (Abbildung 23) ist die Summe aus kinetischen und Faraday'schen Verlusten und der reversiblen Energiebedarfskurve. Mit einem kontinuierlich ansteigenden Druck nimmt der Gesamtenergiebedarf aufgrund der wachsenden Faraday-Verluste zu. Die Steigung der Gesamt-Energiebedarfskurve ist dadurch signifikant größer als die Steigung der Energiebedarfskurve des reversiblen Prozesses und der Energiebedarfskurve der kinetischen Verluste.

Bei Weg 2 (*balanced*) werden Wasserstoff und Sauerstoff auf das gewünschte Druckniveau verdichtet. Mit steigendem absolutem Druck nimmt der Energiebedarf der PEM-Hochdruckelektrolyse zu (siehe Tabelle 9). Es zeigt sich, dass die Gesamtverluste des Systems an der Membran mit steigendem Druck ebenfalls zunehmen. Aufgrund der Faraday-Verluste kann von einem Effizienzverlust der Zelle bei kontinuierlich steigendem absolutem Druck ausgegangen werden.

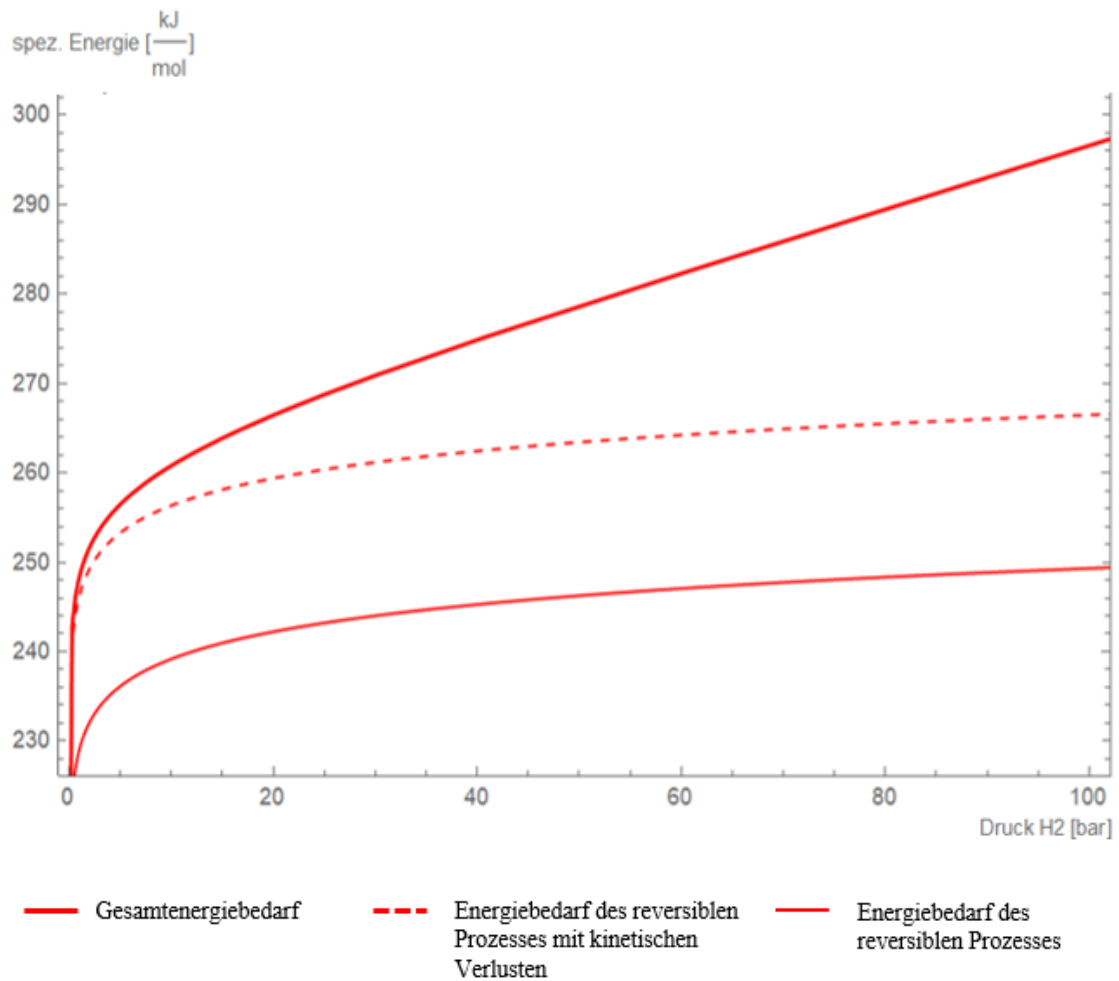


Abbildung 23: Energiebedarfskurve für Weg 2 (*balanced*) in kJ/mol bis $p = 101$ bar; ($T = 80$ °C).

Tabelle 9: Reversibler Energiebedarf, reversibler und kinetischer Energiebedarf sowie Gesamtenergiebedarf der PEM-Elektrolyse Weg 2 (*balanced*) [80°C] mit der Voraussetzung $\epsilon_{H_2}^{dp} = 0$ [Sch16, 729ff.]. Zusätzlich sind die Faraday-Verluste in kJ/mol dargestellt.

Druck [bar]; 80°C	Rev. PEM-Elektrolyse [kJ/mol]	Rev.+Kin. PEM-Elektrolyse [kJ/mol]	Faraday-Verluste [kJ/mol]	Ges. PEM-Elektrolyse [kJ/mol]
1	229,035	246,190	2,433	248,623
11	239,596	256,751	5,361	262,112
21	242,444	259,599	8,338	267,937
31	244,159	261,314	11,396	272,710
41	245,390	262,545	14,535	277,080
51	246,351	263,507	17,755	281,262
61	247,140	264,295	21,058	285,353
71	247,809	264,964	24,444	289,408
81	248,389	265,544	27,918	293,462
91	248,902	266,057	31,480	297,537
101	249,361	266,516	35,133	301,649

In Tabelle 9 sind die Energieanteile der reversiblen PEM-Elektrolyse, der Summe aus reversibler PEM-Elektrolyse und den kinetischen Verlusten, sowie die Faraday Verluste dargestellt. Die kinetischen Verluste bleiben bis 101 bar konstant bei $17,155 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Zurückzuführen ist das auf die Unveränderbarkeit der Ohm'schen Verluste. Daher kann von einer Unabhängigkeit der kinetischen Verluste vom steigenden absoluten Druck ausgegangen werden.

Der Anstieg des reversiblen Energiebedarfs der PEM-Elektrolyse ist auf den steigenden absoluten Druck, aufgrund der energetischen Abhängigkeit, zurückzuführen,

7.2.3 Ergebnisse für die Wege 3a und 3b

Der gleichbleibende atmosphärische Druck des Sauerstoffs für Weg 3a und 3b hat für die Energienachfrage den Vorteil, dass der gesamte Energiebedarf der PEM-Elektrolyse geringer ist als in Weg 2, da in Weg 2 zusätzliche Verdichtungsenergie für Sauerstoff benötigt wird.

Durch den starken Anstieg der Faraday-Verluste bei zunehmendem absolutem Druck und die konstanten kinetischen Verluste steigt der Energiebedarf jedoch stark an (Abbildung 24).

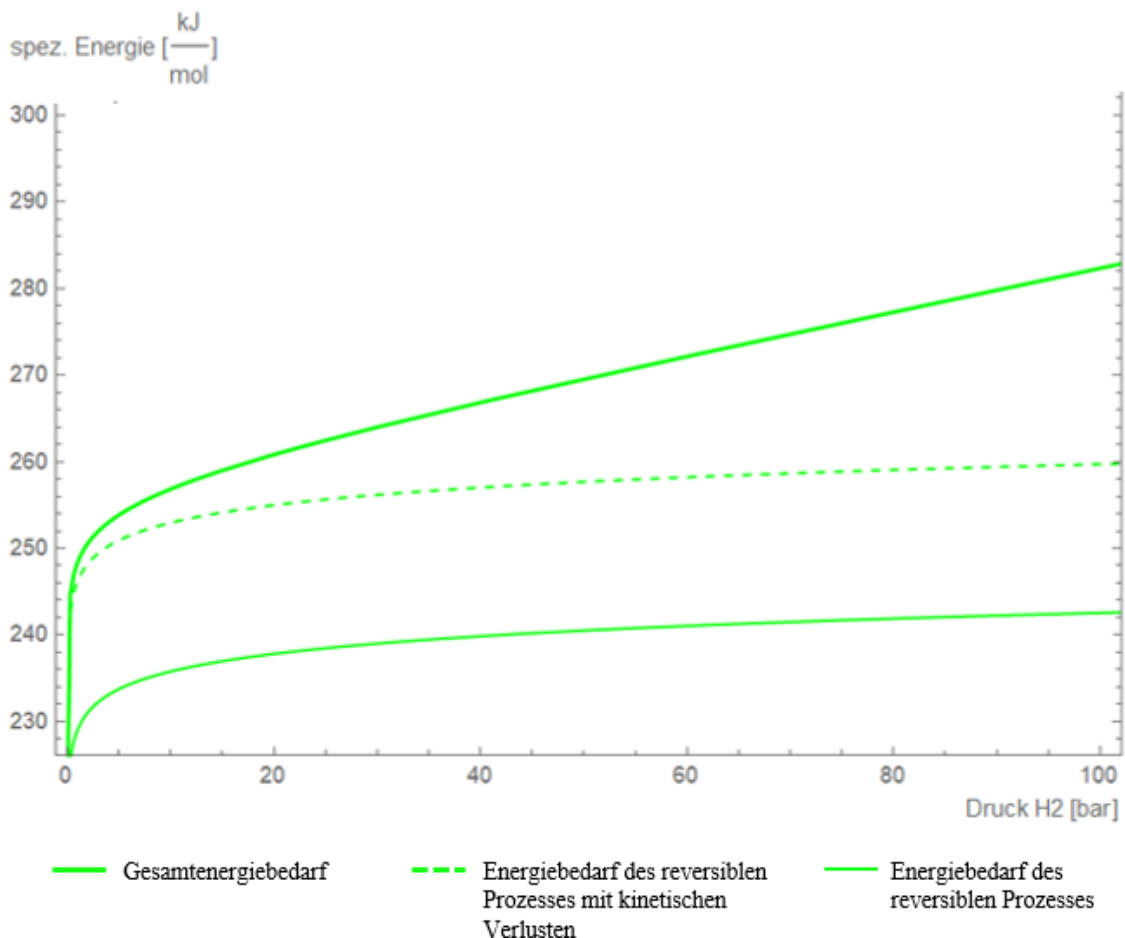


Abbildung 24: Energiebedarfskurve für Weg 3 (*unbalanced*) in kJ/mol bis $p = 101$ bar; ($T = 80^\circ\text{C}$).

Bei Weg 3a (*unbalanced*) steht der starke Anstieg der Faraday-Verluste in direktem Zusammenhang mit der Druckdifferenz und dem Konzentrationsgefälle zwischen Anode und Kathode. In Weg 3b (*variabel unbalanced*) zeigt sich, dass dieser Einfluss von der Größe der Druckdifferenz und des Konzentrationsgefälles abhängig ist. Das bedeutet, je größer die Druckdifferenz und das Konzentrationsgefälle von Wasserstoff und Sauerstoff über die Membran ist, desto größer ist der Einfluss auf die Faraday-Verluste.

7.2.4 Vergleich der Ergebnisse für Weg 2 (*balanced*) und 3a (*unbalanced*)

Da die Druckdifferenz bei Weg 3a deutlicher ausfällt als bei Weg 3b (*variabel unbalanced*), fokussiert sich der folgende Vergleich auf Weg 3a. An dieser Stelle bleibt festzuhalten, dass Weg 3b die potenziell gleichen Ergebnisse widerspiegelt, der Energiebedarf jedoch in signifikant geringerem Ausmaß abhängig von der gewählten Druckdifferenz über die Anode und Kathode ist.

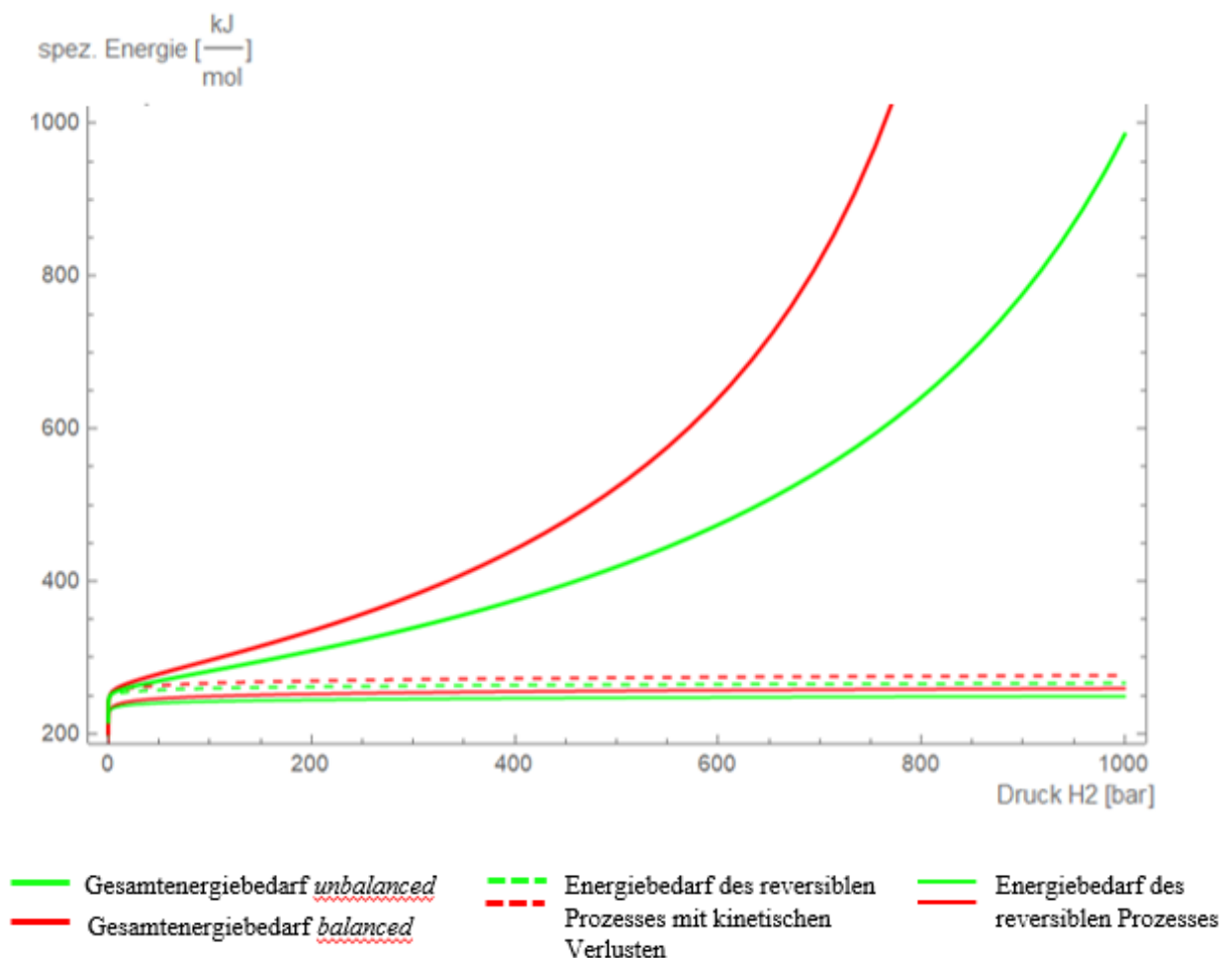


Abbildung 25: Vergleich der Energiebedarfe für Simulationen *balanced* (Weg 2) und *unbalanced* Weg 3a bis $p = 1000$ bar in kJ/mol.

Der Vergleich der reversiblen Energiebedarfskurven zeigt für Weg 3a (*unbalanced*) einen Anstieg der Energiebedarfskurve an, der durch die steigende Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode mit zunehmendem absolutem Druck größer wird. Die reversible Energiebedarfskurve von Weg 2 (*balanced*) zeigt im Vergleich zu Weg 3a (*unbalanced*) einen stärkeren Anstieg. Da bei Weg 2 (*balanced*) eine zusätzliche Verdichtung von Sauerstoff erforderlich ist, liegt der Energiebedarf im Vergleich zu Weg 3a (*unbalanced*) trotz der signifikanten Druckdifferenz in Bezug auf den Output der Kathodenseite um 6% höher (siehe Tabelle 10, Δ Weg 2 – Weg 3a).

Bei der Betrachtung der Gesamtenergiebedarfskurven in Abbildung 25 ist zu erkennen, dass der Energiebedarf von Weg 3a (*unbalanced*) im unteren Bereich des absoluten Druckanstiegs dem Energiebedarf von Weg 2 (*balanced*) entspricht.

Tabelle 10: Vergleich reversibler Energiebedarf bei den PEM-Elektrolyse-Varianten *balanced* und *unbalanced*.

Druck [bar]; 80 °C	Weg 2 (balanced) Rev. PEM-Elektrolyse [kJ/mol]	Weg 3a (unbalanced) Rev. PEM-Elektrolyse [kJ/mol]	Δ Weg 2 (balanced)-Weg 3a (unbalanced) [kJ/mol]
1	229,04	229,04	0
11	239,6	236,08	3,52
21	242,44	237,97	4,47
31	244,16	239,12	5,04
41	245,39	239,94	5,45
51	246,35	240,58	5,77
61	247,14	241,11	6,04
71	247,81	241,55	6,26
81	248,39	241,94	6,45
91	248,9	242,28	6,62
101	249,36	242,59	6,78

Aus Tabelle 11 ist zudem ersichtlich, dass die Faraday-Verluste bei einem geringen absolutem Druckniveau unwesentlich beeinflusst werden. Beide Wege haben dabei einen Energiebedarf von $2,43 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Dieser wird durch den Effekt des Konzentrationsausgleichs von Wasserstoff und Sauerstoff verursacht. Die kinetischen Verluste ($17,155 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) sowie der reversible Prozess sind die dominanten Effekte für den Energiebedarf. Die Differenz der Faraday-Verluste zwischen Weg 2 und Weg 3a steigt mit zunehmendem Druck an (Tabelle 11). Dieser Effekt wird deutlicher, je höher der Druck ansteigt (Abbildung 25).

Der Diffusionsdruck findet zusätzlich über den Konzentrationsausgleich von Sauerstoff auf der Anodenseite und Wasserstoff auf der Kathodenseite statt, sodass es eine Ausgleichsdiffusion von Wasserstoff und Sauerstoff über die Membran gibt. Der Effekt des Konzentrationsausgleichs erklärt auch in Weg 2 die steigenden Faraday-Verluste in Abhängigkeit vom steigenden absoluten Druck. Offensichtlicher ist dies durch die zusätzliche Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff in Weg 2 (*balanced*). Eine stärkere Rekombination von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser in beiden Wegen ist die Folge.

Tabelle 11: Vergleich der Faraday-Verluste bei den Varianten *balanced* und *unbalanced*.

Druck [bar]; 80°C	Weg 2 (balanced) Faraday-Verluste [kJ/mol]	Weg 3a (unbalanced) Faraday-Verluste [kJ/mol]	Δ Faraday-Verluste Weg 2(balanced)- Weg 3a (unbalanced) [kJ/mol]
1	2,43	2,43	0,00
11	5,36	4,00	1,36
21	8,34	5,56	2,78
31	11,40	7,13	4,26
41	14,54	8,73	5,81
51	17,76	10,35	7,41
61	21,06	11,99	9,07
71	24,44	13,65	10,79
81	27,92	15,34	12,58
91	31,48	17,05	14,43
101	35,13	18,78	16,36

Aus Tabelle 11 ist abzulesen, dass die Druckdifferenz keinen signifikanten Einfluss auf die zusätzliche Energienachfrage durch die Faraday-Verluste hat. Abbildung 25 zeigt, dass der zusätzlich verdichtete Sauerstoff und das Konzentrationsgefälle einen signifikanten Einfluss auf den Energiebedarf haben. Das ist anhand der steigenden Energiebedarfskurve bei zunehmendem absolutem Druck zu erkennen.

7.2.5 Ergebnisse für unterschiedliche Verdichterwirkungsgrade

Der Energiebedarf eines Kompressors hängt direkt von seinem Gesamtwirkungsgrad ab, also von seinem mechanischen und dem isentropen Wirkungsgrad.

In der Simulation wurden unterschiedliche Wirkungsgrade für den Kolbenverdichter von $\eta_{gesamt} = 0,35$ bis $\eta_{gesamt} = 0,75$ angenommen und die Energiebedarfe simuliert.

Anschließend werden die Ergebnisse mit dem Energiebedarf von Weg 2 (*balanced*) und Weg 3 (*unbalanced*) verglichen.

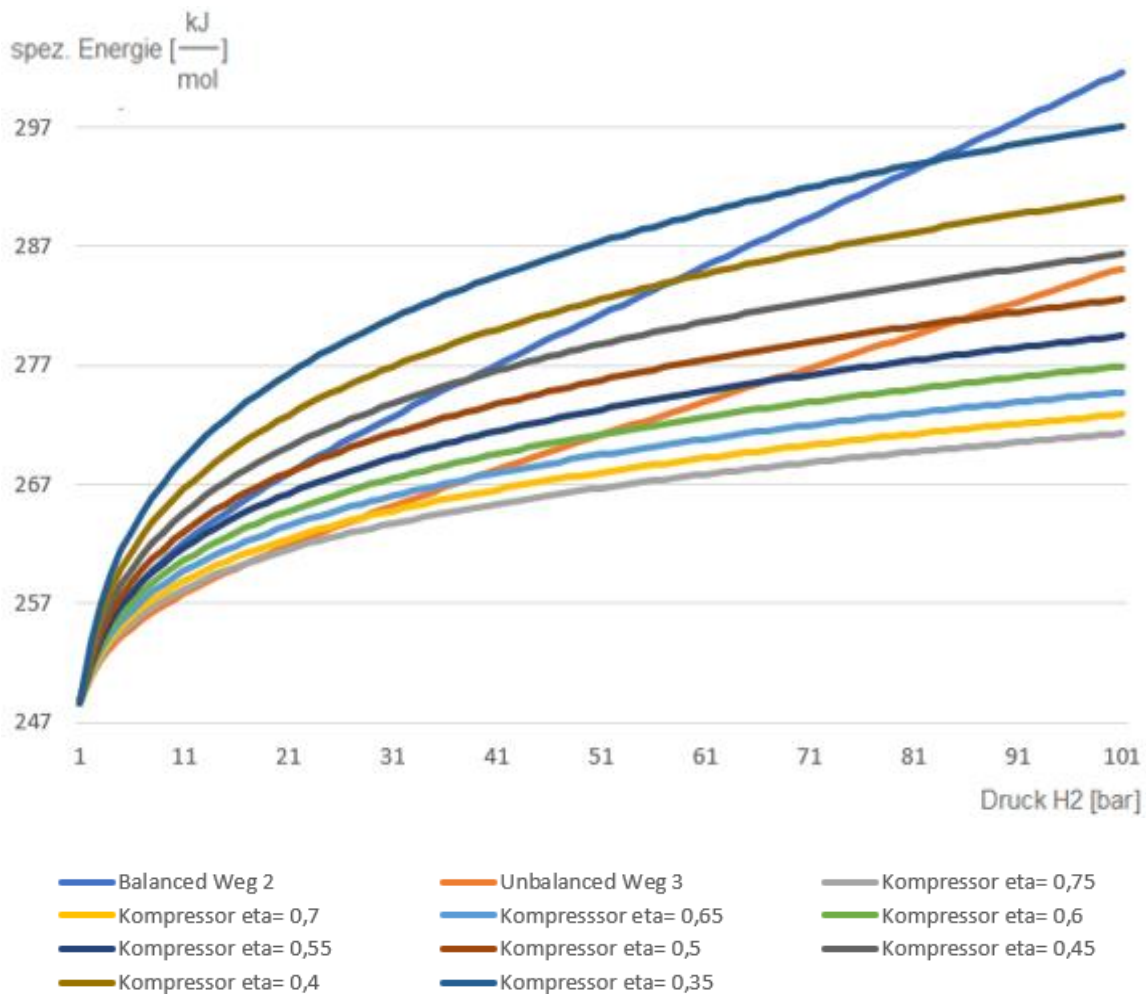


Abbildung 26: Vergleich des Energiebedarfs zur Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff und der nachgelagerten Verdichtung von Wasserstoff (ohne Sauerstoff) bei verschiedenen Kolbenverdichter-Wirkungsgraden, mit Weg 2 (balanced) und Weg 3 a (unbalanced).

Die Kompressoren werden der Einfachheit halber als einstufig betrachtet. Die große Bandbreite der verschiedenen Wirkungsgrade wurde gewählt, da sich die Wirkungsgrade je nach Quelle stark unterscheiden. Während in den Versuchen bzw. Messungen im Rahmen dieser Arbeit Wirkungsgrade von $\eta_{Kompressor} = 0,35$ bis $\eta_{Kompressor} = 0,45$ erreicht worden sind, findet man in der Literatur, beispielsweise bei [ESSW09], Wirkungsgrade von $\eta_{Kompressor} = 0,76$. Hersteller von Membrankompressoren wiederum geben Wirkungsgrade von $\eta_{Kompressor} = 0,65$ an. (4, 5)

Es ist zu erkennen, dass insbesondere Weg 3 und teilweise auch Weg 2 bei niedrigerem Druck einen Vorteil gegenüber Verfahren mit Kompressoren besitzen. Bei steigendem absolutem Druck [bis 101 bar] steigen die Energiebedarfskurven von Weg 3 und Weg 2 und schneiden

die Energiebedarfskurven von allen Kompressoren mit einem Wirkungsgrad $\eta_{Kompressor} = 0,4$. Die Steigung der Kurve von Weg 3 verläuft flacher im Vergleich zu Weg 2. Bei einem Druck von 83 bar entspricht der Energiebedarf von Weg 2 dem Energiebedarf von Weg 1 mit einem Kolbenverdichtungswirkungsgrad von $\eta_{Kompressor} = 0,35$. Im Unterschied dazu liegt der Energiebedarf von Weg 3 zur Verdichtung von Wasserstoff auf einen Druck von 101 bar bei $285,15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und ist aus energetischer Sicht effizienter als Weg 1 mit einem Kolbenverdichtungswirkungsgrad von $\eta_{Kompressor} = 0,45$.

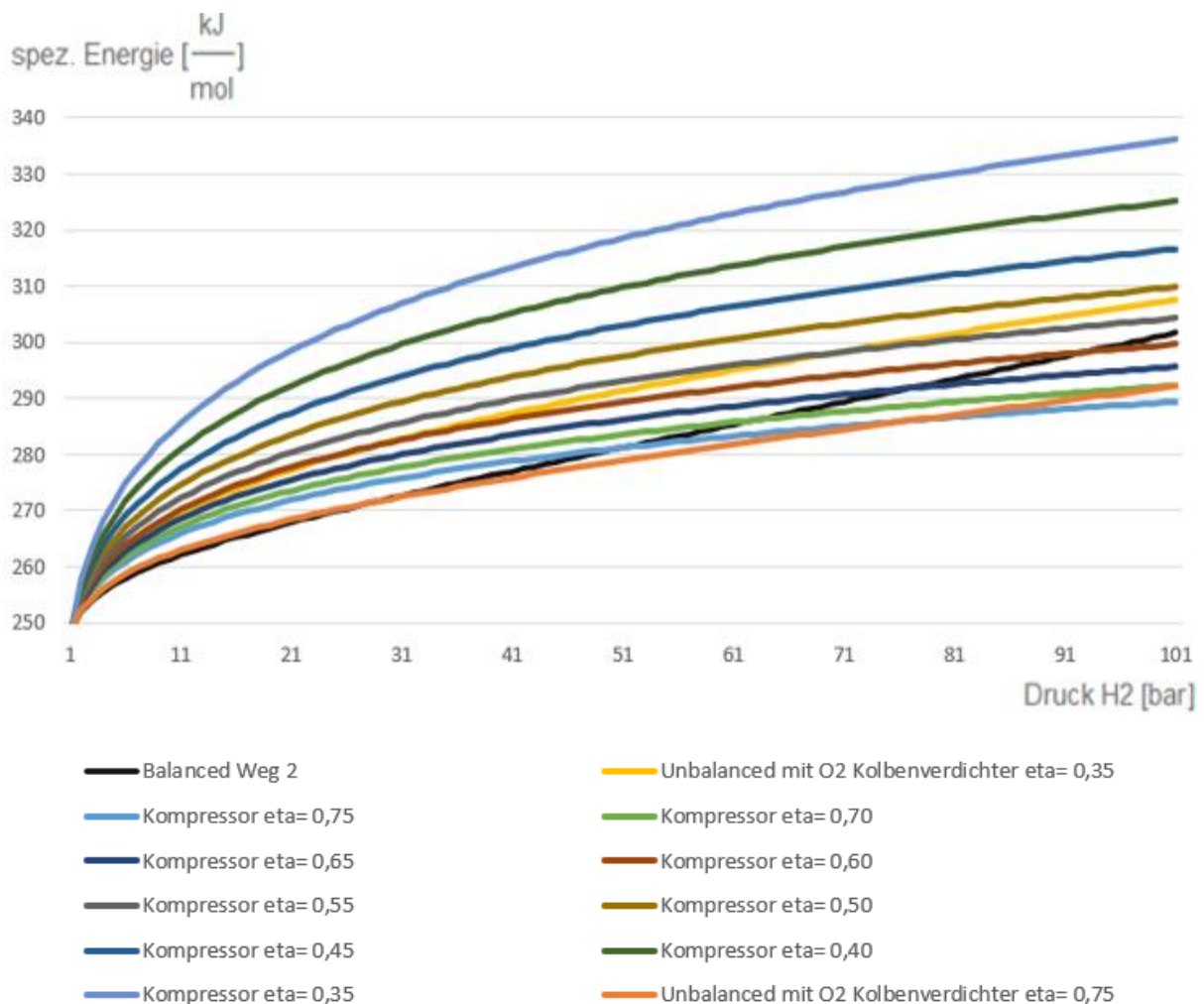


Abbildung 27: Vergleich des Energiebedarfs zur Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff und der nachgelagerten Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff durch verschiedene Kolbenverdichter-Wirkungsgrade mit Weg 2 (*balanced*) und Weg 3 a (*unbalanced*).

In Abbildung 27 ist zu erkennen, dass bei einer energetischen Betrachtung der Wasserstoff- und Sauerstoffproduktion durch eine PEM-Elektrolyse mit nachgelagerter Verdichtung der Gesamtenergiebedarf dieser Wege ansteigt. Mit einem Wirkungsgrad $\eta_{Kompressor} = 0,55$ hat dieses Verfahren für einen Druck von 101 bar einen um $2,617 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ höheren Gesamtenergiebedarf als Weg 2.

Anhand der Ergebnisse in Abbildung 26 und Abbildung 27 wird ersichtlich, dass Weg 2 mit einer Wasserstoff- und Sauerstoffverdichtung auf ein Druckniveau von 101 bar im Vergleich zu Weg 3 und Weg 1 mit dem Wirkungsgrad von $\eta_{Kompressor} = 0,35$ den höchsten Energiebedarf aufweist. Jedoch ist zu bemerken, dass der Energiebedarf bei einem Druckniveau von < 10 bar mit Weg 3 am günstigsten ist. Mit steigendem Druck steigt der Energiebedarf bei Weg 2 durch die aufkommenden Faraday'schen Verluste und die Verdichtung von Sauerstoff kontinuierlich an. Der Grund für den steigenden Energiebedarf für Weg 3 sind die Faraday'schen Verluste, welche durch den Partialdruck innerhalb des Elektrolysestacks verstärkt werden. Bei einer vollständigen energetischen Betrachtung von verdichtetem Wasserstoff und Sauerstoff steigen die Gesamtenergiebedarfe bei der Verwendung von Kolbenverdichtern an. Die große Bedeutung hoher Wirkungsgrade der Verdichter ist an den Energiebedarfskurven klar zu erkennen.

Insgesamt wurden deutliche Unterschiede hinsichtlich des Energiebedarfs bei verschiedenen Methoden der Verdichtung und Produktion von Wasserstoff festgestellt, die erwartungsgemäß von den Wirkungsgraden der Verdichter abhängen.

In Tabelle 12 wird die atmosphärische PEM-Elektrolyse mit nachgeschalteter Kolbenverdichtung mit einem isothermen, adiabaten und polytropen Zustand simuliert. Der Wirkungsgrad wird wie in der Literatur [BHPS13] mit $\eta_{gesamt} = 0,72$ angenommen. Verglichen wird der Energiebedarf von einer PEM-Hochdruckelektrolyse mit einem konstant atmosphärischen Sauerstoffausgangsdruck und unterschiedlichem Wasserstoffausgangsdruck mit dem Energiebedarf der PEM-Hochdruckelektrolyse mit gleichem Wasserstoff- und Sauerstoffausgangsdruck bei atmosphärischem Druck sowie bei 51 bar und 101 bar. Die Simulation findet durchgängig bei 80°C statt.

Tabelle 12: Vergleich des Energiebedarfs von Weg 1 [isotherm/adiabat/polytrop]; Weg 2; Weg 3.

Druck [bar]	1	51	101
isotherm W in [kJ/mol]		264,6605	267,4475
adiabat W in [kJ/mol]		278,2491	287,7139
polytrop W in [kJ/mol]		271,2786	276,9633
unbalanced Weg 3 Ges. Elektrolyse [kJ/mol]		268,082	278,516
balanced Weg 2 Ges. Elektrolyse [kJ/mol]	248,623	281,262	301,649

7.3 Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur

Unter den in Kapitel 2 genannten Voraussetzungen schneiden sich die Kurven der Wege 2 *balanced* und 3a *unbalanced* nicht, sondern die *balanced* Kurve verläuft oberhalb der *unbalanced* Kurve (Abbildung 25). Die Ergebnisse von [BHPS13] zeigen für hohen absoluten Druck hingegen einen deutlichen Anstieg der Energienachfrage im Fall *unbalanced* im Vergleich zu *balanced*, sodass die Energiebedarfskurve der *unbalanced*-Variante bei höherem absolutem Druck die Energiebedarfskurve der *balanced*-Variante schneidet; demnach zeigen die Ergebnisse von [BHPS13], dass die *unbalanced*-Variante mehr Energie als die *balanced*-Variante verbraucht.

Aus der vorliegenden Simulation ist hingegen zu schlussfolgern, dass Weg 3a (*unbalanced*) bei steigendem absolutem Druck deutlich weniger Energie benötigt als Weg 2 (*balanced*). Die Ursache liegt, wie bereits beschrieben, u. a. im zusätzlichen Energiebedarf für das Verdichten von Sauerstoff bei Weg 2 (Abbildung 27).

In Verbindung mit dem stetigen Anstieg des absoluten Drucks von Wasserstoff auf der Kathodenseite steigt der Druckunterschied zwischen Anode und Kathode. Auf Basis der Veröffentlichungen [BHPS13], [BV92] und [LBL80] wurden für Energiebedarfskurve und Faraday-Verluste von Weg 3a (*unbalanced*) steilere Anstiege als bei Weg 2 (*balanced*) erwartet. Der flachere Anstieg der Energiebedarfskurve steht im direkten Zusammenhang mit der Besonderheit des Druckdifferenzparameters.

7.3.1 Besonderheit des Druckdifferenzparameters

Das vorliegende Rechenmodell wurde auf Basis der Veröffentlichung [SCF+13] erstellt. Die Auswertung der Ergebnisse von dem in [SCF+13, 14925ff.] durchgeführten Experiment ergab bei einer Druckdifferenz von 30 bar eine Permeabilität von

$$\varepsilon_{H_2}^{dp} = 2 * 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{cm s bar}} \quad (7.01)$$

In [Sch16, 729ff.] wird die Permeabilität mit

$$\varepsilon_{H_2}^{dp} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{cm s bar}} \quad (7.02)$$

vollständig vernachlässigt, sodass kein differenzdruckgetriebenes Crossover stattfinden kann. Daraus folgt, dass nach Gleichung (7.02) ein Wasserstoff-Gas-Crossover unabhängig vom Differenzdruck ist.

Schalenbach et al. begründen die Vernachlässigung des Differenzdrucks auf Basis der in [SCF+13] durchgeführten Experimente. Bei einem Einsetzen von Gleichung (7.02) in (7.03) wird ersichtlich, dass dieser entfällt und damit kein differenzdruckgetriebenes Crossover geben kann.

$$\Phi_{H_2} = \varepsilon_{H_2} \frac{dp}{d} \frac{p_{H_2} + A_{H_2} * j - P_{H_2O}}{d} \quad (7.03)$$

Ein weiterhin bestehender Wasserstoff-Gas-Crossover wird durch die Annahme eines Sättigungseffekts von Wasserstoff auf der Kathodenseite erklärt. Dieser Sättigungseffekt hat einen Einfluss auf den Wasserstoff-Gas-Crossover. Diese Annahme steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von [BHPS13] und kann durch die Literatur nicht bestätigt werden, sodass dieser Einfluss in der Simulation nicht abgebildet wird.

7.3.2 Auswirkung der zusätzlichen Sauerstoffverdichtung

In der Literatur wird von einem starken Einfluss der Druckdifferenz auf das Gas-Crossover und damit die Faraday-Verluste ausgegangen [BV92; LBL80; BHPS13].

Die Vernachlässigung des Differenzdrucks steht dieser Annahme jedoch entgegen. Die ursprüngliche Annahme, dass ein Wasserstoff-Gas-Crossover hauptsächlich durch einen Differenzdruck von der Kathoden- zur Anodenseite hervorgerufen wird, ist durch den stärkeren Anstieg der Energiebedarfskurve von Weg 2 (*balanced*) im Vergleich zu Weg 3a (*unbalanced*) widerlegt. Auf Basis der Annahme, dass ein steigender Differenzdruck einen steigenden Wasserstoff-Gas-Crossover verursachen würde, müsste die Energiebedarfskurve von Weg 3a (*unbalanced*) die Energiebedarfskurve von Weg 2 (*balanced*) schneiden. Die vorliegenden Simulationsergebnisse geben jedoch keine Hinweise auf ein druckdifferenzgetriebenes Gas-Crossover. Im Gegenteil: Die Energiebedarfskurve von Weg 2 (*balanced*) und Weg 3a (*unbalanced*) schneiden sich nicht, sondern die Energiebedarfskurve von Weg 2 (*balanced*) steigt steiler und schneller als die Energiebedarfskurve von Weg 3a.

Eine Erklärung für die Ursache, weshalb die Kurve von Weg 2 (*balanced*) im Vergleich zu Weg 3a (*unbalanced*) steiler und schneller ansteigt, liegt in der Verdichtung von zusätzlichem Sauerstoff in Weg 2 (*balanced*). Der Effekt von zusätzlicher Verdichtung von Sauerstoff in Weg 2 (*balanced*) lässt den Energiebedarf der reversiblen Elektrolyse im Vergleich zu Weg 3a (*unbalanced*) steigen. Dieser Effekt zeigt sich insbesondere bei steigendem absolutem Druck und damit steigendem Differenzdruck (Tabelle 13).

Tabelle 13: Vergleich der Energiebedarfe der Rev. PEM-Elektrolyse mit und ohne kinetische Verluste bei Weg 2 (*balanced*) und Weg 3a (*unbalanced*) in kJ/mol.

Druck [bar]; 80°C	unbalanced Rev. PEM-Elektrolyse [kJ/mol]	unbalanced Rev.+Kin. PEM-Elektrolyse [kJ/mol]	balanced Rev. PEM-Elektrolyse [kJ/mol]	balanced Rev.+Kin. PEM-Elektrolyse [kJ/mol]
1	229,035	246,19	229,035	246,19
11	236,076	253,231	239,596	256,751
21	237,974	255,129	242,444	259,599
31	239,118	256,273	244,159	261,314
41	239,939	257,094	245,39	262,545
51	240,579	257,734	246,351	263,507
61	241,105	258,26	247,14	264,295
71	241,551	258,706	247,809	264,964
81	241,938	259,093	248,389	265,544
91	242,279	259,435	248,902	266,057
101	242,586	259,741	249,361	266,516

Tabelle 14: Differenz des Energiebedarfs zwischen Weg 2 (*balanced*) und Weg 3a (*unbalanced*) in kJ/mol bezogen auf den reversiblen Energiebedarf, sowie auf die Summe von reversiblen & kinetischem Energiebedarf.

Druck [bar]; 80 °C	Δ Rev. PEM-Elektrolyse [kJ/mol]	Δ Rev.+Kin. PEM-Elektrolyse [kJ/mol]	Δ Faraday-Verluste Weg 2 (<i>balanced</i>) - Weg 3a (<i>unbalanced</i>) [kJ/mol]	Δ Ges. PEM-Elektrolyse [kJ/mol]
1	0	0	0	0,00
11	3,52	3,52	1,36	4,88
21	4,47	4,47	2,78	7,25
31	5,041	5,041	4,26	9,31
41	5,451	5,451	5,81	11,26
51	5,772	5,773	7,41	13,18
61	6,035	6,035	9,07	15,10
71	6,258	6,258	10,79	17,05
81	6,451	6,451	12,58	19,03
91	6,623	6,622	14,43	21,06
101	6,775	6,775	16,36	23,13

Da die kinetischen Verluste bei Weg 2 (*balanced*) und Weg 3a (*unbalanced*) in Bezug auf die Energienachfrage in der vorliegenden Simulation konstant bleiben, können die kinetischen Verluste als Treiber der unterschiedlichen Energiebedarfe ausgeschlossen werden. Die Energiebedarfskurve von Weg 2 (*balanced*), steigt im Vergleich zu Weg 3 (*unbalanced*) bei höherem absolutem Druck kontinuierlich an, da Weg 2 (*balanced*) auf der Kathodenseite Wasserstoff und auf der Anodenseite Sauerstoff auf gleichem Druckniveau verdichtet. Da der Energiebedarf

zur Verdichtung von Sauerstoff durch die Nernst-Gleichung (Kapitel 5.7) bestimmt wird, resultiert der zusätzliche Energiebedarf zur Verdichtung von Sauerstoff in Weg 2 (*balanced*) aus der Differenz des Energiebedarfs der reversiblen PEM-Elektrolyse von Weg 3a (*unbalanced*) und Weg 2 (*balanced*) (Tabelle 14). Dieser Effekt erklärt die Unterschiede im Kurvenverlauf des Energiebedarfs von Weg 2 (*balanced*) und Weg 3a (*unbalanced*) in Abbildung 25, jedoch nicht die Deutlichkeit der steigenden Faraday-Verluste, die im Folgenden begründet werden.

7.3.3 Einfluss des Partialdrucks auf den Wasserstoff-Gas-Crossover

Das Crossover von Wasserstoff findet immer von der Kathode durch die Membran hindurch zur Anode statt. Parallel läuft eine Sauerstoff-Diffusion (Crossover) von der Anode auf die Kathode ab. Aufgrund des hohen Partialdrücke von Wasserstoff auf der Kathodenseite und von Sauerstoff auf der Anodenseite kommt es jeweils zu einem Gasaustausch. Ein weiterer dominanter Effekt, der ein Gas-Crossover begünstigt, ist der Konzentrationsausgleich von Wasserstoff bzw. Sauerstoff. In der Variante Weg 2 (*balanced*) erfahren beide Seiten ein hohes Druckniveau, sodass auch auf der Anodenseite der Partialdruck von Sauerstoff deutlich steigt. Der Effekt des Konzentrationsausgleiches wird beim Sauerstoff-Crossover zum dominanten Treiber. Das bedeutet, dass das Gas-Crossover bei steigendem Druck für Wasserstoff, aber auch für Sauerstoff, im Falle von Weg 2 (*balanced*) deutlich steigt.

(Schalenbach et al. 2013a) S. 730 ff zeigen anhand eines Versuches, dass der Effekt der Druckdifferenz zwischen der Kathoden- und der Anodenseite lediglich temporär (< 3 Stunden) einen signifikanten Einfluss auf das Gas-Crossover hat. Hierfür wurden der Zusammenhang von Differenzdruck und Gas-Crossover ermittelt. Die Menge des Wasserstoff-Gas-Crossovers bei PEM-Hochdruckelektrolyse Weg 3a (*unbalanced*) und Weg 2 (*balanced*) wurde gemessen und der zeitliche Endzustand beider Untersuchungen miteinander verglichen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass der Effekt des Differenzdrucks über einen temporären Zeitraum von 3 Stunden und bei einem dynamischen Verlauf der PEM-Hochdruckelektrolyse einen signifikanten Einfluss auf das Wasserstoff-Gas-Crossover hat. Während des Versuchs wurde zudem festgestellt, dass sich bei gleichem Druckniveau auf der Anoden- und Kathodenseite ein Wasserstoff-Gas-Crossover ähnlichen Ausmaßes wie bei einer *unbalanced* PEM-Hochdruckelektrolyse (Weg 3a) nach einer Dauer von 3 Stunden einstellt [Sch16, 729ff.].

Zusammenfassend lassen die Versuchsergebnisse von [Sch16, 729ff.] folgende Erklärung zu: Ein Gas-Crossover, das bei konstanten Einflussfaktoren auf die PEM-Hochdruckelektrolyse stattfindet, ist durch das Konzentrationsgefälle sowie den Partialdruck des Sauerstoffs und

Wasserstoffs getrieben. Der Differenzdruck beschleunigt das Gas-Crossover bei einer dynamischen Veränderung (z. B. Veränderung der Stromdichte oder des absoluten Drucks) der PEM-Hochdruckelektrolyse. Jedoch stellt sich nach einem definierten Zeitraum, bei [Sch16, 729ff.] < 3 Stunden, bei beiden Arten der PEM-Hochdruckelektrolyse (Weg 2, *balanced*; Weg 3a *unbalanced*) das gleiche Wasserstoff-Gas-Crossover ein.

Der Effekt des Partialdrucks von zusätzlich verdichtetem Sauerstoff erklärt die weiter stark divergierenden Energiebedarfskurven von Weg 3a (*unbalanced*) und Weg 2 (*balanced*) bei steigendem absolutem Druck, wie in Abbildung 25 zu sehen ist. Ein differenzdruckgetriebenes Gas-Crossover kann über die Zeit vernachlässigt werden. Des Weiteren wird der zusätzlich benötigte Energiebedarf für die Sauerstoffverdichtung durch die Berechnung der Differenz der Energiebedarfe der reversiblen PEM-Elektrolyse von Weg 3a (*unbalanced*) und Weg 2 (*balanced*) bestimmt und erklärt somit nicht den Anstieg der Faraday-Verluste. Schlussfolgernd wird der steigende Partialdruck von Sauerstoff auf der Anodenseite der Treiber eines steigenden Gas-Crossovers bei gleichzeitig steigendem absolutem Gesamtdruck. Dies resultiert in einem Anstieg der Faraday-Verluste und der Energiebedarfskurve von Weg 2 (*balanced*) im Vergleich zu Weg 3a (*unbalanced*).

Der Versuch von [Sch16, 719ff.] basiert auf In-situ-Messungen, die bei einem Differenzdruck bis lediglich 7 bar durchgeführt wurden. Annahmen für einen höheren Druck können in der vorliegenden Simulation nur auf Basis dieser Versuchsdaten vorausgesetzt werden. Jedoch ist anzunehmen, dass der Einfluss des druckdifferenzgetriebenen Gas-Crossovers bei steigendem absolutem Druck analog ansteigt.

Damit ist die Relevanz des Einflusses des Differenzdrucks bei stationärer PEM-Hochdruckelektrolyse ohne Veränderungen der Einflussfaktoren deutlich geringer als in anderen Forschungsarbeiten beschrieben. So wird der Effekt des Wasserstoff-Crossovers bei [BHPS13, 577ff.] und [BV92, 2480ff.] vor allem durch den Differenzdruck begründet. Die Erkenntnisse aus der vorliegenden Simulation und aus [Sch16, 729ff.] stehen also im Gegensatz zur aktuellen Literatur und sollten durch weitere praktische Versuche im Hochdruckbereich untersucht werden.

Bei der zusätzlichen Verdichtung von Sauerstoff treten zwei Effekte in Bezug auf die Energienachfrage auf:

1. höherer Energiebedarf für die Verdichtung von Sauerstoff (bspw. von 1 bar auf 101 bar);

2. durch den höheren Partialdruck entsteht ein höherer Konzentrationsgehalt, sodass sich das Konzentrationsgefälle über die Membran deutlich vergrößert und der Effekt des Konzentrationsausgleichs steigt.

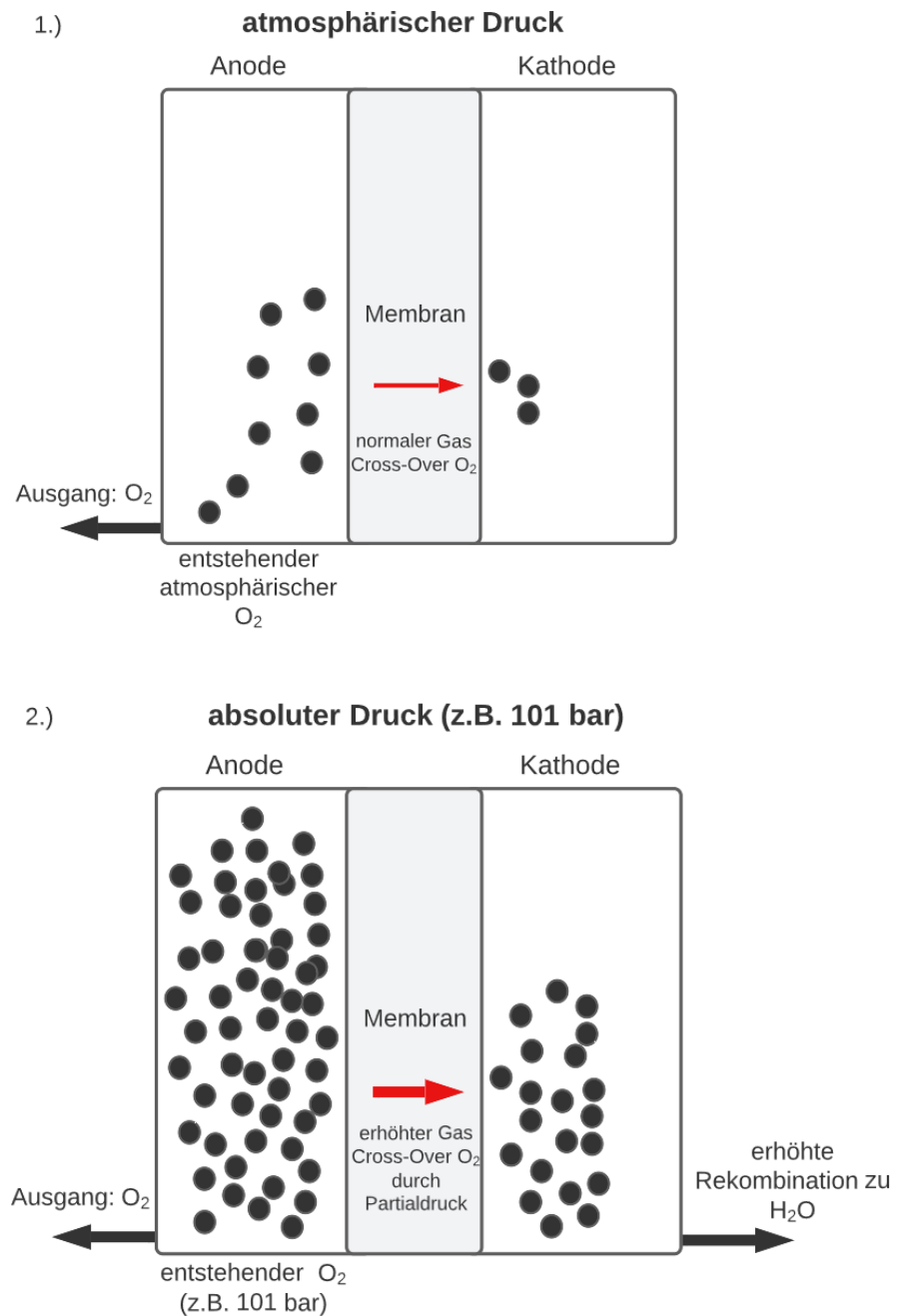


Abbildung 28: Schematische Darstellung des Sauerstoff-Crossovers.

Abbildung 28 zeigt die Konzentrationsunterschiede von Sauerstoff an der Anoden- und der Kathodenseite der Membran bei einer PEM-Elektrolyse mit gleicher Stromdichte. In Darstellung 1.) ist die Verdichtung von Sauerstoff auf atmosphärischem Druckniveau abgebildet, dadurch ist der Druck des Konzentrationsausgleichs geringer. Im Unterschied dazu gibt es in Darstellung 2.) einen hohen Sauerstoff-Konzentrationsausgleich von der Anode zur Kathode.

Ursächlich für den höheren Druck des Konzentrationsausgleichs gegenüber 1.) ist der höhere absolute Druck (101 bar) von Sauerstoff auf der Anodenseite, bei konstanter Zufuhr von elektrischer Energie.

7.3.4 Vergleich unterschiedlicher Diffusionsparameter

Im Folgenden wird auf die unterschiedlichen Diffusionsparameter eingegangen, um den signifikanten Einfluss des Diffusionskoeffizienten auf den Energiebedarf der PEM-Elektrolyse bei absolutem Druck zu begründen. Dies ist ein Beitrag zur Diskussion über die Bedeutung des Diffusionskoeffizienten und die daraus resultierenden Faraday-Verluste [Sch16, 729ff.; BHPS13, 577ff.].

In den Tabelle 15 Tabelle 16 sind die Gesamt-Energiebedarfe der PEM-Elektrolyse (*balanced* und *unbalanced*) für die Differenzdrücke

$$\varepsilon_{H_2}^{dp} = 2 * 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{cm s bar}} \quad (7.04)$$

und

$$\varepsilon_{H_2}^{dp} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{cm s bar}} \quad (7.05)$$

dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass sich in der PEM-Elektrolyse Weg 2 (*balanced*) der Unterschied des Energiebedarfs aufgrund des vernachlässigbaren Druckunterschieds zwischen Wasserstoff und Sauerstoff gegen Null annähert. Die PEM-Elektrolyse Weg 3a (*unbalanced*) ist von einer signifikanten Druckdifferenz zwischen Kathoden- und Anodenseite gekennzeichnet. Aufgrund dieser Druckdifferenz nimmt der Term deutlich höhere Werte an. Die Ursache der berechneten Simulationsergebnisse ist der direkte Einfluss des Drucks an der Kathode und Anode bei der Berechnung des Energiebedarfs der PEM-Elektrolyse für Weg 2 (*balanced*) und Weg 3a (*unbalanced*). Hierbei muss zwischen dem Einfluss durch die Nernst-Gleichung und dem des Diffusionskoeffizienten unterschieden werden.

Bei einem Differenzkoeffizienten von $\varepsilon_{H_2}^{dp} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{cm s bar}}$ ergibt sich für die Gesamtgleichung der permeablen Wasserstoffflussdichte somit

$$\Phi_{H_2}^{dp} = \frac{p_{H_2+(A_{H_2*j})}-p_{O_2}}{d}. \quad (7.06)$$

Die Differenz des Gesamt-Energiebedarfs der PEM-Elektrolyse Weg 3 (*unbalanced*) in Tabelle 16 für Differenzdruckkoeffizient $\varepsilon_{H_2}^{dp} = 2 * 10^{-11} \frac{\text{mol}}{\text{cm s bar}}$ im Vergleich mit Differenzdruckkoeffizient $\varepsilon_{H_2}^{dp} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{cm s bar}}$ ist darauf zurückzuführen und beträgt bei 101 bar $6,542 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Der Grund für die Differenz des Gesamt-Energiebedarfs ist der Wegfall des Differenzdruckkoeffizienten. Bei dem kontinuierlichen Betrieb der PEM-Elektrolyse mit Weg 3 wird durch das Nichtvorhandensein des Differenzdruckkoeffizienten weniger Energie für die Produktion der gleichen Menge an Wasserstoff benötigt.

Tabelle 15: Energiebedarf von Weg 2 (*balanced*) bei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten.

Weg 2 (balanced)			
Druck [bar]; 80 °C	Ges. PEM-Elektrolyse [kJ/mol] $\varepsilon_{H_2}^{dp} = 2 * 10^{-11} [\frac{\text{mol}}{\text{s cm bar}}]$	Ges. PEM-Elektrolyse [kJ/mol] $\varepsilon_{H_2}^{dp} = 0$	Δ Unterschied des Energiebedarfs [kJ/mol]
1	248,55	248,62	0,08
51	281,17	281,26	0,09
101	301,55	301,65	0,1

Tabelle 16: Energiebedarf von Weg 3a (*unbalanced*) bei unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten.

Weg 3a (unbalanced)			
Druck [bar]; 80 °C	Ges. PEM-Elektrolyse [kJ/mol] $\varepsilon_{H_2}^{dp} = 2 * 10^{-11} [\frac{\text{mol}}{\text{s cm bar}}]$	Ges. PEM-Elektrolyse [kJ/mol] $\varepsilon_{H_2}^{dp} = 0$	Δ Unterschied des Energiebedarfs [kJ/mol]
1	248,55	248,62	0,08
51	271,06	268,08	2,97
101	285,06	278,52	6,54

8 Kostenvergleich der unterschiedlichen Produktions- und Verdichtungswege

In diesem Kapitel werden die Hauptkomponenten der PEM-Elektrolyse-Stacks sowie die jeweiligen Kosten und deren Verteilung aufgeführt. Zusätzlich werden die Energiekosten der letzten Jahre in Deutschland dargestellt, sodass die Betriebskosten in Kombination der simulierten Energienachfrage einer PEM-Elektrolyse berechnet werden können. In Abhängigkeit der Energiepreise und der Wirkungsgrade der jeweiligen Verdichter werden die Kosten für die Wasserstoffproduktion und -verdichtung berechnet. Eine Betrachtung der Energiepreisentwicklung für das kommende Jahrzehnt wird in dieser Arbeit nicht durchgeführt, sondern es werden zwei Prognosen angenommen, die sich auf die Kosten der elektrischen Energie aus Photovoltaikanlagen im Jahr 2030 beziehen.

8.1 Investitionskosten

Bei den Investitionskosten handelt es sich um Ausgaben, die für die Anschaffung einer Anlage nötig sind. Diese Ausgaben sind auf einen längeren Zeitraum ausgerichtet. Bedingt durch die Nutzung der Anlage verliert diese mit der Zeit an Wert. Für die verschiedenen Komponenten der Anlage gelten unterschiedliche Abschreibungsfristen, die sich an die Lebens- und Nutzungsdauer dieser Güter anlehnen. [Onp20]

In der Tabelle 17 sind die Anlagenkomponenten einer PEM-Elektrolyseanlage aufgelistet. Die Kosten der jeweiligen Komponenten sind von den Anlagenanforderungen des Kunden sowie der Größe und Leistung der PEM-Elektrolyseanlage abhängig.

Tabelle 17: Auflistung der Hauptkomponenten einer PEM-Elektrolyseanlage, welche in allen Wasserstoffproduktions- und -verdichtungswegen benötigt werden. Die Nutzungsdauer und Wartungsintervalle sind für die jeweiligen Komponenten unterschiedlich und sind abhängig von den Betriebsstunden und der Auslastung.

PEM-Elektrolysestack	thermisches und fluidisches Management
Membran-Elektroden-Einheit	Gas- und Flüssigkeitskreislauf
<i>Membran</i>	Gas-Wasser-Separatoren
<i>Kathoden-Katalysator</i>	Wärmetauscher
<i>Anoden-Katalysator</i>	Zirkulationspumpen
PTL-Anode	Ionentauscher-Stufe
PTL-Kathode	Regel- und Stellventil
Bipolarplatte (mit Flowfield)	
<i>Substratmaterial</i>	
<i>Beschichtung</i>	
Dichtungselemente	
Zellrahmen	
Endplatte/Kompressionselemente	

Systemsteuerung	Leistungselektronik	Anlagenperipherie
SPS	Gleichrichter	Wasseraufbereitung
Automation	Verkabelung	Rückkühlanlagen

Wasserstoffaufbereitung
Gastrocknung und Kühlung
H ₂ -Feinreinigung

Die wesentlichen Unterschiede der Anlagekomponenten zwischen Weg 1 und Weg 3 zu Weg 2 ist die zusätzliche Peripherie des Elektrolysestacks. Die Wasserstoffanlagen für Weg 2 benötigen eine zusätzliche Druckfestigkeit im Sauerstoffkreislauf. Das bedeutet, dass die Sauerstoffverrohrung und die verbauten Instrumente nicht für atmosphärischen Druck ausgelegt werden, sondern für das gleiche Druckniveau wie die Wasserstoffverrohrung. Dadurch entstehen weitere Kosten und ein höherer Zertifizierungsaufwand im Vergleich zur atmosphärischen Auslegung der Verrohrung. Des Weiteren wird in Weg 2 ein Druckbehälter für den Elektrolysestack

benötigt, sodass der Elektrolyseprozess, wie zuvor beschrieben, auf variablem Druckniveau ablaufen kann. Eine zusätzlich nachgelagerte Verdichtereinheit für Wasserstoff und Sauerstoff wird im Gegensatz zu Weg 1 und Weg 3 für die Wasserstoffanlage von Weg 2 nicht benötigt.

Aufgrund dieser Unterschiede sind die Investitionskosten einer Wasserstofferzeugungsanlage mit gleichzeitiger Wasserstoff- und Sauerstoffverdichtung zum aktuellen Zeitpunkt im Vergleich zu der Wasserstoffproduktion und -verdichtung bei Weg 1 und Weg 3 um ca. 20 % höher.

Die Gesamtkosten einer PEM-Elektrolyseanlage sind von mehreren Faktoren abhängig. Zu den wichtigsten Faktoren gehören:

- Größe und Leistung der PEM-Elektrolyseanlage
- Energiequelle (Gleichstrom oder Wechselstrom)
- Verwendung des produzierten Wasserstoffs und Sauerstoffs und die damit verbundene erforderliche Reinheit der Gase, z. B. in der Medizintechnik
- Stackkühlung (Volumenstrom; Reinheit des Prozess- und Kühlwassers)
- Ausgangsdruck von Wasserstoff und Sauerstoff (z. B. Anzahl und Leistungsgröße der Verdichter, standardisierte Verrohrungen und Instrumente)
- Druckdifferenz und die verwendete Membran
- Aktueller Materialpreis

Erste PEM-Demonstrationsanlagen mit Wasserstoffproduktionsraten von $< 200 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}}$ sind erstellt und befinden sich entweder in der Erprobungs- oder Normalbetriebsphase. Jedoch sind die Kosten für PEM-Elektrolyseanlagen im Vergleich zu Anlagen nach dem Prinzip der alkalischen Elektrolyse immer noch höher. Da die Anlagentechnologie stetig weiterentwickelt wird und die Anlagen zukünftig in großer Stückzahl hergestellt werden, ist zu erwarten, dass sich dieser Unterschied verringert. (6, 7)

Die Abschätzungen der Kosten von Elektrolyseanlagen basieren auf Literaturrecherchen. (6, 8–10) Jedoch veröffentlichen die Hersteller von PEM-Elektrolyseanlagen nur selten detaillierte Investitionskosten, sodass die aus der Literatur abgeleiteten Kosten mit entsprechenden Unsicherheiten behaftet sind.

Die prozentuale Kostenverteilung eines PEM-Elektrolysestacks wird in den Abbildung 30, Abbildung 31, Abbildung 32 aufgezeigt. (11, 12). Die PEM-Elektrolysestacks unterscheiden sich hinsichtlich Leistungsgröße sowie der Größe der Membranflächen. Dargestellt sind die

prozentualen Kostenverteilungen von 600 cm², 1200 cm² und 2400 cm² großen PEM-Elektrolysestacks mit Leistungen von 250 kW, 350 kW und 1000 kW. Alle Stacks sind für eine Temperatur von 50°C und einen Druck von 30 bar ausgelegt. [SWS18]

Es zeigt sich, dass der Kostenanteil der MEA (Membran-Elektroden-Einheit) über alle analysierten Stacks den größten Einfluss auf die Gesamtkosten des PEM-Elektrolysestacks hat. Ein weiterer signifikanter Kostenanteil ist die PTL (Poröse Transportschicht) auf der Anoden- und der Kathodenseite. Insgesamt entfallen 73 % bzw. 74 % der Gesamtkosten eines Elektrolysestacks auf die Komponenten MEA und PTL der Anoden- und Kathodenseite.

- | | | |
|------------------------------------|-----------------|---------------------------|
| ■ MEA (Membran-Elektroden Einheit) | ■ Anode PTL | ■ Kathode PTL |
| ■ Bipolarplatte | ■ Beschichtung | ■ Rahmen und Abdichtungen |
| ■ Druckplatte | ■ Zusammenbauen | ■ Balance of Plant |

Abbildung 29: Legende zur Kostenverteilung der PEM-Elektrolysestacks.

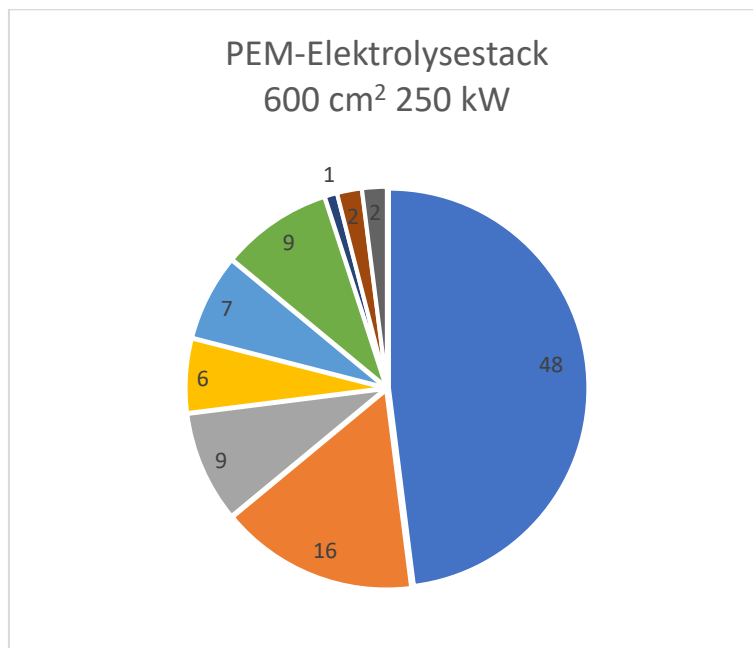


Abbildung 30: Prozentuale Kostenverteilung der PEM-Elektrolysestacks mit einer Leistung von 250 kW und einer Stackfläche von 600 cm². [SWT17]

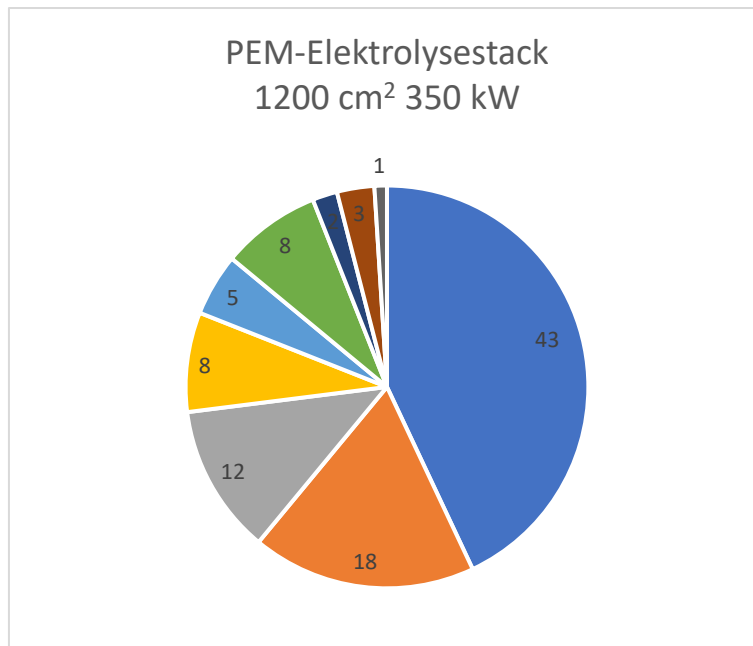


Abbildung 31: Prozentuale Kostenverteilung der PEM-Elektrolysestacks mit einer Leistung von 350 kW und einer Stackfläche von 1200 cm². [SWT17]

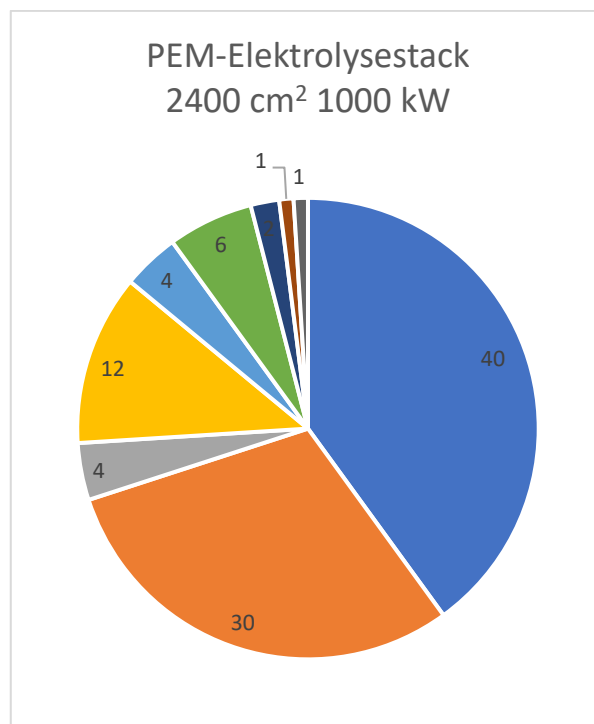


Abbildung 32: Prozentuale Kostenverteilung der PEM-Elektrolysestacks mit einer Leistung von 1000 kW und einer Stackfläche von 2400 cm². [SWT17]

Die gesamten PEM-Stackkosten werden mit etwa 900 bis 1800 $\frac{\text{€}}{\text{kW}}$ angenommen [SWS18; SWT17]. Zusätzliche Kosten für die Peripheriekomponenten, wie die Kühlung, Wärmetauscher sowie Leistungselektronik sind in der Kostenabschätzung nicht enthalten. Jedoch ist davon auszugehen, dass die Summe der Kosten für Peripheriekomponenten den Kosten für den PEM-

Stack gleicht. Der Grund für die Kosten der benötigten Komponenten liegt in den hohen Qualitätsansprüche und den Sicherheitsanforderungen bei der Verwendung für Wasserstoff.

8.2 Betriebskosten

Unter den Betriebskosten werden alle Kosten verstanden, die für die Aufrechterhaltung des (Geschäfts-)Prozesses eines Betriebs erforderlich sind. Zu diesen Kosten gehören unter anderem die Energiekosten (z. B. Strom- und Wasserkosten); Instandhaltungskosten (z. B. Wartungs-, Inspektionskosten); Materialkosten (Roh-, Hilfs-, Betriebsstoffe); Personalkosten (z. B. Löhne, Gehälter); Raumkosten (z. B. Mietkosten von Hallen bzw. Standorten) und Werkzeugkosten. [Rec20]

Die Betriebskosten der unterschiedlichen Wasserstoffherstellungs- und Verdichtungswege, unterscheiden sich voneinander. Aufgrund des nicht benötigten Verdichters für eine Wasserstoffanlage vom Typ 2 entfallen hier die Wartungskosten des Verdichters. Zusätzliche Kosten im Vergleich zu Anlagen vom Typ 1 und Typ 3 entstehen durch die regelmäßigen Prüfungen nach der 2014 von der EU erlassenen neuen Druckgeräterichtlinie 2014/68/EU. Hiernach sind Prüfungen für druckbeaufschlagte Geräte regelmäßig durchzuführen und zu dokumentieren.

Die höchsten Betriebskosten für PEM-Elektrolyseanlage entfallen auf die Energie, welche zur Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff sowie deren Verdichtung benötigt wird. Daher wird der Kostenvergleich der unterschiedlichen hier vorgestellten Produktionsverfahren von Wasserstoff und Sauerstoff auf höherem Druckniveau auf Basis der Energiekosten durchgeführt. Weitere Kosten zum wirtschaftlichen Vergleich werden nicht berücksichtigt, da diese abhängig von externen Einflussfaktoren sind, die in dieser Arbeit nicht definiert wurden und durch unterschiedliche Anwendungsfelder der PEM-Elektrolyse gekennzeichnet sind. Zu den Anwendungsfeldern zählen beispielsweise überschüssige Energie aus dem Versorgungsnetz in Wasserstoff umzuwandeln, PEM-Elektrolyseanlagen an lokale Energieerzeuger zu koppeln oder mit temporärer günstiger Energie Wasserstoff zu produzieren.

8.3 Analyse der Energiekosten

Zum Berechnen der Kosten zur Herstellung von hochverdichtetem Wasserstoff werden die Preise für elektrische Energie in $\frac{\text{ct}}{\text{kWh}}$ angegeben. Tabelle 18 zeigt die durchschnittlichen

elektrischen Energiepreise in Deutschland von 2016 bis 2022 sowie zwei Prognosen für die weltweiten Energiekosten im Jahr 2030, auf die in Kapitel 8.4 genauer eingegangen wird.

Tabelle 18: Preisentwicklung der elektrischen Energie in Deutschland von 2016 bis einschließlich 2022 mit einer Preisentwicklungsprognose I und II für weltweite Regionen [StatB23, 46ff.].

Jahr	elektr. Energiepreis Deutschland [ct/kWh] Privathaushalt einschließlich Steuern	elektr. Energiepreis Deutschland [ct/kWh] Industrie ohne MwSt.
2016	29,73	12,74
2017	30,48	12,96
2018	29,94	12,32
2019	29,83	13,36
2020	30,25	15,22
2021	32,14	15,72
2022	34,23	20,3
Prognose I	6	
Prognose II	1	

Auf dieser Basis werden die Energiekosten zur Herstellung von hochverdichtetem Wasserstoff berechnet. Als Beispiel können für das Jahr 2022 mit einem durchschnittlichen elektrischen Energiepreis für die deutsche Industrie ohne MwSt. von $0,203 \frac{\text{€}}{\text{kWh}}$ die Kosten zur Produktion von 1 kg hochverdichtetem Wasserstoff bei einem angenommenen Verdichter-Wirkungsgrad $\eta = 0,72$ zu $12,41 \frac{\text{€}}{\text{kg}}$ berechnet werden (Tabelle 19). Zum Vergleich müssten Kosten von deutlich unter 3 €/kg H₂ angestrebt werden wollte man mit Heizöl und Erdgas konkurrieren.

Tabelle 19: Vergleich der unterschiedlichen Wege zur Wasserstoff- und Sauerstoffproduktion und -verdichtung auf 101 bar in €/kg bei einem angenommenen elektrischen Energiepreis von 0,203 €/kWh.

Druck [101 bar] 0,203 €/kg	Verdichter: Wirkungsgrad 0,72		Verdichter: Wirkungsgrad 0,39	
	Σ Energiebedarf ohne O2 [kJ/mol]	Σ Energiebedarf [kJ/mol]	Σ Energiebedarf ohne O2 [kJ/mol]	Σ Energiebedarf [kJ/mol]
Weg 1a	7,745	8,14	8,43	9,17
Weg 1b	7,36	7,76	7,36	8,10
Weg 1a (30 bar) Kolbenverdichter	7,63	8,03	7,86	8,6
Weg 1b (30 bar) elektrochemische Verdichtung	7,48	7,88	7,48	8,22
Weg 3a (unbalanced) 101 bar	7,79	8,19	7,79	8,53
Weg 3b (variabel unbalanced) 30 bar	7,79	7,92	7,79	8,04
Weg 2 (balanced) 101 bar	0	8,44	0	8,44

Legt man die Energiekosten für Industrieunternehmen im Jahr 2022 zugrunde, reduzieren sich die Kosten für ein Kilogramm hochverdichteten Wasserstoff auf $7,36 \frac{\text{€}}{\text{kg}}$ und die Kosten für die Produktion sowie Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff auf $9,17 \frac{\text{€}}{\text{kg}}$.

Tabelle 20 gibt einen Überblick über die Herstellungskosten eines Kilos H₂ in Abhängigkeit der Energiekosten und Verdichterwirkungsgrade.

Niedrige Energiekosten sind für eine wettbewerbsfähige Wasserstoffproduktion unerlässlich. Nur wenn die Kilowattstunde weniger als 0,06 € kostet, liegen die Kosten für das Kilogramm H₂ (33,33 kWh) unter 3 €. Zum Vergleich: Die Kosten für einen Liter Dieselmotorkraftstoff mit einem Energieinhalt von ca. 11 kWh betragen heute (2023) einschließlich Steuern etwa 1,65 €. Dieselbe Energie auf Basis von Wasserstoff käme dann auf Kosten ohne Steuern und Abgaben von ca. 1 €. Zusätzlich ist zu erkennen, dass der Wirkungsgrad der Verdichter einen erheblichen Einfluss auf den Energiebedarf und somit auf die Produktionskosten hat. So entscheidet die Effizienz des Verdichters darüber, ob Weg 2 hinsichtlich des Energiebedarfs vorteilhaft ist, die gilt für ($< \eta = 0,55$)

Tabelle 20: Vergleich der unterschiedlichen Wasserstoffproduktions- und -verdichtungswege unter Berücksichtigung eines variablen Energiepreises bei einem Wirkungsgrad von $\eta=0,72$ und $\eta=0,39$. Die Energiekosten zur Erzeugung von Wasserstoff sind in $\frac{\text{€}}{\text{kg}}$ angegeben, der Energiepreis in $\frac{\text{€}}{\text{kWh}}$.

Verdichter Wirkungsgrad 0,72	Energiepreis [€/kWh]				
	0,203	0,2973	0,1274	0,06	0,01
Energiekosten [€/kg]					
Weg 1a	8,14	11,93	5,11	2,41	0,40
Weg 1b	7,76	11,36	4,87	2,29	0,38
Weg 1a (30 bar) Kolbenverdichter	8,03	11,76	5,04	2,37	0,40
Weg 1b (30 bar) elektrochemische Verdichtung	7,88	11,54	4,94	2,33	0,39
Weg 3a (unbalanced) 101 bar	8,19	11,99	5,14	2,42	0,40
Weg 3b (variabel unbalanced) 30 bar	7,92	11,60	4,97	2,34	0,39
Weg 2 (balanced) 101 bar	8,44	12,36	5,29	2,49	0,42

Verdichter Wirkungsgrad 0,39	Energiepreis [€/kWh]				
	Energiekosten [€/kg]	0,203	0,2973	0,12735	0,06
Weg 1a	9,17	13,43	5,75	2,71	0,45
Weg 1b	8,10	11,86	5,08	2,39	0,40
Weg 1a (30 bar) Kolbenverdichter	8,60	12,59	5,39	2,54	0,42
Weg 1b (30 bar) elektrochemische Verdichtung	8,22	12,04	5,16	2,43	0,41
Weg 3a (unbalanced) 101 bar	8,53	12,49	5,35	2,52	0,42
Weg 3b (variabel unbalanced) 30 bar	8,04	11,77	5,04	2,38	0,40
Weg 2 (balanced) 101 bar	8,44	12,36	5,29	2,49	0,42

8.4 Kostenvergleich für die prognostizierte Energieerzeugung der unterschiedlichen Wege

Die Prognosen I und II des Strompreises in Tabelle 18 beziehen sich auf die Kosten der elektrischen Energie aus Photovoltaikanlagen im Jahr 2030. Hierfür wurden unterschiedliche Regionen mit günstigen Bedingungen zur Erzeugung von Energie aus Photovoltaikanlagen ausgewählt. [LCN+21; IEA22; IEA23a, IEA23b]

Tabelle 21: Preis für elektrische Energie aus Photovoltaikanlagen in verschiedenen Regionen.

Photovoltaik-Strompreis [€/kWh]	2020	2030
Australien	0,50 – 0,55	0,15
Afrika	0,31 – 0,93	0,18 – 0,49
China	0,493	0,13
Mexiko	0,96	0,18 – 0,66

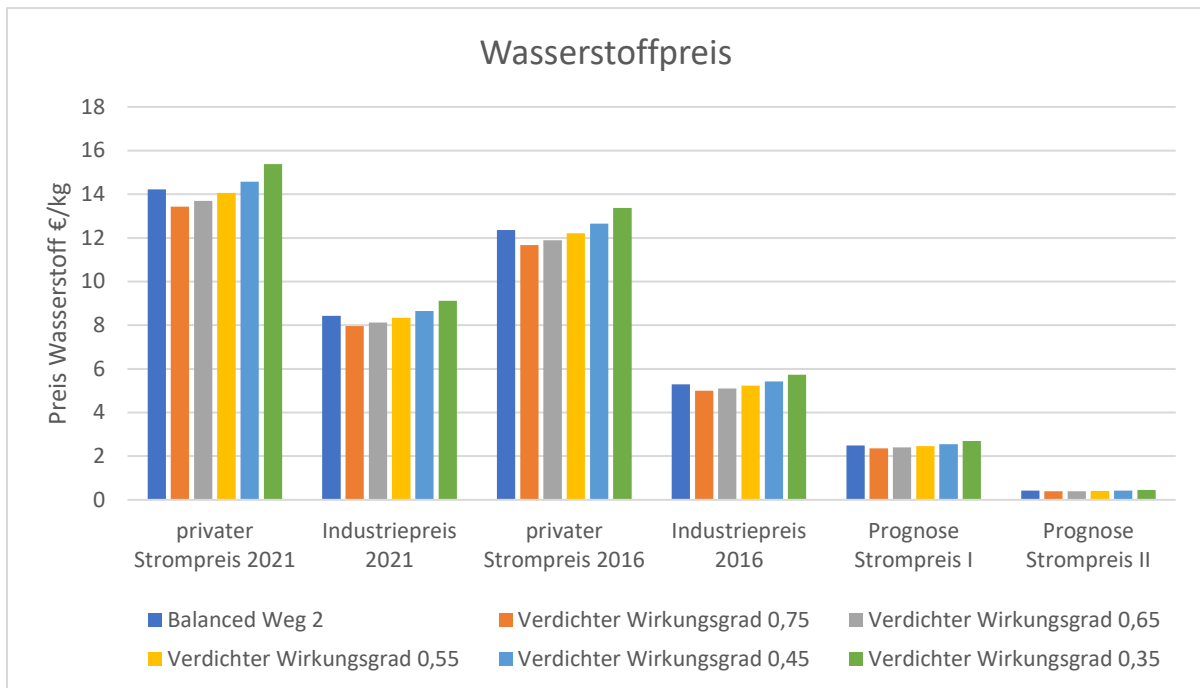


Abbildung 33: Energiebedarfskosten für die Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff bei 101 bar.

Nochmals wird deutlich, dass eine im Vergleich zu den Dieselpreisen wirtschaftliche Produktion von Wasserstoff nur mit sehr geringen Stromkosten möglich ist. Deutschland ist aufgrund der hohen Energiepreise demnach aktuell ungeeignet für eine groß angelegte Wasserstoffproduktion.

8.5 Kostenvergleich der PEM-Elektrolyse mit hydraulischer und mechanischer Verdichtung

Mit den Kosten für elektrische Energie des Jahres 2022 ergeben sich in Abhängigkeit vom gewünschten Druckniveau die in Abbildung 34 dargestellten Preisverläufe. Je höher der Verdichterwirkungsgrad, desto geringer die Herstellungskosten. Angegeben ist der Verlauf des Herstellungspreises von hochverdichtetem Wasserstoff und Sauerstoff von einem Druckniveau ab 1 bar bis 101 bar. Dabei fällt auf, dass die Kosten mit zunehmendem Druckniveau nur moderat ansteigen.

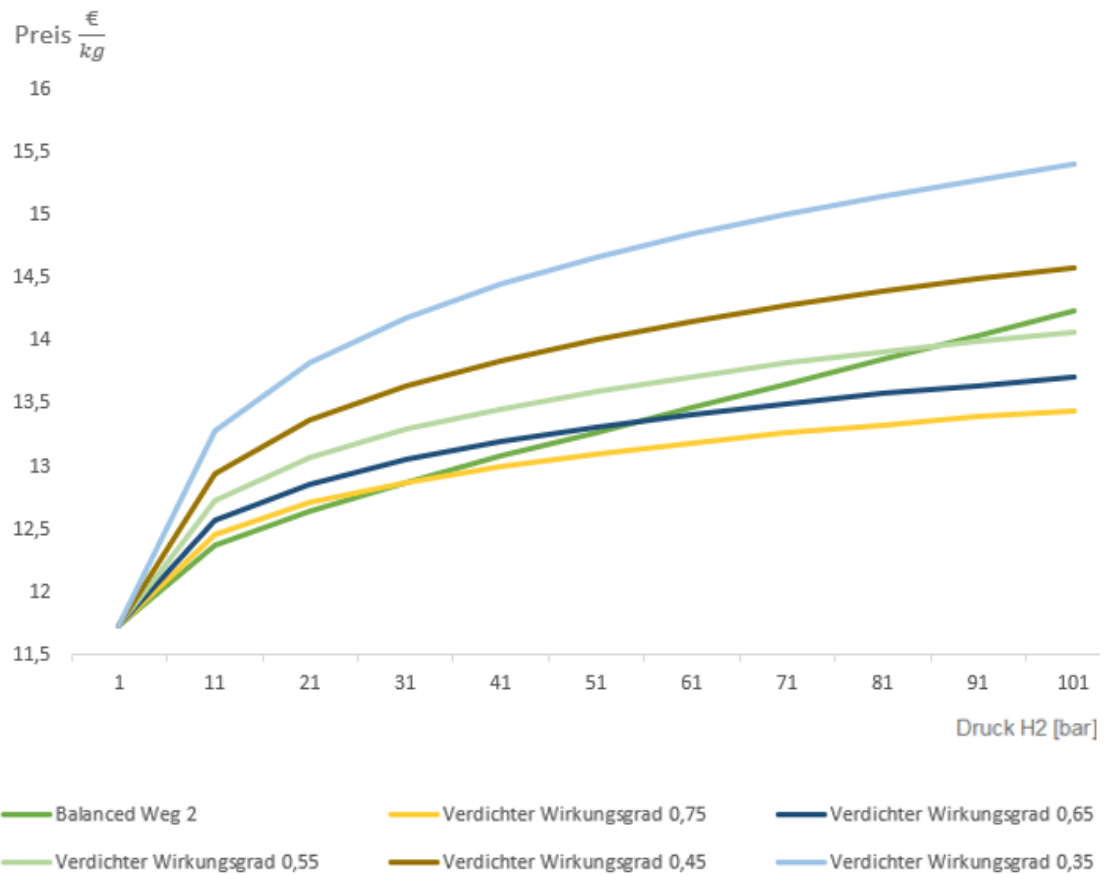


Abbildung 34: Wasserstoff- und Sauerstoffpreisentwicklung €/kg in Abhängigkeit vom Druckniveau mit dem Strompreis von 2022 in Deutschland.

Wie in Abbildung 34 zu sehen, steigt der Preis für hochverdichtetem Wasserstoff und Sauerstoff bei einer Verringerung des Wirkungsgrads eines Verdichters. Der Herstellungspreis inkludiert den Energiebedarf des PEM-Elektrolyseverfahren, der Wasserstoff- und der Sauerstoffverdichtung durch einen Verdichter mit einem Wirkungsgrad von $\eta_{Kompressor} = 0,75$; $\eta_{Kompressor} = 0,65$; $\eta_{Kompressor} = 0,55$; $\eta_{Kompressor} = 0,45$ und $\eta_{Kompressor} = 0,35$. Zum Vergleich wird der Preisverlauf für den Balanced Weg 2 dargestellt.

8.6 Marktbetrachtung für verdichteten Sauerstoff

Jedes Jahr werden weltweit ca. 500 Mio. t Sauerstoff benötigt. Damit zählt Sauerstoff zu den am häufigsten benötigten Industriegasen. [K-IKTS]

Die Herstellungskosten für reinen Sauerstoff sind abhängig vom Herstellungsverfahren.

Je nach Anforderungen an Reinheit, Menge und Wirtschaftlichkeit werden verschiedene Verfahren eingesetzt.

Das Linde-Verfahren nutzt hierzu den Joule-Thompson-Effekt. Ein Kompressor verdichtet die Luft auf einen Druck von ca. 200 bar. Dabei erhöht sich ihre Temperatur um ca. 45°C, also beispielsweise von +20°C auf ca. +65°C. In einem ersten Wärmeübertrager wird die verdichtete, erhitzte Luft dann vorgekühlt und die Temperatur wieder in den Bereich der Umgebungstemperatur zurückgeführt. Dabei wird Wärme aus dem Luftverflüssigungssystem in die Umgebung abgegeben. Die Luft wird zunächst gewaschen und über ein Molekularsieb von Wasserdampf, Staub, Kohlenwasserstoffen, Lachgas und Kohlenstoffdioxid befreit. Anschließend wird die Luft über eine Turbine entspannt, wobei die Temperatur der Luft bis kurz vor den Verflüssigungspunkt absinkt. Danach wird die Luft noch über ein Drosselventil geleitet, wobei sie schließlich den Verflüssigungspunkt (ca. -170°C) erreicht. Die flüssige Luft kann sodann mittels Fraktionierens in ihre Bestandteile zerlegt werden, indem die unterschiedlichen Siedepunkte der einzelnen Luftbestandteile ausgenutzt werden [K-IKTS]. Der Verkaufspreis für Sauerstoff aus diesem Verfahren beläuft sich auf $2 - 4 \frac{\text{€}}{\text{kg}}$.

Weitere Verfahren zur Sauerstoffgewinnung sind die Druckwechseladsorption (PSA) und die Vakuum-Druck-Schaukeladsorption (VPSA). In beiden Fällen wird ein Adsorptionsmittel genutzt, um Sauerstoff aus der Luft zu gewinnen. Bei PSA-Verfahren erfolgt die Trennung durch Druckschwankungen, während VPSA-Verfahren sowohl Druck- als auch Vakuumzyklen nutzen, um Sauerstoff zu isolieren. Diese Methoden sind in kompakten Anlagen weit verbreitet und eignen sich gut für die kontinuierliche Sauerstoffproduktion in mittleren Mengen.

8.6.1 Sauerstoffproduktion durch die PEM-Elektrolyse

Bei Produktion von Wasserstoff durch die PEM-Elektrolyse entsteht zusätzlich Sauerstoff. Dieser wird in vielen PEM-Elektrolyseanwendungen nicht benötigt und wird als Nebenproduktion in die Umwelt abgegeben.

In der Hochdruckelektrolyseanlage, welche nach dem Prinzip Weg 2 funktioniert, entsteht Wasserstoff und Sauerstoff auf demselben Druckniveau. Bei konventionellen mechanisch verpressten Hochdruckelektrolyseanlagen, wie in Weg 1 und Weg 3 entsteht verdichteter Wasserstoff, jedoch wird der Sauerstoff auf Umgebungsdruck produziert. Aufgrund der Tatsache, dass die Elektrolyse in Weg 2 sowohl verdichteten Wasserstoff als auch verdichteten Sauerstoff produziert, ist der Weg 2 unter energetischer Betrachtung der ausschließlichen Wasserstoffproduktion nachteilig im Vergleich zu Weg 1 und Weg 3. Wird jedoch der verdichtete Sauerstoff – wie bereits erwähnt eins der Industriegase mit der weltweit größten Nachfrage – ebenfalls weiterverwendet und dessen Produktions- und Verdichtungskosten einbezogen, ändert sich die Bewertung. Bei einer ganzheitlichen Betrachtung der Wasserelektrolyse, d.h. für den Fall der Sauerstoffnutzung und der Einbeziehung der Sauerstoffproduktionskosten und -verdichtung ändert sich die Bewertung.

Der in Weg 2 entstehende Sauerstoff wird auf einem hohen Druckniveau produziert und hat analog zu anderen Elektrolyseprozessen eine Reinheit von $> 99,5\%$. Sauerstoff ist ein vielseitig einsetzbares Gas, das in verschiedenen Industriezweigen und Anwendungsbereichen eine wesentliche Rolle spielt. Seine chemischen und physikalischen Eigenschaften machen es zu einem unverzichtbaren Element in zahlreichen Prozessen. Industriezweige, in denen Sauerstoff zum Einsatz kommt, sind beispielsweise folgende:

- Metallurgie und -Verarbeitung
- Verbrennungsprozesse mit Sauerstoff
- Medizinischen Anwendungen
- Abwasserbehandlung
- Lebensmittelindustrie und Tierhaltung

Die Verwendung von Sauerstoff als Nebenprodukt in der PEM-Elektrolyse erhöht somit die Effizienz der Anlagen und bietet breitere wirtschaftliche Anwendungsfelder für verschiedene industrielle und kommerzielle Anwendungen.

Zusammenfassung

Auf Grundlage der Analyse der Kostenverteilung eines PEM-Elektrolyseur-Stacks sowie der Betrachtung des Energiepreises wurde ein Kostenvergleich der unterschiedlichen Wege zur Produktion und Verdichtung von Wasserstoff durchgeführt. Die Kostenverteilung der unterschiedlichen Stack-Komponenten lassen erkennen, dass auf die MEA (Membran-Elektronen-Einheit) der größte Anteil der Stack-Kosten entfällt. Der größte Faktor zur Reduzierung der

Investitionskosten eines Stacks ist somit die Senkung der Preise für die MEA. Dies kann durch die Verwendung von günstigeren Materialien und einer automatisierten Serienfertigung zur Produktion der MEA gelingen. Die Forschung und Weiterentwicklung mit dem Ziel einer Reduzierung der Gesamtkosten eines PEM-Elektrolysestacks wäre in diesem Fachbereich am effektivsten.

Aus den Ergebnissen der Simulation, welche in diesem Kapitel durchgeführt wurden, wird ersichtlich, dass die unterschiedlichen Wirkungsgrade der PEM-Elektrolyse sowie der Verdichter signifikant mit den Produktionskosten von hochverdichtetem Wasserstoff zusammenhängen. Bei einem Verdichter-Wirkungsgrad von $\eta_{Kompressor} < 0,55$ ist die Verwendung von Weg 2 aus energetischer und monetärer Perspektive am günstigsten zur Produktion von Wasserstoff auf einem Druckniveau von 101 bar. Ein weiterer Vorteil von Weg 2 ergibt sich dann, wenn neben Wasserstoff auch der gleichzeitig produzierte und verdichtete Sauerstoff weiterverwendet wird, da Sauerstoff ein sehr nachgefragtes Gas ist und aktuell und hoher Energieaufwendung hergestellt wird. Damit ändert sich entsprechend auch die Bewertung der Energiebilanz dieser Elektrolysemethode, was im Folgenden näher untersucht wird.

9 Bewertung der Simulation, Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Im folgenden Kapitel werden die Einflussfaktoren auf Weg 2 und die weiteren Wege zur Produktion von hochverdichtetem Wasserstoff und Sauerstoff beschrieben und eingeordnet. Des Weiteren werden die Ergebnisse des Energiebedarfs und die daraus resultierenden Preise für hochverdichteten Wasserstoff mit den Kosten einer Sauerstoffverdichtung miteinander verglichen. Zusätzlich werden verschiedene Maßnahmen zur Reduzierung des Energiebedarfs einer PEM-Hochdruckelektrolyse erläutert und bewertet.

9.1 Einflussfaktoren auf den Energiebedarf von Weg 2

Die wesentlichen Unterschiede im Energiebedarf ergeben sich durch den Wirkungsgrad des Verdichters in Weg 1 und den Einfluss des absoluten Drucks auf den Prozess der Elektrolyse bei Weg 2 und Weg 3.

Bei günstig angenommenen Wirkungsgraden der Verdichter, beispielsweise $\eta_{Kompressor} = 0,72$ [BHPS13, 578ff.], ist diese Möglichkeit, also die Produktion von Wasserstoff mit nachträglicher Verdichtung, hinsichtlich des Energiebedarfs im Vorteil. Jedoch müssen in diesem Fall die mechanischen Wirkungsgrade genau bestimmt werden. Die Bestimmung des mechanischen Wirkungsgrads $\eta_{mech} = 0,9$ [BHPS13] ist auf Basis von Literaturangaben erfolgt und hängt von der Art bzw. Funktionsweise des jeweiligen Verdichters ab. Es ist davon auszugehen, dass beispielsweise Kolbenverdichter im Vergleich zu Membran- oder Turboverdichtern höhere mechanische Wirkungsgrade aufweisen.

Zu den größten Einflussfaktoren auf den Energiebedarf von Weg 2 und Weg 3 zählen die reversiblen Prozesse sowie die kinetischen und die Faraday-Verluste. Letztere stehen in einer starken Abhängigkeit vom absoluten Druck. Durch den Partialdruck und durch den absoluten Druck beider Gase (Wasserstoff und Sauerstoff) unterscheiden sich Weg 2 und Weg 3 voneinander. In Kapitel 7 ist anhand der Simulationsergebnisse zu erkennen, dass bei Weg 2 und Weg 3 im niederen Druckbereich die Faraday-Verluste weniger Einfluss auf den Energiebedarf haben als bei höheren Drücken. Die kinetischen Verluste bleiben bei steigendem absolutem Druck und Differenzdruck gleich. Im unteren Druckbereich wird der Energiebedarf des Prozesses ausschließlich vom absoluten Druckniveau beider Gase beeinflusst. Zusätzlich steigt im

höheren Druckbereich die Bedeutung des Partialdrucks in Abhängigkeit vom absoluten Druck als bestimmender Einflussfaktor für den Energiebedarf.

Eine Beurteilung, welche Möglichkeit der Wasserstoffherstellung mit Verdichtung am energieeffizientesten ist, kann nur über die Betrachtung aller Faktoren des Gesamtsystems erfolgen. Nach dem hier berechneten Gesamtenergiebedarf hat die PEM-Elektrolyse bei Umgebungsdruck mit anschließender Verdichtung [Weg1] und einem Wirkungsgrad $\eta_{Kompressor} = 0,72$, den geringsten Energiebedarf. Jedoch wird dabei nur der Einfluss des absoluten Drucks berücksichtigt, während weitere Einflussfaktoren, wie beispielsweise die Temperatur, als konstant angenommen werden. Außerdem wird für den Verdichter ein günstiger mechanischer Wirkungsgrad $\eta_{mech} = 0,9$ und ein Polytropenexponent von $n = 1,2$ angenommen. Bei geringeren mechanischen Wirkungsgraden $\eta_{mech} < 0,9$ und adiabater Verdichtung steigt der Energiebedarf der Verdichtung an.

Wie in den vorigen Kapiteln beschrieben, zeichnet sich der Weg 2 (*balanced*) durch die Produktion und Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff bei gleichem Druckniveau von 101 bar aus. Im Gegensatz zu den anderen Wegen beinhaltet die gesamte Energiebilanz von Weg 2 demnach auch die Verdichtungsenergie für Sauerstoff.

Um einen exakten Vergleich zu Weg 2 zu erhalten, wurde der Energiebedarf der Wege 1a/1b und Weg 3a/3b zur Wasserstoffproduktion und -verdichtung auf das Druckniveau von 101 bar betrachtet.

Hierbei wird zunächst in eine Energiebilanz ohne und anschließend mit Sauerstoffverdichtung unterschieden.

9.2 Betrachtung des Energiebedarfs ohne Sauerstoffverdichtung

Bei einem absoluten Druck von 101 bar und mit einem angenommenen Verdichtungswirkungsgrad der Kolbenverdichter von $\eta_{Kompressor} = 0,72$ ist der Energiebedarfsunterschied von Weg 1a um $\Delta E_{atm} = 24,69 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ günstiger als zu Weg 2. Aktuell sind auf dem Markt mechanisch verdichtende PEM-Elektrolyseure erhältlich, die Wasserstoff mit einem Druck von 30 bar erzeugen. Diese hybride Variante der Wasserstoffproduktion mit gleichzeitiger Verdichtung auf 30 bar und anschließender weiterer Verdichtung von Wasserstoff durch einen Kolbenverdichter benötigt $\Delta E_{30 \text{ bar}} = 28,80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und damit weniger Energie als Weg 2, welcher für den Produktions- und Verdichtungsprozess $301,65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ benötigt. Der Energiebedarfsunterschied zwischen Weg 2 und Weg 1 mit einer elektrochemischen Verdichtung, statt einer nachgelagerten Kolbenverdichtung, liegt bei $\Delta E_{atm} = 38,47 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $\Delta E_{30 \text{ bar}} = 34,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und ist damit effizienter als mit einem Kolbenverdichter.

Basierend auf den gemessenen Realdaten des Kolbenverdichters ($\eta_{Kompressor} = 0,38585$) ergibt sich ein Energiebedarfsunterschied zwischen Weg 1a und Weg 2 von $\Delta E_{atm} = 0,14 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Hierbei ist der Wasserstoffausgang der PEM-Elektrolyse atmosphärisch und eine Wasserstoffverdichtung durch einen Kolbenverdichter nachgeschaltet. Der Energiebedarf einer hybriden Variante mit einem Wasserstoffausgang von 30 bar, ist im Vergleich zu Weg 2 um $\Delta E_{30 \text{ bar}} = 20,65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ geringer. Der Energiebedarfsunterschied mit elektrochemischer Verdichtung sowie Weg 3a bleiben im Vergleich zu Weg 2 unverändert.

Aus der Literatur [BHPS13, 577ff.] kann entnommen werden, dass für einen Enddruck von 101 bar mehrere in Reihe geschaltete Kolbenverdichter benötigt werden. [BHPS13] gehen dabei von fünf Verdichter-Einheiten aus. Es ist anzunehmen, dass die Wirkungsgrade der Verdichter-Stufen variieren, sodass eine valide Aussage über den gesamten Verdichter-Wirkungsgrad aufgrund der Datenlage nicht verlässlich getroffen werden kann.

Der gesamte Wirkungsgrad der Verdichtereinheiten von $\eta_{Kompressor} = 0,15$ ist eine Annahme, die auf Literatur, Herstellerangaben und Realdaten beruht. Dabei werden zwei Verdichter-Einheiten mit einem Verdichtungsverhältnis 1:25 bzw. 1:4 und einem Wirkungsgrad von jeweils $\eta_{Kompressor} = 0,39$ angenommen. Bei diesem Verdichter-Wirkungsgrad ist der Energiebedarf

von Weg 1a um bis zu $\Delta E_{atm} = 84,03 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ höher als der Energiebedarf für Weg 2 und insgesamt höher als bei allen anderen Wegen mit Ausnahme von Weg 1b.

9.3 Betrachtung des Energiebedarfs einschließlich Sauerstoffverdichtung

Um eine Vergleichbarkeit der gesamten Energiebilanz zwischen Weg 2 und den anderen Wegen zu gewährleisten, werden die Energiebedarfe der Wasserstoffproduktion durch eine PEM-Elektrolyse sowie der Wasserstoff- und der Sauerstoffverdichtung durch einen Kolbenverdichter betrachtet.

Aufgrund der Annahme von unterschiedlichen Wirkungsgraden des Kolbenverdichters für Wasserstoff und Sauerstoff ist die Energiebilanz der definierten Wege in einem höheren Maße von diesen Wirkungsgraden abhängig.

In [BHPS13] wird ein Wirkungsgrad von $\eta_{Kompressor} = 0,72$ für eine Verdichtung von atmosphärischem Wasserstoff auf 101 bar angenommen. Mit diesem angenommenen Wirkungsgrad ist der Energiebedarf für alle definierten Wege mit einem Kolbenverdichter energetisch um mindestens 2,97 % günstiger.

Wird der gemessene Kolbenverdichter-Wirkungsgrad aus Kapitel 5 von $\eta_{Kompressor} = 0,39$ angenommen, ist der gesamte Energiebedarf für verdichteten Wasserstoff und Sauerstoff auf ein Druckniveau von 101 bar im Vergleich zu Weg 2 energieintensiver. Ausgenommen ist Weg 1b mit elektrochemischer Verdichtung, der im Vergleich zu Weg 2 $\Delta E_{atm} = 12,0401 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ weniger Energie benötigt. Der Weg 1b mit einem Wasserstoffausgangsdruck von 30 bar hat einen um $\Delta E_{30 \text{ bar}} = 7,6644 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ geringeren Energiebedarf.

Bei einem angenommenen Wirkungsgrad des Kolbenverdichters von $\eta_{Kompressor} = 0,15$ sind alle Produktions- und Verdichtungswege, mit Ausnahme von Weg 3b, im Vergleich zu Weg 2 energieintensiver.

Tabelle 22 gibt die Differenz des Energiebedarfs von den unterschiedlichen Wegen zu Weg 2 an. Dabei wurde zwischen den Gesamtwirkungsgraden der Verdichter aus der Literatur und den gemessenen Wirkungsgraden unterschieden. Außerdem wurde die Differenz zwischen Gesamtenergiebedarf mit und ohne O₂-Verdichtung dargestellt. Es ist anhand des Vorzeichens zu erkennen, dass Weg 2 bei einem angenommen Kolbenverdichter-Wirkungsgrad von $\eta_{Kompressor} = 0,39$ weniger Energie benötigt.

Tabelle 22: Vergleich des Energiebedarfs der unterschiedlichen Wasserstoff- und Sauerstoffproduktions- und -verdichtungswege mit Weg 2. Hierzu wurde der Energiebedarf von Weg 2 von dem Energiebedarf der anderen Wege subtrahiert.

Druck [101 bar]	Verdichter: Wirkungsgrad 0,72		Verdichter: Wirkungsgrad 0,39	
	Σ Energiebedarf ohne O ₂ [kJ/mol]	Σ Energiebedarf [kJ/mol]	Σ Energiebedarf ohne O ₂ [kJ/mol]	Σ Energiebedarf [kJ/mol]
Δ Weg 1a zu Weg 2	24,69	10,52	0,14	-26,29
Δ Weg 1b zu Weg 2	38,47	24,31	38,47	12,04
Δ Weg 1a [30 bar] Kolbenverdichter zu Weg 2	28,81	14,64	20,63	-5,80
Δ Weg 1b [30 bar] elektrochemische Verdichtung zu Weg 2	34,10	19,93	34,10	7,66
Δ Weg 3a (unbalanced) [101 bar] zu Weg 2	23,13	8,97	23,13	-3,30
Δ Weg 3b (variabel unbalanced) [30 bar] Kolbenverdichtung zu Weg 2	28,81	24,09	23,13	20,01

9.4 Möglichkeiten zur Verringerung des Energiebedarfs von Weg 2

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten, den Energiebedarf im gesamten Elektrolyse- und Verdichtungsprozesses von Weg 2 zu verringern. Vor allem gilt es, die kinetischen Verluste und die Faraday-Verluste bei höherem absolutem Druck zu reduzieren.

Eine Möglichkeit, die kinetischen Verluste zu senken, liegt in der Reduzierung des Ohm'schen Widerstands. Zum einen kann die allgemeine Leitfähigkeit der Membran erhöht und zum anderen die Dicke der Membran variiert werden. Dazu wäre ein anderes Membranmaterial erforderlich, um die Stabilität der Membran bei einer Reduzierung der Dicke bei gleichbleibender Permeabilität zu gewährleisten.

Um die Faraday-Verluste bei steigendem absolutem Druck zu verringern, gibt es die Möglichkeit, die Dicke der Membran zu vergrößern. Dadurch wird die Permeabilität der Membran verringert, was zur Reduktion der Faraday-Verluste führt. Diese Möglichkeiten der Verminderung der Faraday-Verluste stehen im Widerspruch zu den Möglichkeiten der Reduzierung der kinetischen Verluste, sodass im Falle einer Veränderung der Dicke der Membran ein Optimum dieser gegenläufigen Effekte gefunden oder eine leistungsstärkere Membran entwickelt werden muss.

9.4.1 Temperatur

Bei Erhöhung der Temperatur sinkt der gesamte Energiebedarf. Der Grund hierfür ist der Einfluss der Temperatur auf die Energiebedarfsrechnung mittels der Nernst-Gleichung. Eine Erhöhung der Temperatur T hat eine unmittelbare Reduzierung der reversiblen Zersetzungsspannung zur Folge. Die Abhängigkeit der Temperatur T von der Enthalpieänderung dH ist anhand der hier nochmals aufgeführten Gleichung (2.09) zu erkennen:

$$dH = dG + TdS \quad (9.01)$$

Daraus folgt, dass die Elektrolyse möglichst bei höheren Temperaturen durchgeführt werden sollte, sodass der Energiebedarf für die Elektrolyse abnimmt bzw. die Effizienz des Elektrolyseprozesses steigt. Die energetischen Einsparungen durch eine höhere Effizienz der PEM-Elektrolyse aufgrund von den höheren Temperaturen, sind größer als die aufgewendete Energie zur Temperaturerhöhung. Das angenommene Temperaturniveau für eine PEM-Elektrolyse im Dauerbetrieb liegt zwischen $80^{\circ}\text{C} - 85^{\circ}\text{C}$. Man kann davon ausgehen, dass in diesem Temperaturbereich die Degradation der Zellen und die Effizienz des Elektrolyseprozesses in Bezug auf Leistung der Zelle bei minimalem Energieeinsatz und Betriebsdauer im Optimum ist. [SCF+13]

9.4.2 Stromdichte

Charakteristisch für die Stromdichte ist ein Optimum, welches sich bei einem konstanten Druckniveau einstellt. Das Optimum der Stromdichte ist für jedes Druckniveau unterschiedlich. Abbildung 35 zeigt die Änderung der Stromdichte bei gleichbleibendem Druckniveau (30 bar) für unterschiedliche Membrandicken.

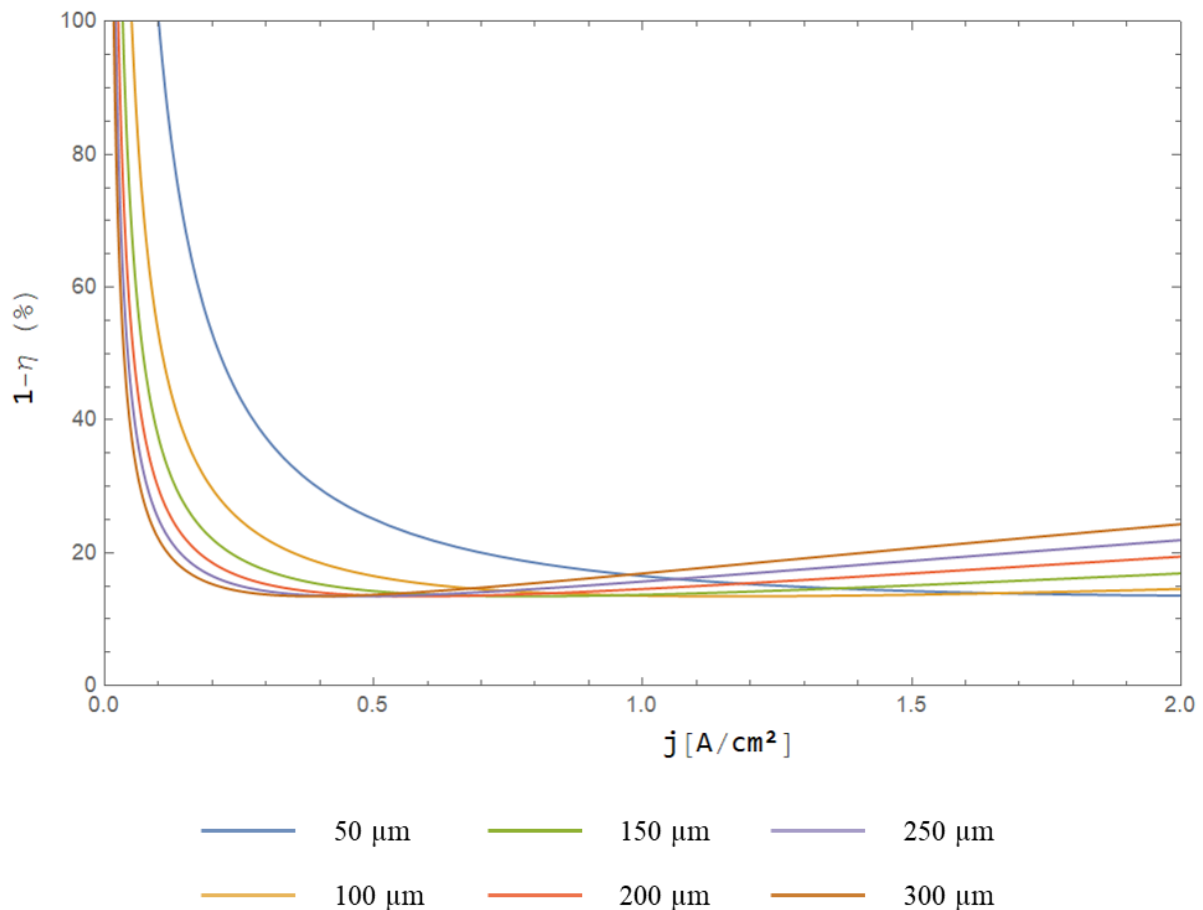


Abbildung 35: Variieren der Stromdichte für unterschiedliche Membrandicken.

Beispielsweise liegt die optimale Stromdichte bei einer Membrandicke von 100 μm zwischen $0,8 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ und $1,2 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$, wie in Abbildung 35 zu erkennen ist. Die Faraday-Verluste zeigen ab einer Stromdichte von $> 1,2 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ keine deutliche Abnahme mehr. Jedoch wirkt eine Stromdichte $> 1,2 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ sehr stark auf die kinetischen Verluste, sodass sich die entgegenwirkenden Effekte in Bezug auf Effizienz der Membran aufheben. Ab einer Stromdichte $< 0,8 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ steigen die Faraday-Verluste stark an.

9.4.3 Veränderung der Stromdichte bei steigendem absolutem Druck

Im Weiteren wurden der absolute Druck erhöht sowie die Stromdichten analog angepasst. Dabei zeigte sich deutlich eine Verschiebung des Optimums der Stromdichte. Jedoch ist bei einer Simulation über den gesamten Druckbereich bis 101 bar zu beachten, dass die angenommenen Werte und Parameter, wie beispielsweise der Diffusionskoeffizient, nur für Druckbereiche < 101 bar experimentell ermittelt wurden. Eine dynamische Veränderung der ermittelten Werte

mit steigendem absolutem Druck ist nicht auszuschließen und die Ergebnisse sind entsprechend unter Vorbehalt zu betrachten.

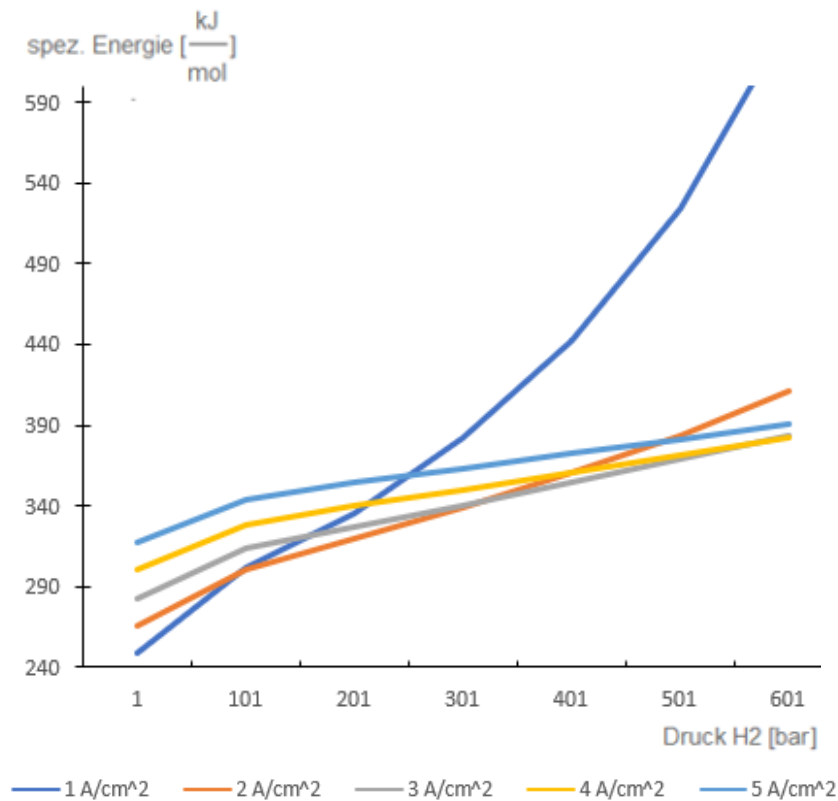


Abbildung 36: Faraday-Verluste bei variiert Stromdichte bei steigendem absolutem Druck für balanced Weg 2.

Die Faraday-Verluste bei einer Stromdichte von $1 \frac{A}{cm^2}$ steigen bei absolutem Druck ab 100 bar deutlich an. Im Vergleich haben Stromdichten ab $2 \frac{A}{cm^2}$ eine deutlich geringere Energienachfrage $[\frac{kJ}{mol}]$. Am deutlichsten können die Faraday-Verluste bei 100 bar mit einer Stromdichte von $5 \frac{A}{cm^2}$ gesenkt werden.

Es ist aber zu beachten, dass höhere Stromdichten steigende kinetische Verluste verursachen:

$$U_{\Omega} = jR_{area} \tag{9.02}$$

Resümierend kann festgestellt werden, dass steigende Stromdichten in Kombination mit steigendem absolutem Druck die Faraday-Verluste begrenzen können. Der Einfluss der Stromdichte bei steigendem absolutem Druck auf die zunehmenden Faraday-Verluste ist mit der Produktionsrate von Wasserstoff zu erklären:

$$\Gamma_{H_2} = \frac{j}{2F} \frac{mol}{s \ cm^2} \tag{9.03}$$

Je höher die Stromdichte, desto mehr Wasserstoff kann produziert werden, sodass ein größerer Wasserstoff-Ionen-Transport von der Anode auf die Kathode stattfindet. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass sich die Dichte und das Sättigungsverhalten des Wasserstoffs bei hohem Druck verändern. Das bedeutet, dass bei hohem absolutem Druck mehr Wasser in Wasserstoff gelöst werden kann, sodass mehr Wasserstoff auf der Kathodenseite produziert wird.

Die Kurvenverläufe sind bei dem *balanced* Weg 2 analog, jedoch mit unterschiedlichen Ausgangswerten.

9.4.4 Verändern der Membrandicke

Eine Veränderung der Membrandicke kann die Effizienz erhöhen, die Faraday-Verluste verringern und hat gleichzeitig einen Einfluss auf den Ohm'schen Widerstand. Eine dickere Membran hat den Vorteil, dass das Crossover bei steigendem absolutem Druck weniger Einfluss im Vergleich zu einer dünneren Membran hat. Dickere Membranen sind aufgrund ihrer stabilen Struktur besonders geeignet, einen hohen Absolutdruck wie auch große Differenzdrücke auszuhalten (Abbildung 37).

Jedoch bewirkt eine dickere Membran zugleich einen höheren Ohm'schen Widerstand und dadurch steigende kinetische Verluste.

Hier gilt es, ein Optimum der Membrandicke (d) im Verhältnis zu der Leitfähigkeit der Membran (σ) zu ermitteln, sodass die Faraday-Verluste möglichst gering und der Ohm'sche Widerstand nicht zu groß wird.

$$R_{\text{area}} = \frac{d}{\sigma} \quad (9.04)$$

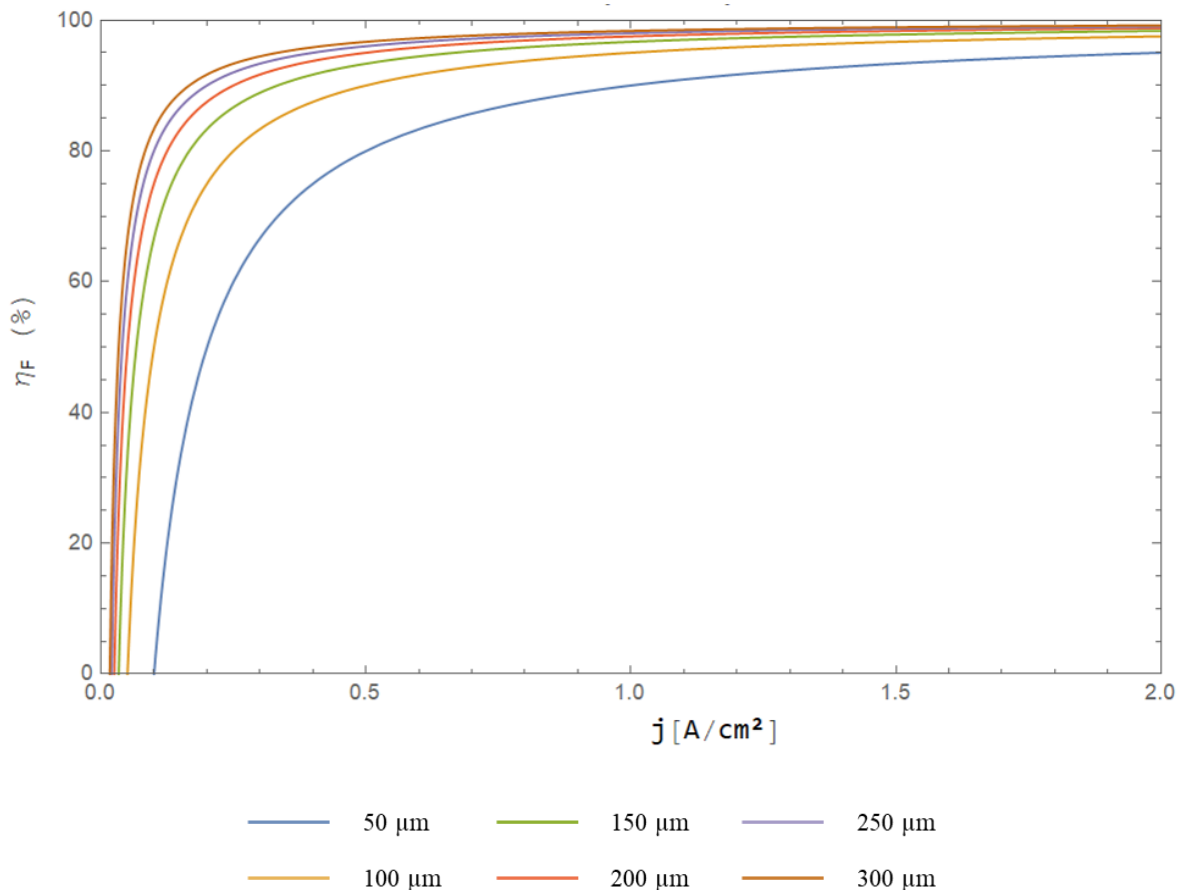


Abbildung 37: Faraday-Effektivität bei unterschiedlichen Membrandicken und variierter Stromdichte [30 bar; 80°C].

9.4.5 Variabler Druck bei Anode und Kathode

Durch die steigenden Faraday-Verluste bei steigendem absolutem Druck ergeben sich für Weg 1 im Vergleich zu Weg 2 und Weg 3 energetische Vorteile. Es besteht jedoch die Möglichkeit, die Nachteile der Wege 2 und 3 zu verringern,

Die Kombination von Weg 2 und Weg 3 reduziert die Faraday-Verluste bei höherem Druck. Wie bereits beschrieben, werden die Faraday-Verluste durch zwei Faktoren bestimmt. Zum einen wird der Rekombinationsprozess durch das Konzentrationsgefälle angetrieben. Zum anderen wird der Prozess der Rekombination durch den Partialdruck und den Differenzdruck verstärkt. Je höher der Partialdruck und der Differenzdruck beim *unbalanced* Weg 3 sind, desto größer werden die Faraday-Verluste. Durch eine Kombination von *balanced* Weg 2 mit *unbalanced* Weg 3 kann der Rekombinationsprozess in seinem Anstieg und seiner Abhängigkeit vom steigenden Absolutdruck verringert werden. Bei steigendem absoluten Druckniveau wird die Elektrolyse im *unbalanced* Weg 3 durchgeführt. Dabei produziert die Kathodenseite unter Druck Wasserstoff und die Anodenseite Sauerstoff auf Umgebungsdruckniveau. Sobald der

Differenzdruck zu einer Verstärkung des Rekombinationsprozesses und der Faraday-Verluste führt, wird die Druckdifferenz zwischen Anode und Kathode konstant gehalten. Die ermittelte Druckdifferenz liegt in dieser Arbeit bei 30 bar, jedoch ist der Wert bei jedem PEM-Hochdruckelektrolyseurdesign unterschiedlich und sollte neu ermittelt werden. Wie in Abbildung 38 dargestellt, wird der absolute Druck der Anodenseite variabel nachgeführt und steigt parallel mit der Kathodenseite an. Der Effekt des partialdruckgetriebenen Gas-Crossover von Sauerstoff ist im Vergleich zu Weg 2 aufgrund des konstanten Druckunterschiedes zwischen Anode und Kathode geringer.

Diese Form der Betriebsweise von Elektrolyseprozessen ermöglicht es, Wasserstoff und Sauerstoff auf hohem Druckniveau bei weniger stark steigendem Energiebedarf zu produzieren.

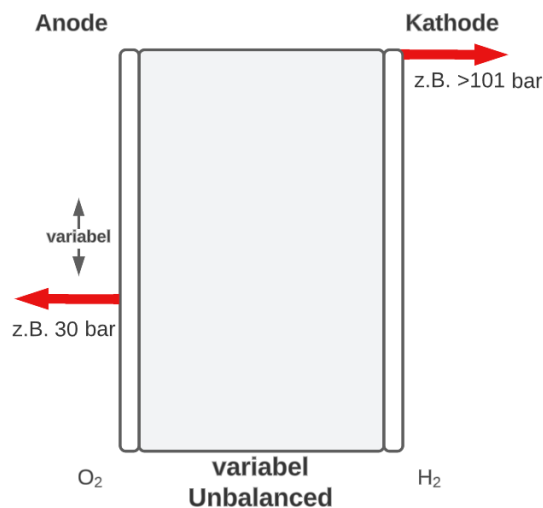


Abbildung 38: Schematische Darstellung des variablen *unbalanced* Weg 3. Der Ausgangsdruck auf der Anodenseite ist variabel und verringert ein Differenzdruck getriebenes Gas-Crossover.

9.5 Bewertung der betrachteten Wege zur Wasserstoffproduktion

Für die Gesamtbewertung der unterschiedlichen Wege zur Wasserstoffproduktion und Verdichtung werden die Energiebedarfe der Elektrolyse und der Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff betrachtet.

Aktuell auf dem Markt verfügbare PEM-Elektrolyseure können Wasserstoff auf einem Druckniveau von 30 bar produzieren [SGG11, 30ff.]. Aus diesem Grund wird nachfolgend der Energiebedarf für Kolben- und elektrochemische Verdichter zur Verdichtung von Wasserstoff auf ein Druckniveau von 30 bar angegeben.

Der Wirkungsgrad der Verdichtung ist hierbei entscheidend. In Tabelle 23 werden zwei Wirkungsgradeniveaus betrachtet. Der Wirkungsgrad $\eta_{Kompressor} = 0,72$ wird aus der Literatur von [BHPS13, 577ff.] entnommen. Der Verdichterwirkungsgrad $\eta_{Kompressor} = 0,39$ basiert auf den realen Messdaten aus Kapitel 5.

Tabelle 23: Energiebedarf mit und ohne verdichteten Sauerstoff in kJ/mol der unterschiedlichen Wege bei 101 bar mit verschiedenen Verdichter-Wirkungsgraden.

Druck [101 bar]	Verdichter: Wirkungsgrad 0,72		Verdichter: Wirkungsgrad 0,39	
	Σ Energiebedarf ohne O2 [kJ/mol]	Σ Energiebedarf [kJ/mol]	Σ Energiebedarf ohne O2 [kJ/mol]	Σ Energiebedarf [kJ/mol]
Weg 1a	276,96	291,13	301,51	327,94
Weg 1b	263,18	277,34	263,18	289,61
Weg 1a [30 bar] Kolbenverdichter	272,84	287,01	281,01	307,45
Weg 1b [30 bar] elektrochemische Verdichtung	267,55	281,72	267,55	293,99
Weg 3a (unbalanced) [101 bar]	278,52	292,68	278,52	304,95
Weg 3b (variabel unbalanced) [30 bar]	278,52	283,23	278,52	287,32
Weg 2 (balanced) [101 bar]		301,65		301,65

In der Betrachtung des Energiebedarfs der unterschiedlichen Wege zur Produktion und Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff ist zu erkennen, dass Weg 1b mit einer nachgelagerten elektrochemischen Verdichtung den geringsten Energiebedarf hat und somit weniger Energie benötigt als Weg 2. Die deutliche Abhängigkeit des gesamten Energiebedarfs bei Weg 1a und Weg 3 vom Wirkungsgrad des Verdichters ist evident.

Unter Einbeziehung der Kosten für Energie können die Produktionskosten für hochverdichteten Wasserstoff und Sauerstoff ermittelt werden. In Abbildung 39 sind die Herstellkosten der unterschiedlichen Wege für Drücke bis 100 bar abgebildet. Es ist zu erkennen, dass Weg 2 (rote Linie) bei einem Druckniveau von < 44 bar günstiger ist als der konventionelle Weg 1 mit nachgeschalteter Kolbenverdichtung. Jedoch sind die Herstellungskosten bei Weg 3a mit einer nachgelagerten Kolbenverdichtung für Sauerstoff ab > 44 bar günstiger als Weg 2. Eine PEM-Elektrolyse mit atmosphärischem Ausgang für Wasserstoff und Sauerstoff ist im Vergleich zu Weg 2 und Weg 3a ab einem Druckniveau von > 90 bar am günstigsten. Der angenommene Wirkungsgrad für die Verdichter beträgt in dieser Abbildung $\eta_{Kompressor} = 0,72$.

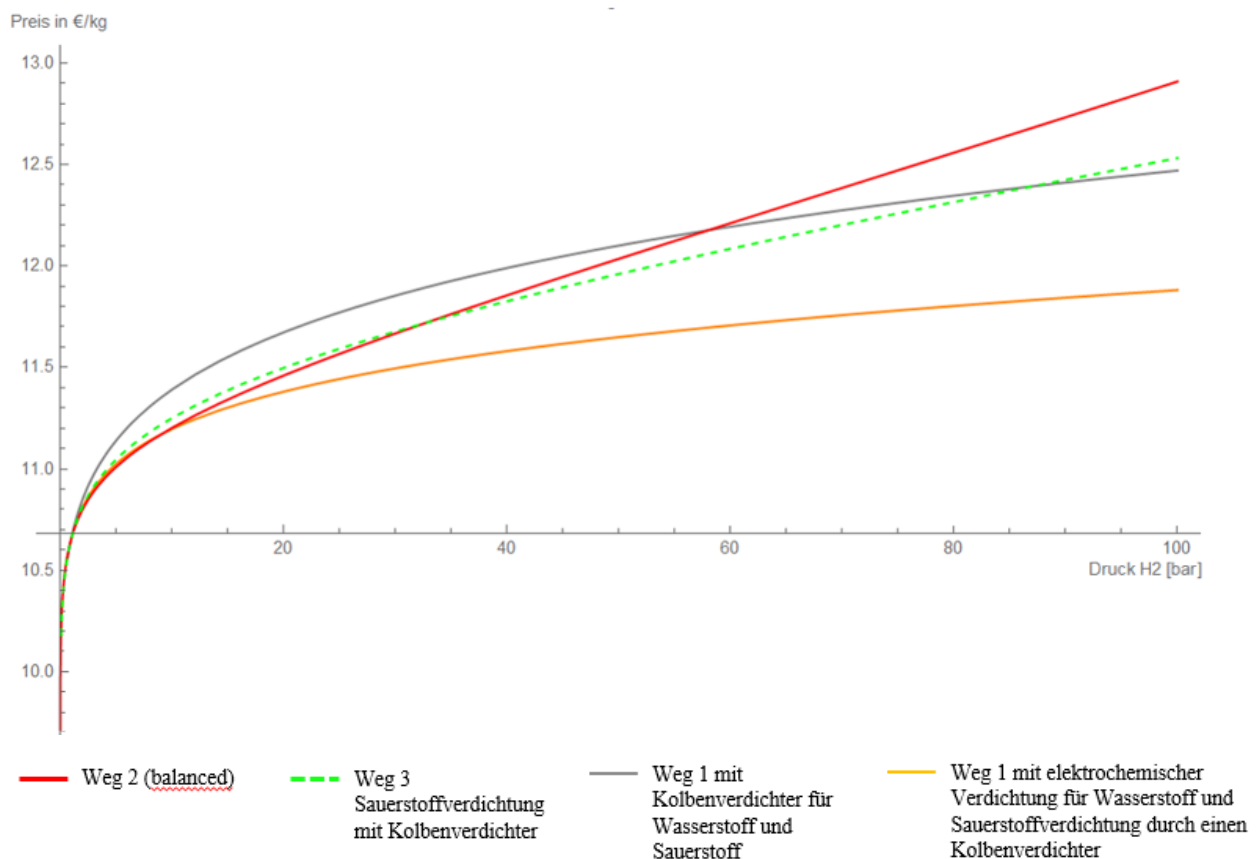


Abbildung 39: Vergleich der Produktionskosten von verdichtetem Wasserstoff und Sauerstoff von Weg 2 mit Weg 3a und Weg 1 (nachgelagerte Kolbenverdichtung bzw. elektrochemische Verdichtung).

Zusammenfassung

Es wurde der Energiebedarf von Weg 2 mit weiteren PEM-Elektrolyse- und Verdichtungsprozessen für Wasserstoff und Sauerstoff verglichen. Das Ziel ist eine energetische Einordnung der hydraulischen PEM-Hochdruckelektrolyse von Weg 2. Aufgrund der Ergebnisse aus diesem Kapitel kann festgestellt werden, dass Weg 2 aus energetischer Sicht günstiger ist als die

weiteren Wege, wenn der hochverdichtete Sauerstoff im energetischen Vergleich mitberücksichtigt wird.

Die Verwendung von dickeren Membranen verringern die Crossover-Verluste innerhalb des PEM-Stacks, jedoch werden die Ohm'schen Verluste größer. Es gilt, eine optimale Auswahl der Membrandicke zu ermitteln, sodass die Crossover-Verluste möglichst gering sind und der Ohm'sche Widerstand aufgrund der Membrandicke nicht zu groß werden.

Eine Erhöhung der Stromdichte bei einem steigenden absoluten Druck begrenzt die Crossover-Verluste aufgrund der Zunahme der Produktionsrate von Wasserstoff. Jedoch verursacht eine steigende Stromdichte höhere kinetische Verluste und fördert eine Degradation der jeweiligen Zelle.

Steigende Temperaturen reduzieren den Energiebedarf des PEM-Elektrolyseprozesses deutlich, jedoch wirken sich die hohen Temperaturen negativ auf die Lebensdauer des PEM-Elektrolysestack aus.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Erzeugung und Verdichtung von Wasserstoff mittels Elektrolyse untersucht. Dies kann in Kombination unterschiedlicher Methoden und Verfahren erfolgen. Die Energiebedarfe dieser unterschiedlichen Prozesse wurden ermittelt und anschließend miteinander verglichen.

Zunächst wurde ein Überblick zum aktuellen Stand der Technik von Elektrolyseurprozessen gegeben. Dabei wurde besonders das neuartige hydraulische Verdichtungskonzept von Elektrolyse-Stacks beleuchtet. Die Berechnungsgrundlagen sowie die thermodynamischen Prozesse der Elektrolyse wurden detailliert dargestellt. Soweit dies möglich war, wurden hierzu Daten von Herstellern und aus der Literatur sowie Messungen an einem realen Verdichter mit in die Betrachtungen einbezogen. Mit dem Ziel eines energetischen Vergleichs zwischen den unterschiedlichen Wasserstoffproduktions- und Verdichtungsverfahren wurde aufbauend auf diesen Daten und Berechnungsgrundlagen ein Simulationsmodell entwickelt, das alle wesentlichen Prozesse innerhalb einer Elektrolyseanlage abbildet. Das Simulationsmodell wurde auf Basis von MATHEMATICA erstellt. Der ermittelte Energiebedarf ermöglicht es erstmals, einen Vergleich unterschiedlicher Kombinationen von Produktionsprozessen von Wasserstoff und Sauerstoff durchzuführen. Aufgrund der zusätzlichen energetischen Betrachtung der parallelen Sauerstoffherzeugung hebt sich die vorliegende Arbeit von existierenden Veröffentlichungen ab. Das verwendete Simulationsmodell erlaubt es zudem in einfacher Weise weitere Produktions- und Verdichtungsprozesse hinzuzufügen. Variable Faktoren wie das Druckniveau von Wasserstoff und Sauerstoff, Temperatur, Membrandicke und Stromdichte können einfach angepasst werden. Zudem lassen sich verschiedene mechanische Komponenten, wie etwa verschiedene Verdichtungsprinzipien, integrieren.

Dies ermöglichte es, einen theoretischen Herstellungspreis von verdichtetem Wasserstoff und Sauerstoff auf Basis von Energiepreisdaten der unterschiedlichen Herstellungs- und Verdichtungswege zu ermitteln. Ebenso wurde in der Arbeit ein vertieftes Verständnis der unterschiedlichen Verdichtungswege, der auftretenden Effekte und des Elektrolyseprozesses erlangt.

Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit sind:

1. Der Energiebedarf der unterschiedlichen Wege wurde mit Berücksichtigung der Verluste über das variierte Druckniveau ermittelt. Der Energiebedarf der Wasserstoff- und Sauerstoffproduktion und -verdichtung wurde für Enddrücke bis 101 bar berechnet.

Die Hochdruckelektrolyse mit hydraulischer Verdichtung und einem identischen Ausgangsdruck von Sauerstoff und Wasserstoff ist aus energetischer Perspektive im unteren Druckbereich < 44 bar am günstigen. Wenn der angenommene Wirkungsgrad des Verdichters von $\eta_{Kompressor} = 0,72$ auf $\eta_{Kompressor} = 0,39$ verändert wird, ist der Weg mit einem gleichen Ausgangsdruck von Wasserstoff und Sauerstoff energetisch bis < 75 bar günstiger.

Bei einer energetischen Betrachtung ohne die Berücksichtigung von Sauerstoff ist dieser Herstellungsweg zur Produktion und Verdichtung von Wasserstoff ungünstig.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass zwei wesentliche Faktoren die gesamten Energiebedarfsrechnung beeinflussen. Zum einen ist es der Wirkungsgrad der unterschiedlichen Verdichter. Dieser hängt von der Einsatzdauer, Größe des Verdichters und der Funktionsweise des Verdichters ab. Zudem ist die maximale Druckerhöhung entscheidend für den Energiebedarf der Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Eine weitere Betrachtung galt der Verdichtung von Sauerstoff. Aufgrund der Funktionsweise der hydraulischen PEM-Hochdruckelektrolyseanlage produziert und verdichtet der Herstellungsweg mit beidseitigem gleichen Ausgangsdruck Wasserstoff und Sauerstoff kontinuierlich. Andere Herstellungswege können die Verdichtung von Sauerstoff ausschalten, sodass der Ausgangsdruck von Sauerstoff dem atmosphärischen Druckniveau entspricht oder das Ausgangsdruckniveau von Sauerstoff reduziert ist. Ohne die zusätzliche Verdichtung von Sauerstoff wird der gesamte Energiebedarf zur Produktion und Verdichtung von Wasserstoff im Vergleich zur hydraulischen PEM-Hochdruckelektrolyseanlage mit gleichem Ausgangsniveau gesenkt.

2. Die hydraulische PEM-Hochdruckelektrolyseanlage mit gleichem Ausgangsniveau ist unter bestimmten Umständen energetisch günstiger als andere Wege zur Produktion und Verdichtung von Wasserstoff und Sauerstoff. Dies ist dann der Fall, wenn zur energetischen Betrachtung der verdichtete Sauerstoff in die Gesamt-Energiebilanz einfließt und die Verdichtungswirkungsgrade des Kolbenverdichters mit $\eta < 0,55$ angenommen werden. Der Anwendungsfall der hydraulischen PEM-Hochdruckelektrolyseanlage ist eine Nutzung von verdichtetem Wasserstoff und Sauerstoff, bei einem Druckniveau zwischen dem atmosphärischen Druck und < 75 bar. Eine weitere Bedingung für den Anwendungsfall ist ein dynamischer Betriebspunkt. Das bedeutet, dass der Druck des Wasserstoff- und Sauerstoffausgangs variabel veränderbar ist. Eine dauerhafte Bereitstellung auf einem Druckniveau > 75 bar von Wasserstoff und Sauerstoff wird kostengünstiger mittels Herstellungswegen mit nachgeschalteter Kolbenverdichtung

durchgeführt. Bei einer nachgelagerten elektrochemischen Verdichtung wachsen kostenintensive Effekte analog zur hydraulischen PEM-Hochdruckelektrolyseanlage mit gleichem Ausgangsniveau bei Drücken > 75 bar an, sodass andere Verdichter-Typen effizienter sind.

3. Die Ermittlung der Herstellungskosten von verdichtetem Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt auf Basis des gesamten Energiebedarfs der unterschiedlichen Herstellprozesse. Aufgrund der Abhängigkeit der Betriebskosten vom in Deutschland vergleichsweise hohen Energiepreis sind die Herstellkosten bei dem Herstellungsverfahren am günstigsten, bei dem der Energiebedarf am geringsten ist. Variable Energiepreise haben auf alle Herstellungsverfahren für verdichteten Wasserstoff und Sauerstoff den gleichen Effekt.
4. Aus den Ergebnissen der Simulation wird der Einfluss des absoluten Drucks auf die Faraday-Verluste deutlich. Eine Erhöhung des absoluten Drucks hat steigende Faraday-Verluste zur Folge, welche den Energiebedarf der PEM-Hochdruckelektrolyse ansteigen lassen. Eine Maßnahme, um die Faraday-Verluste bei steigendem absolutem Druck zu verringern, ist die Verwendung von Membranen mit einer Dicke $> 180 \mu\text{m}$. Eine Erhöhung der Stromdichte bei steigendem absolutem Druck reduziert die Faraday-Verluste und verringert den Energiebedarf. Die kinetischen Verluste bleiben bei einem unveränderten Stack-Design konstant, sodass diese bei steigendem absolutem Druck, keinen Einfluss auf den Energiebedarf der PEM-Hochdruckelektrolyse haben.

Der Partialdrücke von Wasserstoff und Sauerstoff haben einen wesentlichen Einfluss auf den Gas-Crossover und den damit verbundenen steigenden Energiebedarf der Hochdruckelektrolyse. Bei steigendem Ausgangsdruck steigt der Effekt des partialen Gas-Crossovers und damit der Energiebedarf.

Um detailliertere Aussagen der gesamten Kosten für verdichteten Wasserstoff und Sauerstoff treffen zu können, ist eine vertiefte Kostenaufstellung der gesamten Kosten einer PEM-(Hochdruck)-Elektrolyseanlage sowie der Verdichter durchzuführen. Hierzu sollte eine komplette Betrachtung der Peripherie einer solchen Anlage betrachtet werden, insbesondere auch die Herstellung des benötigten hochreinen Wassers. Auch Investitionskosten und Betriebskosten müssten in den Wasserstoff- und Sauerstoffpreis $\frac{\text{€}}{\text{kg}}$ inkludiert werden, sodass eine wirtschaftliche Beurteilung einer gesamten PEM-Hochdruckelektrolyseanlage mit der Funktionalität der hydraulischen PEM-Hochdruckelektrolyseanlage mit gleichem Ausgangsniveau im Vergleich zu anderen Herstellungswegen durchgeführt werden kann. Zudem wäre eine wirtschaftliche Betrachtung der aktuellen Herstellungskosten von Sauerstoff nötig, um eine wirtschaftliche

Vergleichbarkeit des Status quo und der Verwendung von hydraulischen PEM-Hochdruckelektrolyseanlage mit gleichem Ausgangsniveau zu schaffen. Zur Reduzierung der Verlusteffekte durch den steigenden absoluten Druck wäre eine intensivere Betrachtung zu den Änderungen der relevanten Parameter, wie Membrandicke oder Stromdichte, aufschlussreich. Die Möglichkeit, diese Verluste durch Anpassungen der Parameter zu reduzieren und somit die Effizienz der PEM-Hochdruckelektrolyseanlagen zu erhöhen, sollte zukünftig nicht unterschätzt werden.

Forschungen in der Erweiterung der Simulation auf einen Druckbereich von > 101 bar sollten durchgeführt werden, sodass ein weiterführender Vergleich der unterschiedlichen Wege durchgeführt werden kann. Aufgrund der jetzigen Ergebnisse ist anzunehmen, dass die PEM-Hochdruckelektrolyse mit hydraulischer Verdichtung bei einem Druckniveau > 101 bar energetisch günstiger ist als die konventionellen Wege. Jedoch gilt es, diese Annahme mit praktischen Messungen zu beweisen.

Die weiteren Entwicklungen und Forschungen sollten sich auf die Reduzierung der Gesamtkosten eines PEM-Elektrolysestacks konzentrieren. Hierzu sollte der Einsatz von günstigeren Materialien erforscht werden, sowie die Leistungsfähigkeit des Stacks erhöht werden. Dies kann über ein neues Stack-Design oder verbesserte Membranen erfolgen. Zusätzlich kann die Erforschung einer Serienproduktion und automatisierten Fertigung von den unterschiedlichen verbauten Zellkomponenten zu einer Reduzierung der Gesamtkosten eines Stacks führen. Weiterführende Forschungsarbeiten sollten sich der Effizienzsteigerung von PEM-Hochdruckelektrolyseanlagen befassen. Besonders der Einfluss der Stromdichte und der Membrandicke auf den Gas-Crossover und die daraus resultierende Effizienzsteigerung des PEM-Hochdruckelektrolyseprozesses sollten intensiv erforscht werden.

11 Literaturverzeichnis

- [AKJT23] Afshari, E.; Khodabakhsh, S.; Jahantigh, N.; Toghyani, S.: Performance assessment of gas crossover phenomenon and water transport mechanism in high pressure PEM electrolyzer. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 2021, 46(19), 11029–40. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.180.
- [BW09] Ball, M.; Wietschel, M.: The Future of Hydrogen – Opportunities and Challenges. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 2009, 34(2), 615–27. Verfügbar unter: https://www.researchgate.net/publication/223232506_The_Future_of_Hydrogen-Opportunities_and_Challenges.
- [BHPS13] 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: *Electrochimica Acta* 2013, 110(2), 570–80. doi: 10.1016/j.electacta.2013.05.102.
- [BV92] Bernardi, D. M.; Verbrugge, M. W.: A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell. In: *Journal of The Electrochemical Society* 1992, 139(9), 2477–91. doi: 10.1149/1.2221251.
- [BKL+16] Bessarabov, D.; Kruger, A.; Luopa, S. M.; Park, J.; Molnar, A. A.; Lewinski, K. A.: Gas Crossover Mitigation in PEM Water Electrolysis: Hydrogen Cross-over Benchmark Study of 3M’s Ir-NSTF Based Electrolysis Catalyst-Coated Membranes. In: *ECS Transactions* 2016, 75(14), 1165–73. doi: 10.1149/07514.1165ecst.
- [BKS+14] Bouwman, P. J.; Konink, J.; Semerel, D.; Raymakers, L.; Koeman, M.; Kout, W. et al.: Electrochemical Hydrogen Compression. In: *ECS Trans.* 2014, 64(3), 1009–18. doi: 10.1149/06403.1009ecst.
- [BSB+17] Broerman, E.; Shade, N.; Brun, K.; Bennett, J.; Poerner, N.; Strickland, D.; Helffrich, J.; Coogan, S.; Rimpel, A.; Bueno, P.: *Hydrogen Compression Application of the Linear Motor Reciprocating Compressor (LMRC)*. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, Southwest Research Institute, Annual Progress Report FY 2017.
- [BMWK24] Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz: *Die Nationale Wasserstoffstrategie*, 2024. Verfügbar unter: <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Wasserstoff/Dossiers/wasserstoffstrategie.html> [Stand: 06.04.2024].
- [BMUV22] Bundesumweltministerium: *Wasserstoff und Klimaschutz*, 2022. Verfügbar unter: <https://www.bmuv.de/themen/klimaschutz-anpassung/klimaschutz/wasserstoff-und-klimaschutz> [Stand: 15.01.2022].
- [BGN+14] Burggraf, F.; Gago, A.; Noack, C.; Kolb, S.; Friedrich, A.; Kallo, J.: *PEM-Elektrolyse – Stand der Technik am DLR*. Stuttgart, 2014.
- [CFMS13] Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D.: A comprehensive review on PEM water electrolysis. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38(12), 4901–34. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151.

- [EPS12] Edenhofer, O.; Pichs Madruga, R.; Sokona, Y.: *Renewable energy sources and climate change mitigation: Special report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. New York: Cambridge University Press, 2012.
- [ESSW09] Eifler, W.; Schlücker, E.; Spicher, U.; Will, G.: *Küttner Kolbenmaschinen*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2009. Verfügbar unter: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-9302-4>.
- [Far1846] Faraday, M.: I. Experimental researches in electricity. – Nineteenth series. In: *Phil. Trans. R. Soc.* 1846, 136, 1–20. doi: 10.1098/rstl.1846.0001.
- [FfE22] FfE München: *Elektrolyse – Die Schlüsseltechnologie für Power-to-X*, 2021. Verfügbar unter: <https://www.ffe.de/veroeffentlichungen/elektrolyse-die-schlüsseltechnologie-fuer-power-to-x/> [Stand: 16.01.2022].
- [Hei17] Heintz, A.: *Thermodynamik der Mischungen*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017.
- [Hua08] Huang, P.: Humidity Standard of Compressed Hydrogen for Fuel Cell Technology. In: *ECS Trans.* 2008, 12(1), 479–84. doi: 10.1149/1.2921574.
- [IEA22] International Energy Agency: *Africa Energy Outlook 2022*, Paris, 2022.
- [IEA23a] International Energy Agency: *Global Hydrogen Review 2023*, Paris, 2023.
- [IEA23b] International Energy Agency: *World Energy Outlook 2023*, Paris, 2023.
- [JDB+17] Jacobson, M. Z.; Delucchi, M. A.; Bauer, Z. A. F.; Goodman, S. C.; Chapman, W. E.; Cameron, M. A. et al.: 100% Clean and Renewable Wind, Water, and Sunlight All-Sector Energy Roadmaps for 139 Countries of the World. In: *Joule* 2017, 1(1), 108–21. doi: 10.1016/j.joule.2017.07.005.
- [HMM+07] Hermosillalara, G.; Momen, G.; Marty, P.; Leneindre, B.; Hassouni, K.: Hydrogen storage by adsorption on activated carbon: Investigation of the thermal effects during the charging process. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 2007, 32(10-11), 1542–53. doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.10.048.
- [Kas88] Kast, W.: *Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1989
- [KK12] Klaas, K.; Kirchner, O.: *Cryo-Compressed Hydrogen Storage*. BMW Group, 2012.
- [Kop99] Kopitzke, R. W.: Conductivity and Water Uptake of Aromatic-Based Proton Exchange Mem-brane Electrolytes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 1999, (147), 1677–81.
- [K-IKTS] Kriegel, R.: *Dezentrale Sauerstoffproduktion*. Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS (Hg.). Verfügbar unter: https://www.ikts.fraunhofer.de/content/dam/ikts/downloads/environmental_and_process_engineering/high-temp_separation_catalysis/IKTS_Flyer_Dezentrale_Sauerstoffproduktion_www.pdf [Stand: 27.03.2020].

- [KAA+22] Kurita, S.; Arai, S.; Akanuma, A.; Fukai, Y.; Miura, H.; *Hydrogen compressor system*, 2022. Verfügbar unter: <https://patents.google.com/patent/US8151834B2/en> [Stand: 12.02.2022].
- [LBL80] LeRoy, R. L.; Bowen, C. T.; LeRoy, D. J.: The Thermodynamics of Aqueous Water Electrolysis. In: *Journal of The Electrochemical Society*, 1980, 127(9), 1954–62.
- [LP13] Lipp, L.; Patel, P.: *Electrochemical Hydrogen Compressor*. DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, Annual Progress Report FY 2013. Verfügbar unter: http://large.stanford.edu/courses/2014/ph240/nagaraj2/docs/doe-go-102013-4260/delivery/docs/iii_6_lipp_2013.pdf.
- [LKL+12] Lototsky, M.; Klochko, Y.; Linkov, V.; Lawrie, P.; Pollet, B. G.: Thermally Driven Metal Hydride Hydrogen Compressor for Medium-Scale Applications. In: *Energy Procedia* 2012, 29, 347–56. doi: 10.1016/j.egypro.2012.09.041.
- [LCN+21] Lu, X.; Chen, S.; Nielsen, C. P.; Zhang, C.; Li, J.; Xu, H. et al.: Combined solar power and storage as cost-competitive and grid-compatible supply for China's future carbon-neutral electricity system. In: *Proc Natl Acad Sci* 2021; 118(42). doi: 10.1073/pnas.2103471118.
- [May14] Mayer, M.: *From prototype to serial production. Manufacturing hydrogen fueling stations*, A3PS Conference 2014, The Linde Group, Wien.
- [Ner1889] Nernst, W.: *Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen*. Leipzig: Wilhelm Engelmann, 1889.
- [NC1800] Nicholson, W.; Carlisle, A.: *Experiments and Observations on Voltaic: Carlisle, Nicholson and the discovery of electrolysis*, 1800. Verfügbar unter: <https://carnotcycle.wordpress.com/2017/02/01/carlisle-nicholson-and-the-discovery-of-electrolysis/>.
- [NBS+15] Noak, C.; Burggraf, F.; Schwan, S. H.; Lettenmeier, P.; Kolb, S.; Belz, S. et al.: *Studie über die Planung einer Demonstrationsanlage zur Wasserstoff-Kraftstoffgewinnung durch Elektrolyse mit Zwischenspeicherung in Salzkavernen unter Druck*. DLR; Ludwig-Bölkow-Systemtechnik; Fraunhofer ISE; KBB Underground Technologies, 2015.
- [Onp20] Onpulsion – Das Fachportal für Entscheider im Mittelstand: *Investitionskosten*, 2020. Verfügbar unter: <https://www.onpulsion.de/lexikon/investitionskosten/> [Stand: 01.05.2020].
- [Per93] Peres da Silva, E.: Industrial prototype of a hydrogen compressor based on metallic hydride technology. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 1993. Verfügbar unter: https://www.academia.edu/58433521/Industrial_prototype_of_a_hydrogen_compressor_based_on_metallic_hydride_technology.
- [Pin24] Pintér, G.: The development of global power-to-methane potentials between 2000 and 2020: A comparative overview of international projects. In: *Applied Energy* 2024, 353, 122094. Verfügbar unter: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261923014587>.

- [RRS12] Rabis, A.; Rodriguez, P.; Schmidt, T. J.: Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges. In: *ACS Catal.* 2012, 2(5), 864–90. doi: 10.1021/cs3000864.
- [Rec20] Rechnungswesen verstehen: *Betriebskosten*, 2020. Verfügbar unter: <https://www.rechnungswesen-verstehen.de/lexikon/betriebskosten.php> [Stand: 01.05.2020].
- [RTD+20] Rhandi, M.; Trégaro, M.; Druart, F.; Deseure, J.; Chatenet, M.: Electrochemical hydrogen compression and purification versus competing technologies: Part I. Pros and cons. In: *Chinese Journal of Catalysis* 2020, 41(5), 756–69. doi: 10.1016/S1872-2067(19)63404-2.
- [Sak85] Sakai, T. et al.: Gas Permeation Properties of Solid Polymer Electrolyte (SPE) Membranes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 1985, 132(6), 1328–32.
- [SCF+13] Schalenbach, M.; Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D.: Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38(35), 14921–33. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.013.
- [Sch16] Schalenbach, M.: Corrigendum to “Pressurized PEM water electrolysis: Efficiency and gas crossover” [*International Journal of Hydrogen Energy* 2013, 38(35), 14921–33]. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 2016, 41(1), 729–732.
- [Sch20] Schmidt, T.: *Wasserstofftechnik: Grundlagen, Systeme, Anwendung, Wirtschaft*. München: Hanser, 2020.
- [SMCF19] Sdanghi, G.; Maranzana, G.; Celzard, A.; Fierro, V.: Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2019, 102(1), 150–70. doi: 10.1016/j.rser.2018.11.028.
- [SBM+14] Sheng, W.; Bivens, A. P.; Myint, M.; Zhuang, Z.; Forest, R. V.; Fang, Q. et al.: Non-precious metal electrocatalysts with high activity for hydrogen oxidation reaction in alkaline electrolytes. In: *Energy Environ. Sci.* 2014, 7(5), 1719–24. doi: 10.1039/C3EE43899F.
- [Sla02] Slade, S.: Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 2002, 149, 1556–64.
- [SGG11] Smolinka, T.; Günther, M.; Garche, J.: *Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien: Kurzfassung des Abschlussberichts*. Fraunhofer-Institut ISE, 2011.
- [SWT17] Smolinka, T.; Wiebe, N.; Thomassen, M.: *Cost Break Down and Cost Reduction Strategies for PEM Water Electrolysis Systems*. Luzern, 2017.
- [SWS18] Smolinka, T.; Wiebe, N.; Sterchele, P.: *Studie IndWEDe. Industrialisierung der Wasserelektrolyse in Deutschland: Chancen und Herausforderungen für*

nachhaltigen Wasserstoff für Verkehr, Strom und Wärme. Berlin, 2018. Verfügbar unter: now-gmbh.de.

- [Sta20] Stan, C.: *Thermodynamik für Maschinen- und Fahrzeugbau*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2020.
- [StatB23] Statistisches Bundesamt (Destatis): *Preise. Daten zur Energiepreisentwicklung – Lange Reihe von Januar 2005 bis Januar 2023*, 2023.
- [SOF+02] Ströbel, R.; Oszcipok, M.; Fasil, M.; Rohland, B.; Jörissen, L.; Garche, J.: The compression of hydrogen in an electrochemical cell based on a PE fuel cell design. In: *Journal of Power Sources* 2002, 105, 208–15.
- [SSNC19] Sun, X.; Simonsen, S. C.; Norby, T.; Chatzitakis, A.: Composite Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells and Electrolysers: A Critical Review. In: *Membranes* 2019, 9(7). doi: 10.3390/membranes9070083.
- [Tja17] Tjarks, G.: *PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen*. Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH (Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt, Band 366), 2017.
- [TBH17] Trinke, P.; Bensmann, B.; Hanke-Rauschenbach, R.: Current density effect on hydrogen permeation in PEM water electrolyzers. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 2017, 42(21), 14355–66. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.231.
- [Tri18] Trinke, P.: Hydrogen Crossover in PEM and Alkaline Water Electrolysis: Mechanisms, Direct Comparison and Mitigation Strategies. In: *Journal of The Electrochemical Society* 2018, 165, F502-F513.
- [TÜV22] TÜV Süd: *Speicherung von Wasserstoff*, 2022. Verfügbar unter: <https://www.tuvsud.com/de-de/indust-re/wasserstoff-brennstoffzellen-info/wasserstoff/speicherung-von-wasserstoff> [Stand: 17.03.2022].
- [TFPV03] Tzimas, E.; Filiou, C.; Peteves Stathis, D.; Veyret, J.-B.: *Hydrogen storage: State-of-the-art and future perspective*. Luxembourg: Europäische Kommission, 2003. Verfügbar unter: <http://bookshop.europa.eu/en/hydrogen-storage-pbLDNA20995/>.
- [VL09] Van de Ven, J. D.; Li, P. Y.: Liquid piston gas compression. In: *Applied Energy* 2009, 86(10), 2183–2191. Verfügbar unter: <https://sci-hub.yncjkj.com/10.1016/j.apenergy.2008.12.001> [Stand: 25.04.2024].
- [van1888] van't Hoff, J.: The Function of Osmotic Pressure in the Analogy between Solutions and Gases. In: *Journal of Science* 1888, August.
- [vBS18] von Böckh, P.; Stripf, M.: *Thermische Energiesysteme*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2018.
- [WSOJ07] Weinert, J.; Shaojun, L.; Ogden, J.; Jianxin, M.: Hydrogen refueling station costs in Shanghai. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 2007, 32(16), 4089–100. doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.05.010.

- [WEI22] Westfälisches Energieinstitut der Westfälischen Hochschule: *Wasserstoffenergiesysteme*, 2022. Verfügbar unter: <https://www.w-hs.de/wei/arbeitsgruppenseiten/wasserstoffenergiesysteme/> [Stand: 28.12.2022].
- [WRJ+20] Wirkert, F. J.; Roth, J.; Jagalski, S.; Neuhaus, P.; Rost, U.; Brodmann, M.: A modular design approach for PEM electrolyser systems with homogeneous operation conditions and highly efficient heat management. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 2020, 45 (2), 1226–1235. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.185.
- [YM19] Yamada, E.; Mashiba, T.: Development of Technical Regulations for Fuel Cell Motorcycles in Japan – Hydrogen Safety. In: *World Electric Vehicle Journal* 2019, 10(3), 48. Verfügbar unter: https://www.researchgate.net/publication/334364742_Development_of_Technical_Regulations_for_Fuel_Cell_Motorcycles_in_Japan-Hydrogen_Safety.
- [Zie84] Ziegler, C. A.: Pumpen und Verdichter. In: K. Illies (Hg.), *Handbuch der Schiffsbetriebstechnik*, Springer Fachmedien 1984, 789–828.
- [ZteDy] Klug, K. H.: Skriptum zur Vorlesung technischer Thermodynamik, *Westfälische Hochschule, Masterstudiengang Energiesystemtechnik*, Wintersemester 2014/2015, 1-255.
- [ZwmcD] Wietschel, M., Doetsch, Ch.: Energietechnologien 2050 - Schwerpunkte für Forschung und Entwicklung, *ISI-Schriftenreihe Innovationspotenziale*, Fraunhofer Verl. Stuttgart, 2010, ISBN 9783839601020, <http://publica.fraunhofer.de/dokumente/N-118535.html>, 309-1062